

Magnetska svojstva heterometalnog (Cu^{II} i Cr^{III}) kompleksnog spoja

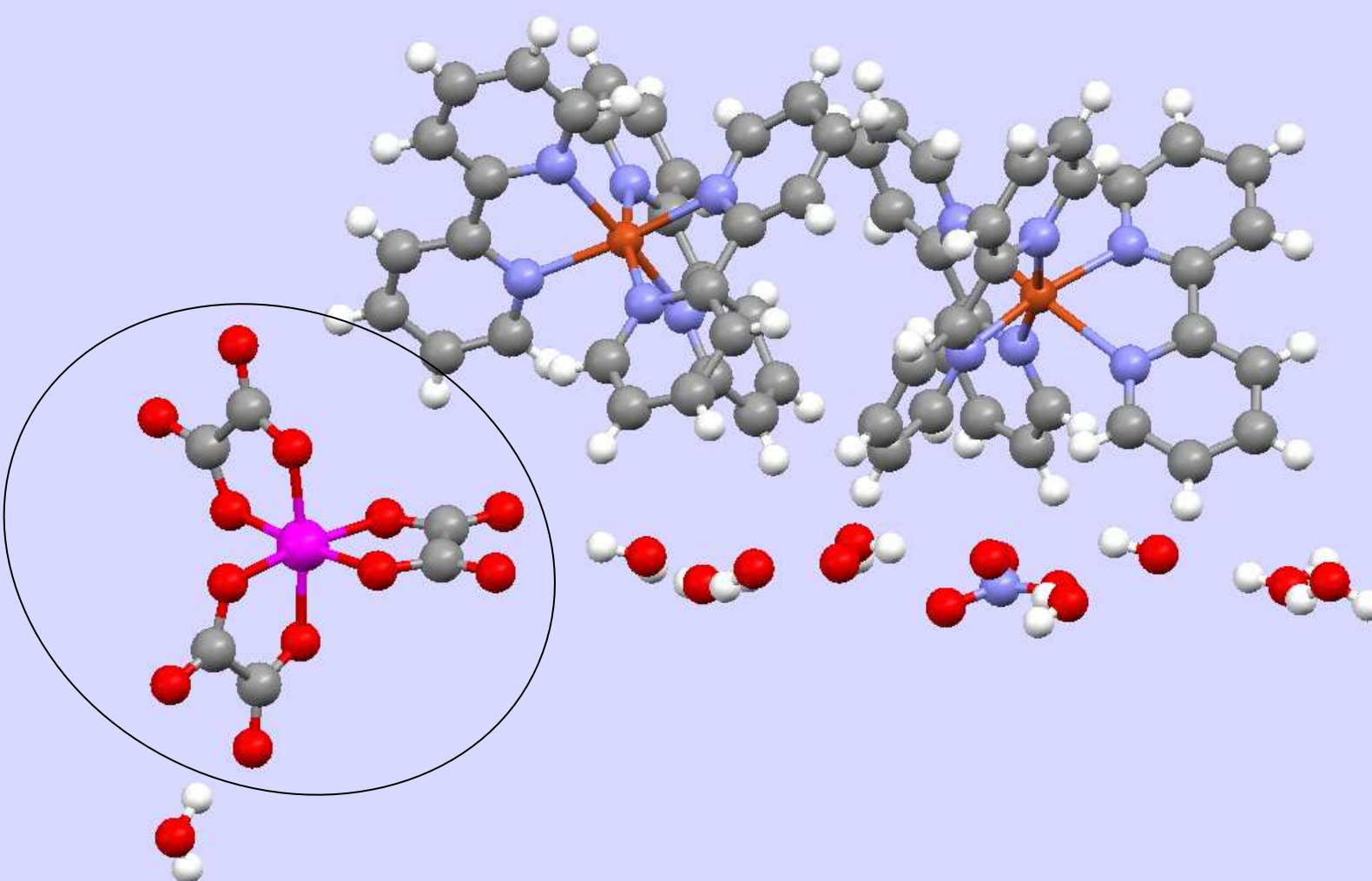
Nikolina Novosel, Damir Pajić, Krešo Zadro

Fizički odsjek PMF-a, Zagreb

Heteropolinuklearni kompleksni spojevi

- ⇒ Sadrže ione prijelaznih metala, koji su obično premošteni dijamagnetskim ligandima
- ⇒ Magnetska svojstva određena su međudjelovanjem izmjene između paramagnetskih iona te anizotropnim i antisimetričnim međudjelovanjima (npr. cijepanje energijskih razina u odsustvu polja)

Kompleksni spoj [Cu(bpy)₃]₂[Cr(C₂O₄)₃]NO₃·9H₂O

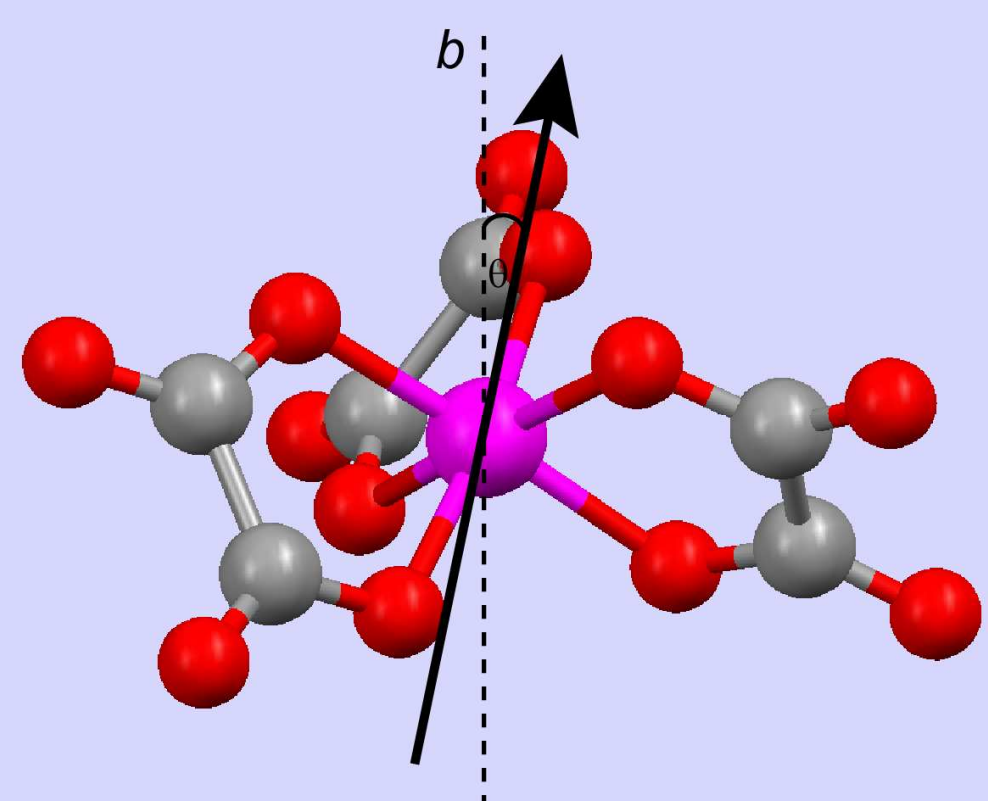


⇒ Monokristal kompleksnog spoja sintetizirala je Marijana Jurić sa Zavoda za kemiju materijala Instituta Ruđer Bošković

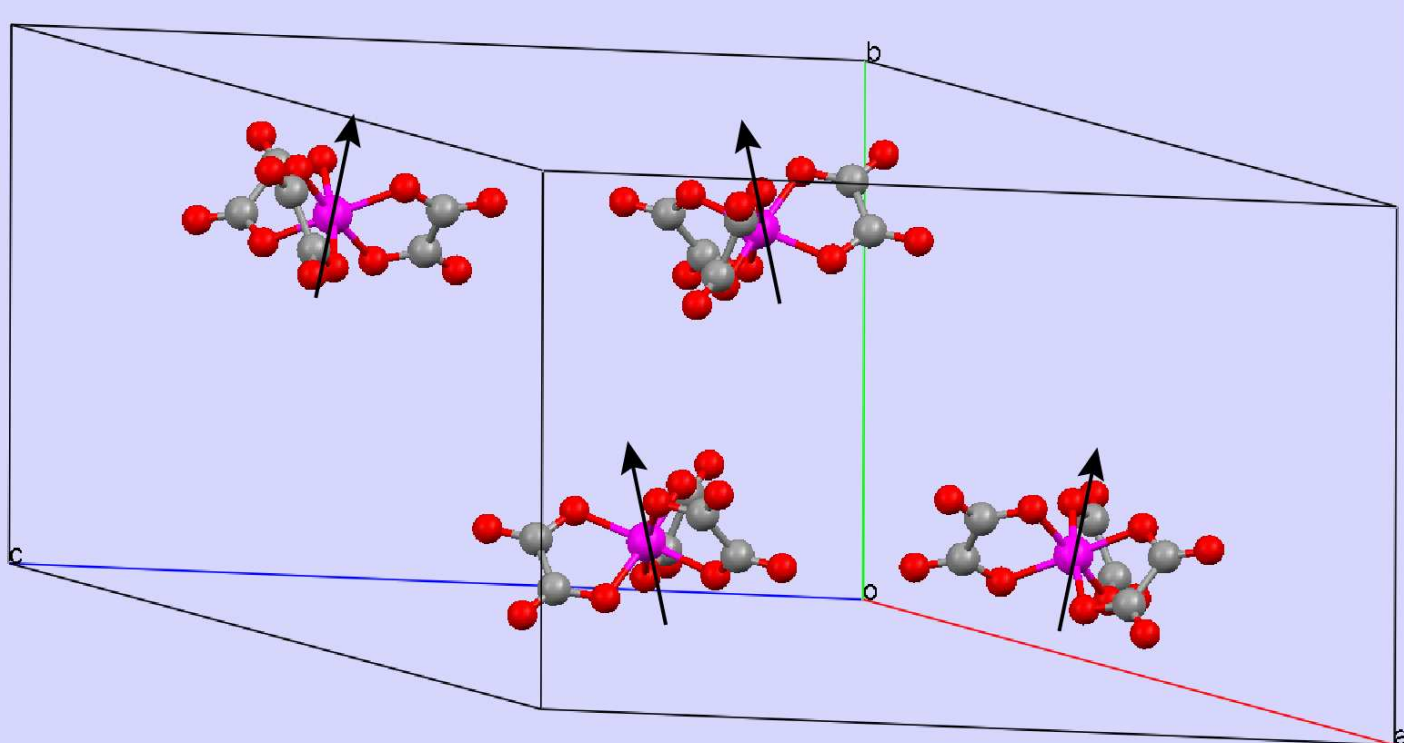
- ⇒ Paramagnetski ioni (dva Cu^{II} iona i Cr^{III} ion) nisu međusobno premošteni ligandima te je međudjelovanje izmjene zanemarivo
- ⇒ Cr^{III} ion nalazi se unutar [Cr(C₂O₄)₃]³⁻ aniona u izobličanom oktahedralnom okruženju zbog čega dolazi do cijepanja energijskih razina u odsustvu vanjskog magnetskog polja

- ⇒ Kompleksni spoj kristalizira u monoklinskom kristalnom sustavu

- ⇒ Os anizotropije lokalnog okruženja u kojem se nalazi Cr^{III} ion zatvara kut θ s kristalografskom b osi



- ⇒ U jediničnoj ćeliji nalaze se četiri Cr^{III} iona te također i četiri osi anizotropije od kojih su dvije i dvije jednake, a sve četiri osi zatvaraju isti kut s kristalografskom b osi



- ⇒ Kada je magnetsko polje paralelno ili okomito na b os, sve četiri osi anizotropije zatvaraju isti kut δ s poljem

Egzaktni izraz za magnetizaciju

Ukupna magnetizacija spoja jednaka je zbroju doprinosa dva Cu^{II} iona i jednog Cr^{III} iona. Doprinosi pojedinih iona izračunati su pomoću polaznog izraza za magnetizaciju kvantno-mehaničkog sustava (tj. bez korištenja aproksimacija):

$$M_{mol} = N_A \frac{\sum_n -\frac{\partial E_n}{\partial B} e^{-E_n/kT}}{\sum_n e^{-E_n/kT}}$$

E_n ⇒ energijske razine dobivene dijagonalizacijom hamiltonijana Cu^{II}, odnosno Cr^{III} iona u magnetskom polju

- ⇒ Doprinos Cu^{II} iona je paramagnetski ($S_{Cu} = 1/2$) te je opisan Curie-Brillouinovim zakonom

- ⇒ Hamiltonijan Cr^{III} iona u prisustvu vanjskog magnetskog polja:

$$\mathbf{H} = \mu_B \vec{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad \mathbf{D} \Rightarrow \text{tenzor cijepanja u odsustvu polja; } S_{Cr} = 3/2$$

Ili u ekvivalentnom obliku:

$$\mathbf{H} = \mu_B \vec{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E(S_x^2 + S_y^2)$$

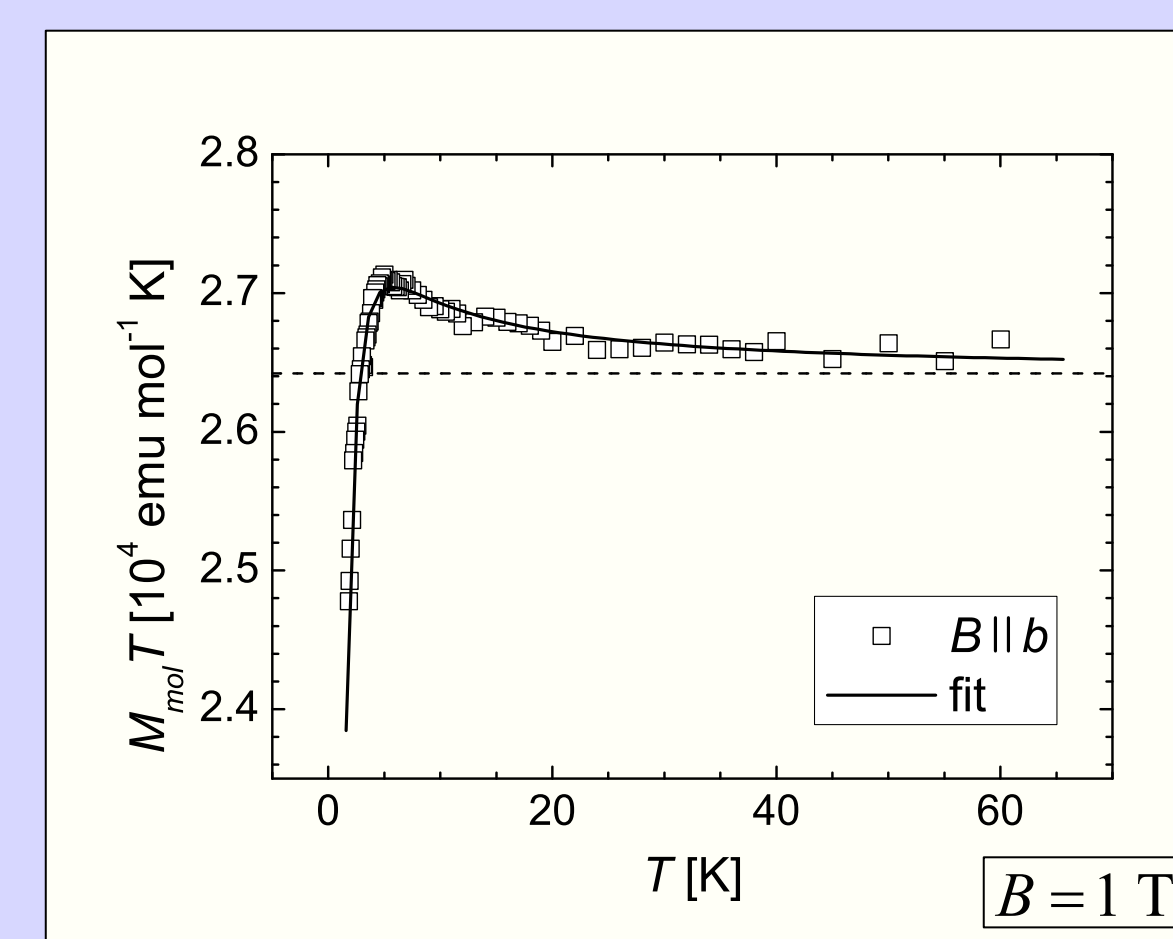
aksijalni parametar cijepanja rompski parametar cijepanja

- ⇒ Magnetizacija Cr^{III} iona ovisi o orijentaciji osi anizotropije obzirom na primjenjeno magnetsko polje

Pretpostavke:

- ⇒ g -tenzori su izotropni; EPR mjerenjima određeni su g -faktori ($g_{Cu} = 2.11$, $g_{Cr} = 1.963$)
- ⇒ $E = 0$ (EPR mjerenja daju $D = 0.63 \text{ cm}^{-1}$, $|E| = 0.02 \text{ cm}^{-1}$)

Magnetizacija u ovisnosti o temperaturi



- ⇒ Na visokim temperaturama umnožak $M_{mol} T$ jednak je vrijednosti za tri nezavisna spina (S_{Cu}, S_{Cr}, S_{Cu}) = (1/2, 3/2, 1/2)

- ⇒ Na niskim temperaturama uočava se anizotropija magnetskih svojstava

- ⇒ Prilagodбом izračunatog egzaktnog izraza za magnetizaciju kompleksnog spoja na mjerene podatke određeni su parametar D i kut između osi anizotropije i magnetskog polja δ

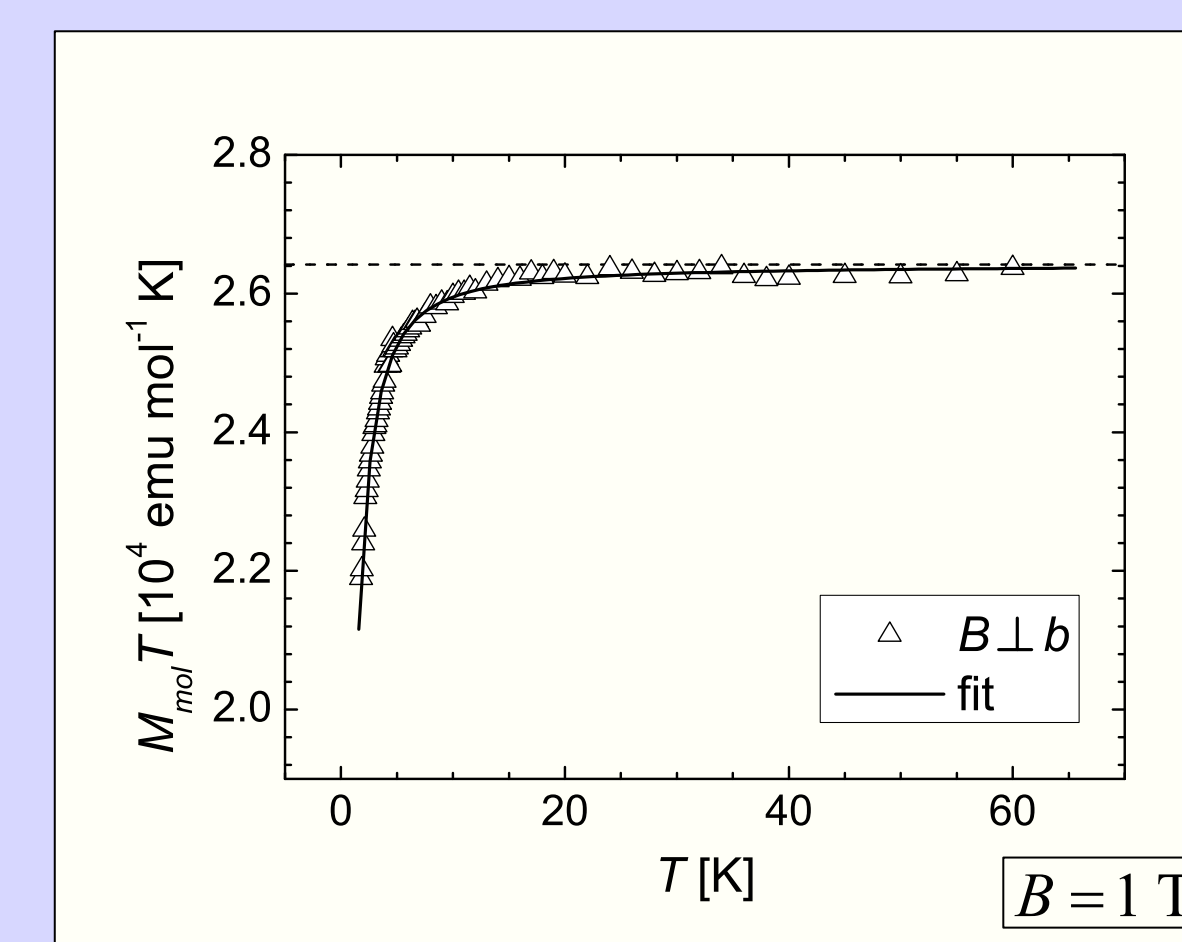
Rezultati

	D (cm ⁻¹)	δ
$B \parallel b$	1.03	69.9°
$B \perp b$	0.97	48.2°

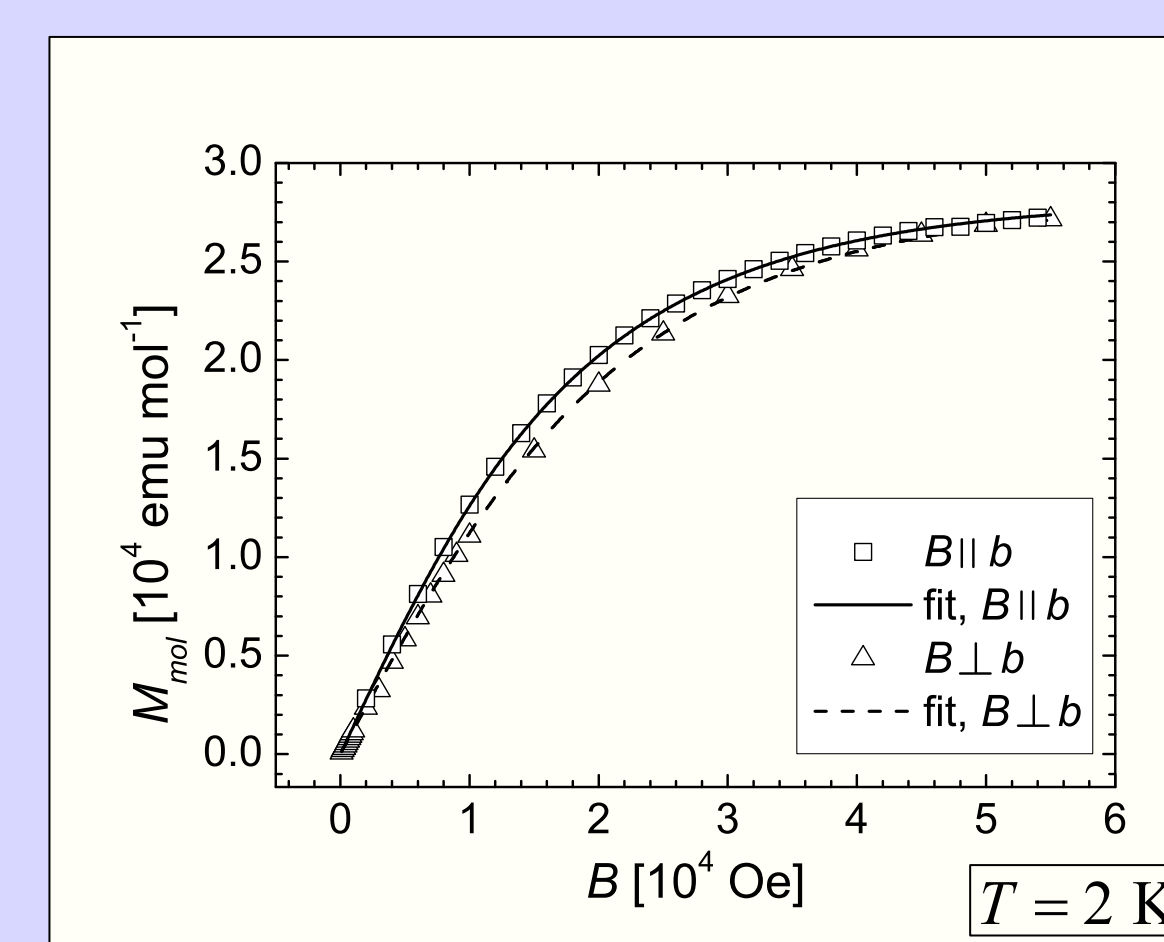
- ⇒ Rezultati dobiveni analizom mjerenja makroskopske magnetizacije kompleksnog spoja u skladu su s

lokalnim parametrima određenim analizom EPR spektara mjerenih prilikom rotacije monokristala oko tri nezavisne osi

- ⇒ Van Vleckova formula za magnetsku susceptibilnost daje ~2 puta veće vrijednosti parametra D tj. odstupanje od EPR rezultata je veće



Magnetizacija u ovisnosti o polju



- ⇒ Mjereni podaci mogu se dobro opisati izvedenim izrazom za magnetizaciju

- ⇒ Linearan pristup u računanju magnetske susceptibilnosti nije prikladan na primjenjenom polju i temperaturi

Kontakt:

nnovosel@phy.hr
dpajic@phy.hr
kzadro@phy.hr

Literatura

M. Jurić, P. Planinić, N. Brničević, D. Milić, D. Matković-Čalogović, D. Pajić, K. Zadro, *Eur. J. Inorg. Chem* (2006) 2701

N. Novosel, D. Žilić, D. Pajić, K. Zadro, B. Rakvin, M. Jurić, B. Perić, P. Planinić, poslano u *Solid State Sciences*