

SINTEZA I KARAKTERIZACIJA SUSTAVA SPINSKOG TRIMERA $2b \cdot 3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Igor Marković

mentor: doc. dr. sc. Mihael Grbić

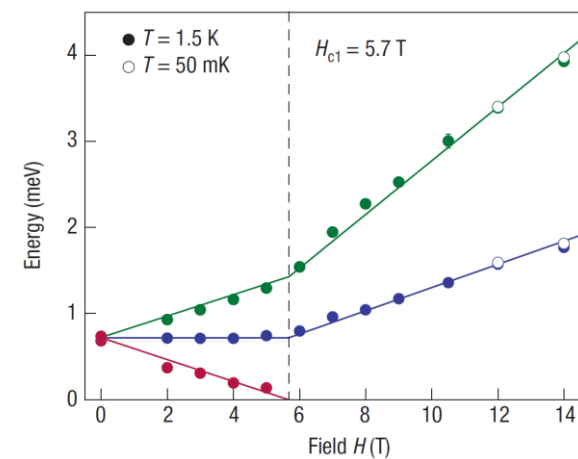
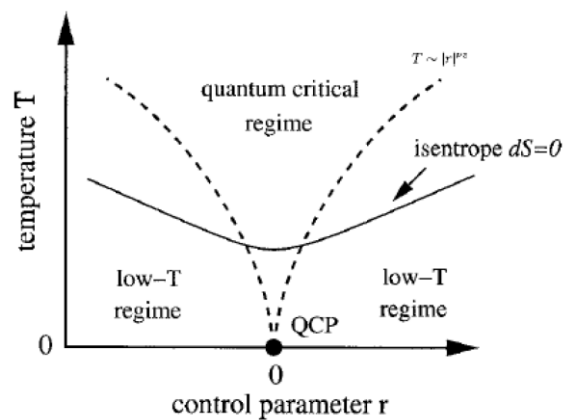
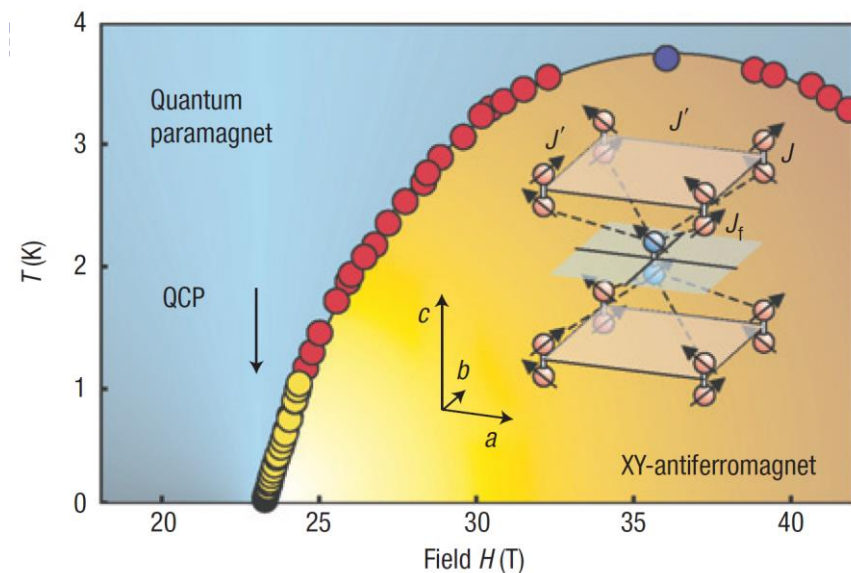
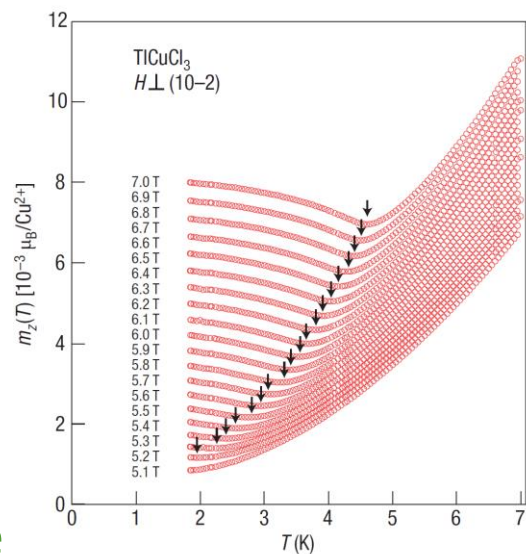
Zagreb, 2014.

Sažetak

- Motivacija
- Struktura $2b\ 3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Sinteza i uzorci
- Strukturna karakterizacija
- NMR
- Zaključak

Motivacija

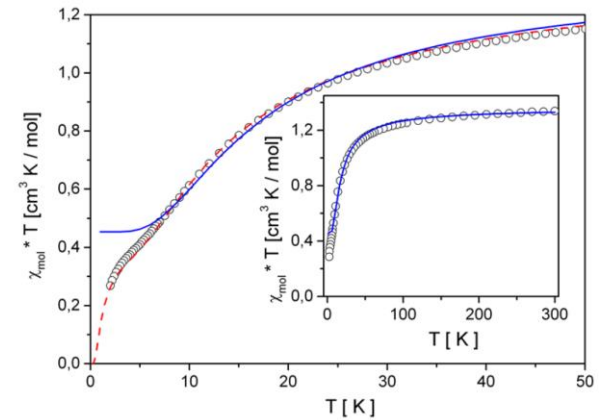
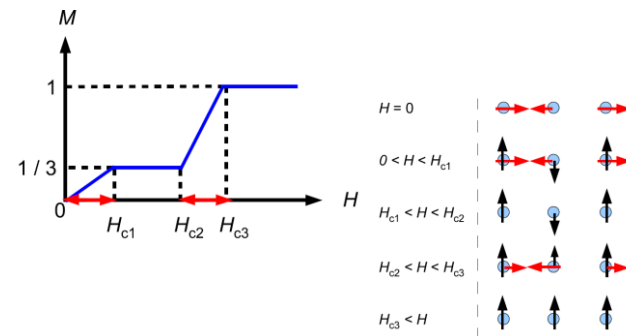
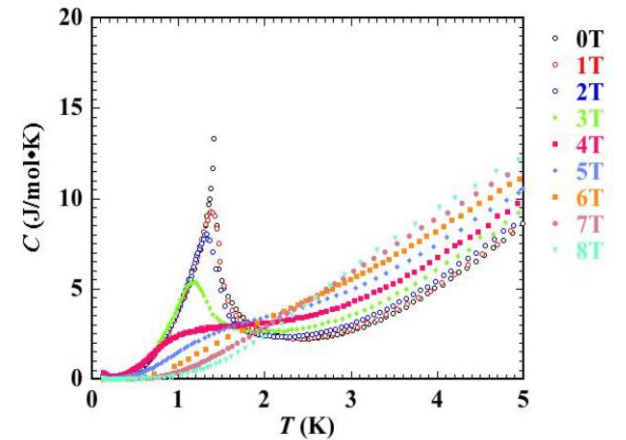
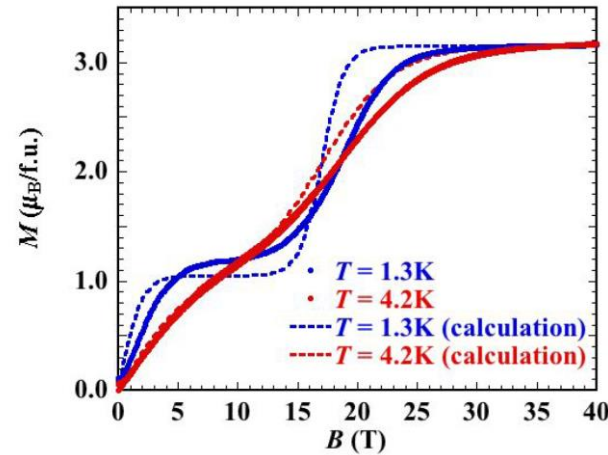
- magnetski izolatori
- koordinacijski spojevi
- modelni sustavi za istraživanje kvantnih faznih prijelaza
- kompleksni spinski sustavi
 - dimeri i trimeri spinova
 - niska dimenzionalnost
 - jako korelirani elektroni
 - nova magnetska pobuđenja u uređenja



1. T. Giamarchi, *Nat. Phys.* **4**, 198-204 (2008).
2. T. Nikuni *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5868-5871 (2000).
3. K. Remović-Langer, doktorska disertacija, (2010).

Spinski sustav $2b_3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- nov i slabo istražen sustav
- sustav spinskih trimera
 - vezanje spinova bakrovih iona unutar molekule u trimere
 - dobar modelni sustav za istraživanje u spinskim trimerima
- kvazi-2D struktura
- razvijena detaljna teorijska predviđanja spinske structure, pobuđenja i uređenja u sustavu
- napravljena osnovna makroskopska magnetska karakterizacija

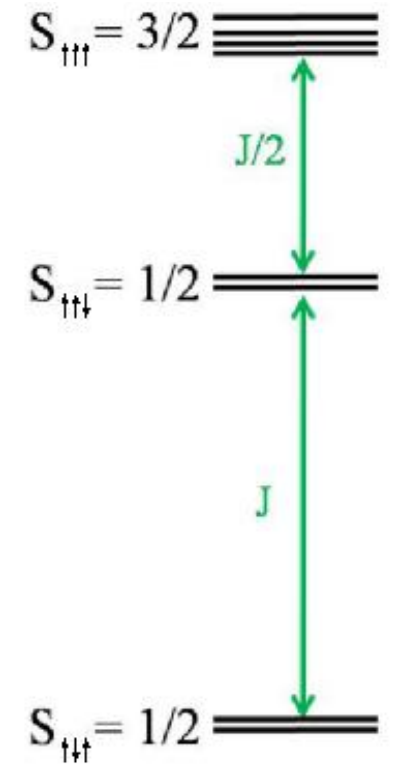
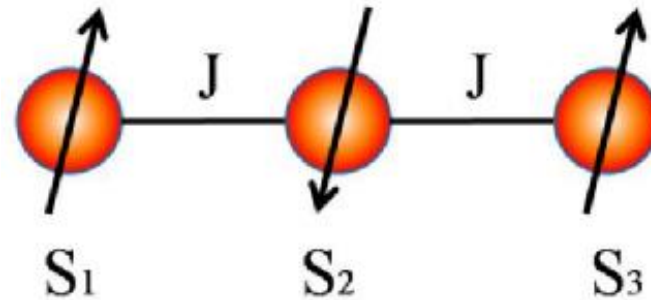


1. M. Sanda *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **400**, 032054 (2012).
2. Y. Hasegawa, M. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 094712 (2012).
3. K. Remović-Langer *et al.*, *J. Phys.: Cond. Mat.* **21**, 185013 (2009).

Osnove spinskih trimera

- magnetski centri $S=1/2$
 - jako vezanje spinova unutar jedinice (dimera ili trimera)
 - slabo vezanje jedinki međusobno
- kvanti magnetskih pobuđenja
 - magnoni
 - jedna jedinka u pobuđenom stanju
 - vezanje među jedinkama – preskoci pobuđenja s jedinice na susjednu
 - plin tvrdih bozonskih kuglica
- linearni izotropni trimer:

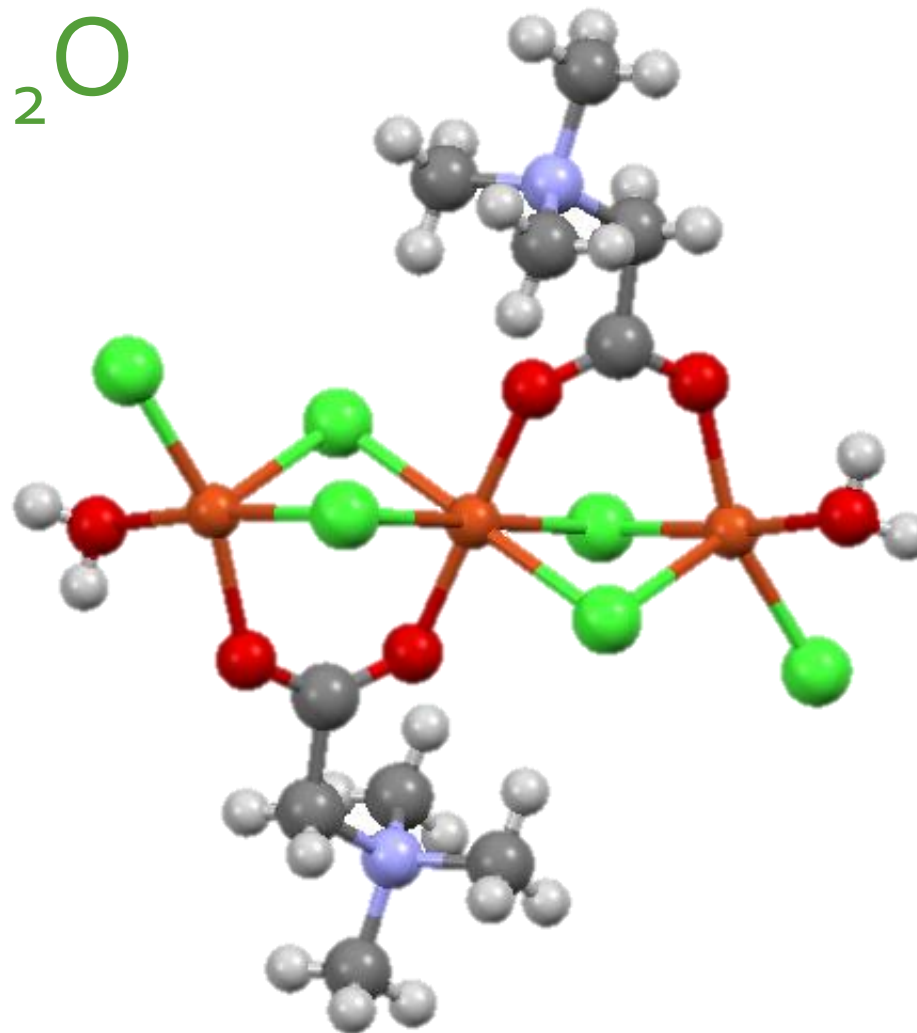
$$\hat{H} = -J(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3) - g\mu_B\vec{B}(\hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3)$$



1. M. Sanda *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **400**, 032054 (2012).
2. Y. Hasegawa, M. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 094712 (2012).
3. K. Remović-Langer *et al.*, *J. Phys.: Cond. Mat.* **21**, 185013 (2009).

Struktura $2b \cdot 3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

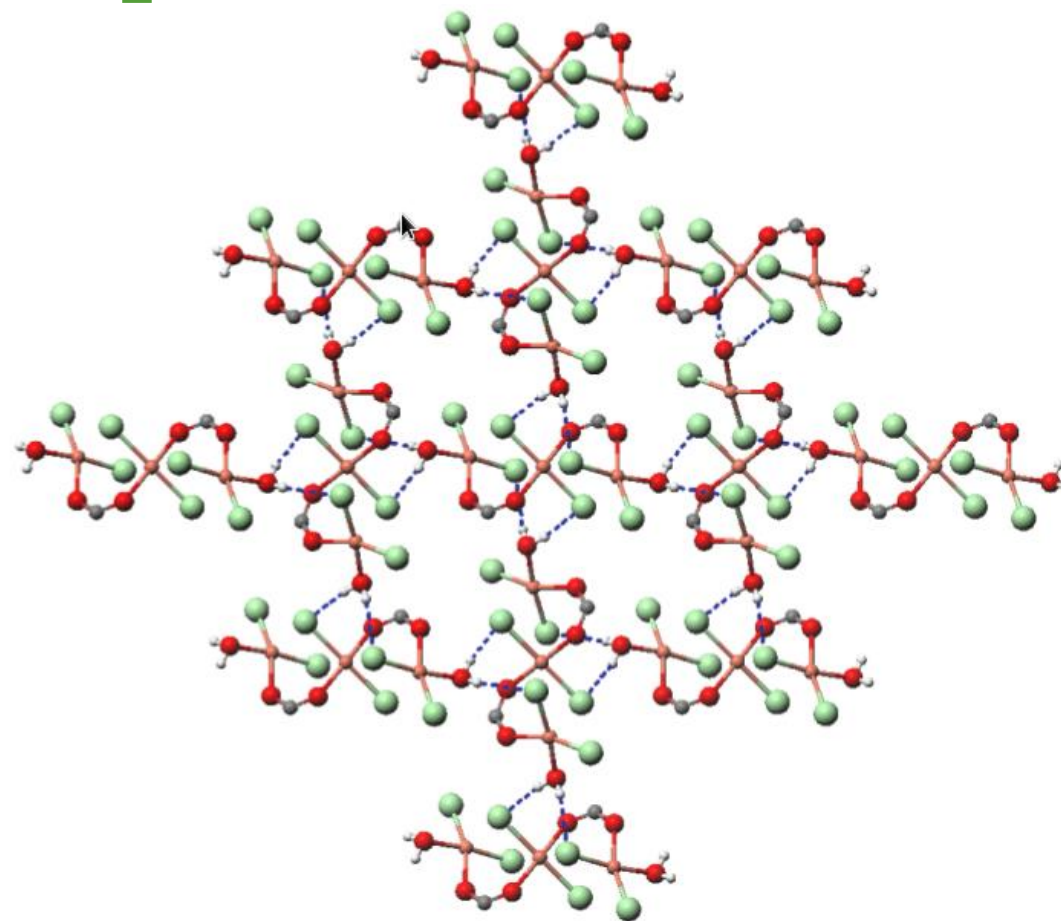
- molekula
- Cu^{2+} ioni poredani linearno
 - kvadratni raspored liganada
 - svaki Cu^{2+}
 - 2 Cl^- iona vezana izravno
 - centralni
 - po jedan O iz karboksilatne skupine svake molekule betaina
 - rubni
 - O iz karboksilata jednog betaina
 - O iz jedne molekule vode
- centralna simetrija
- spinovi povezani Cl^- ionima i betainskim mostovima - jako vezanje



1. K. Remović-Langer *et al.*, *J. Phys.: Cond. Mat.* **21**, 185013 (2009).
2. K. Remović-Langer, doktorska disertacija, (2010).
3. L. Wehl *et al.*, *Z. Kristallogr. NCS* **223**, 487-488 (2008).

Struktura $2b_3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

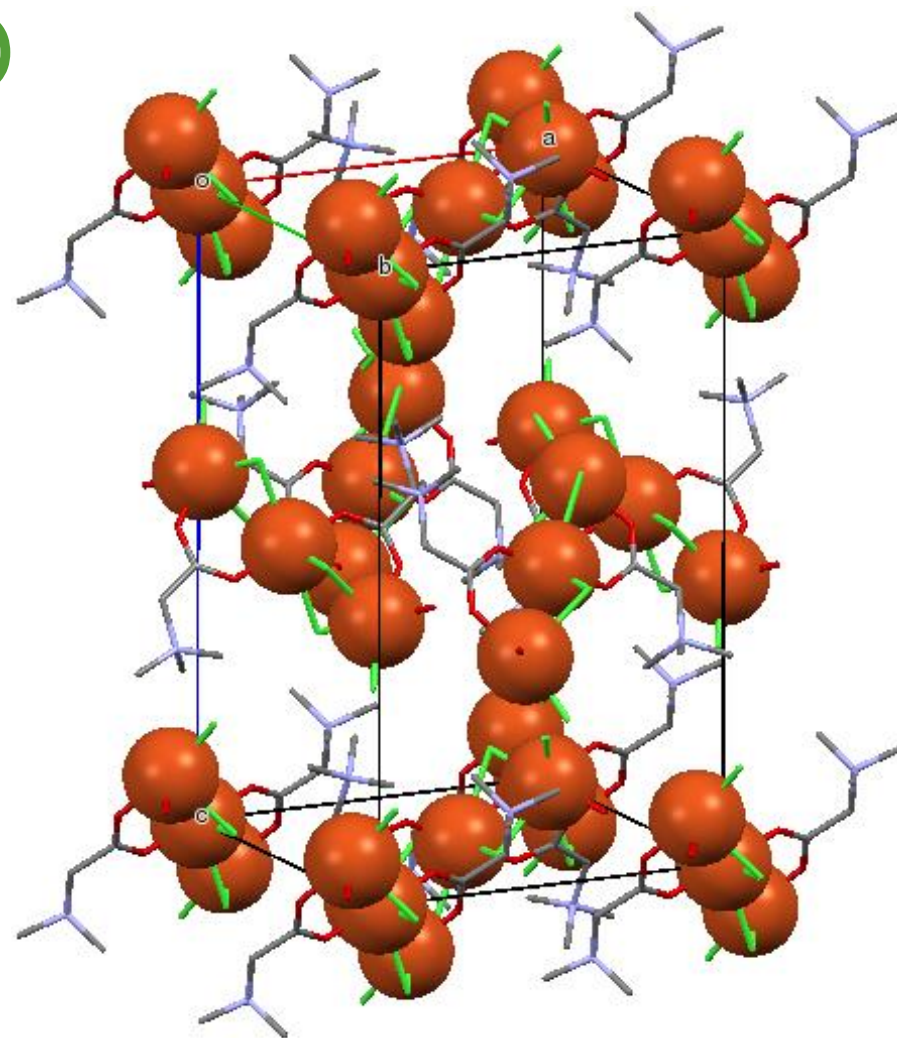
- ravnina
- a-b (001) kristalne ravnine
- mreža međusobno povezanih trimera
 - svaki povezan s 4 susjedna H-vezama preko molekula vode i Cl^- iona (O-H-Cl veza)
 - vezanje spinova trimera – slabije od vezanja unutar trimera



1. K. Remović-Langer *et al.*, *J. Phys.: Cond. Mat.* **21**, 185013 (2009).
2. K. Remović-Langer, doktorska disertacija, (2010).
3. L. Wehl *et al.*, *Z. Kristallogr. NCS* **223**, 487-488 (2008).

Struktura $2b_3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

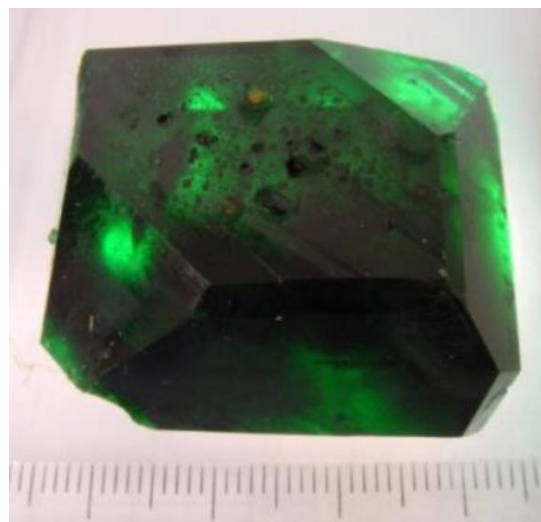
- kristal
- slaganje ravnina duž c-osi kristala
- linearni pomak za $\frac{1}{2}$ konstante rešetke između svake dvije ravnine duž a-osi
- smjer trimera nije potpuno u ravnini
- betainske molekule stoje u c-smjeru
- relativno velika udaljenost među susjednim ravninama
 - vrlo slaba van der Waals interakcija među ravninama
 - magnonski plin je 2D



1. K. Remović-Langer, doktorska disertacija, (2010).
2. L. Wehl *et al.*, *Z. Kristallogr. NCS* **223**, 487-488 (2008).

Sinteza

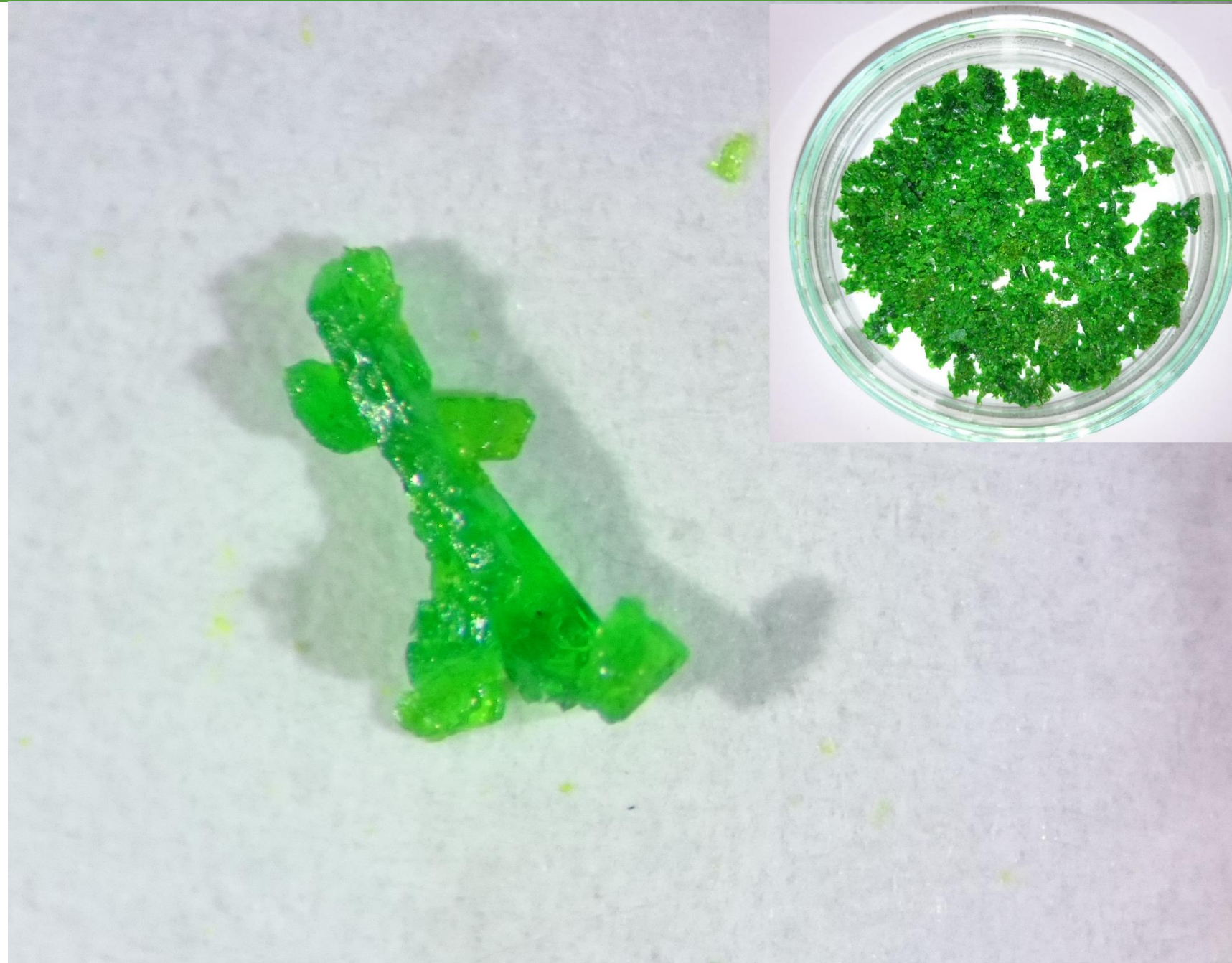
- propis iz literature:
 - kompleks nastaje u otopini mješanjem betaina i CuCl_2
 - kristalizacija hlapljenjem otapala (vode)
- tamno zeleni, stabilni, ali krhki kristali; vrlo lako klanje a-b ravnina
- problemi
 - raspad betaina stajanjem u vodi na sobnoj temperaturi
 - vrlo velika viskoznost zasićene otopine
 - nemogućnost kristalizacije uzorka



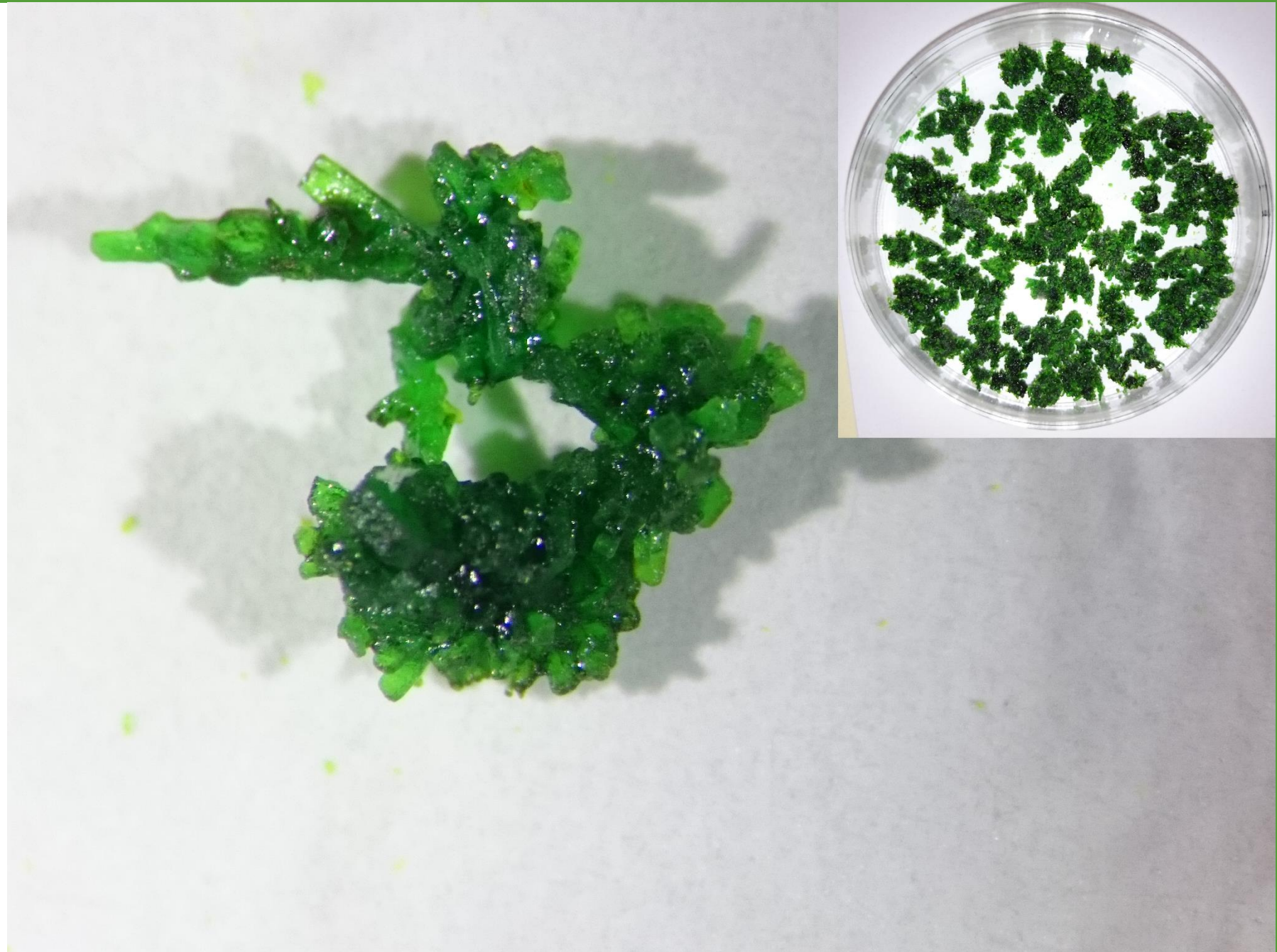
- alternativne metode sinteze
 1. sinteza u etanolu
 2. dodatak etanola vodenoj otopini
 3. hlađenje otopine
 4. mehanosinteza u čvrstom stanju

1. K. Remović-Langer *et al.*, *J. Phys.: Cond. Mat.* **21**, 185013 (2009).
2. K. Remović-Langer, doktorska disertacija, (2010).
3. L. Wehl *et al.*, *Z. Kristallogr. NCS* **223**, 487-488 (2008).
4. M. Sanda *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **400**, 032054 (2012).

Dodatak
etanola -
gornji sloj



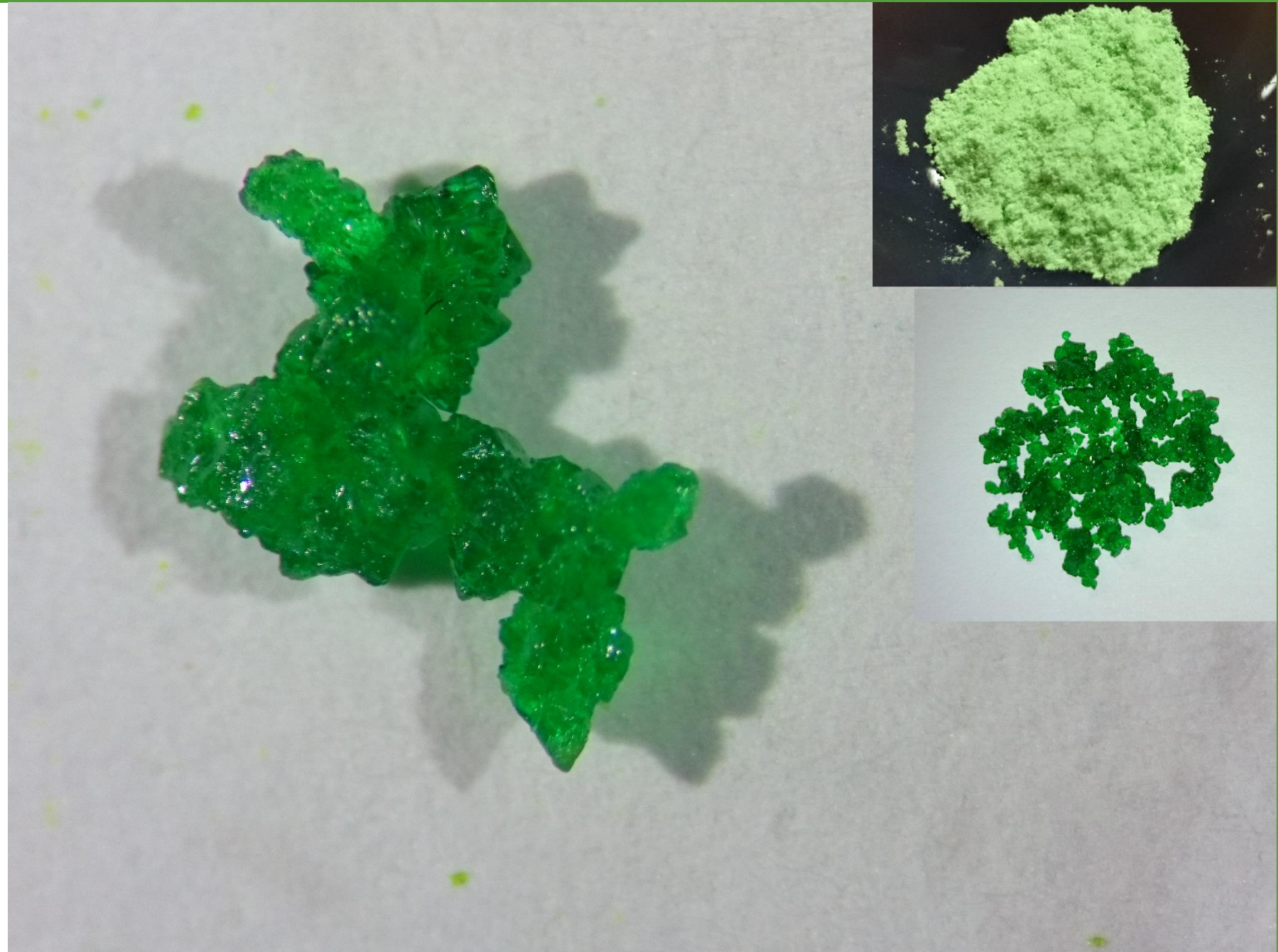
Dodatak
etanola -
donji sloj



Hlađenje

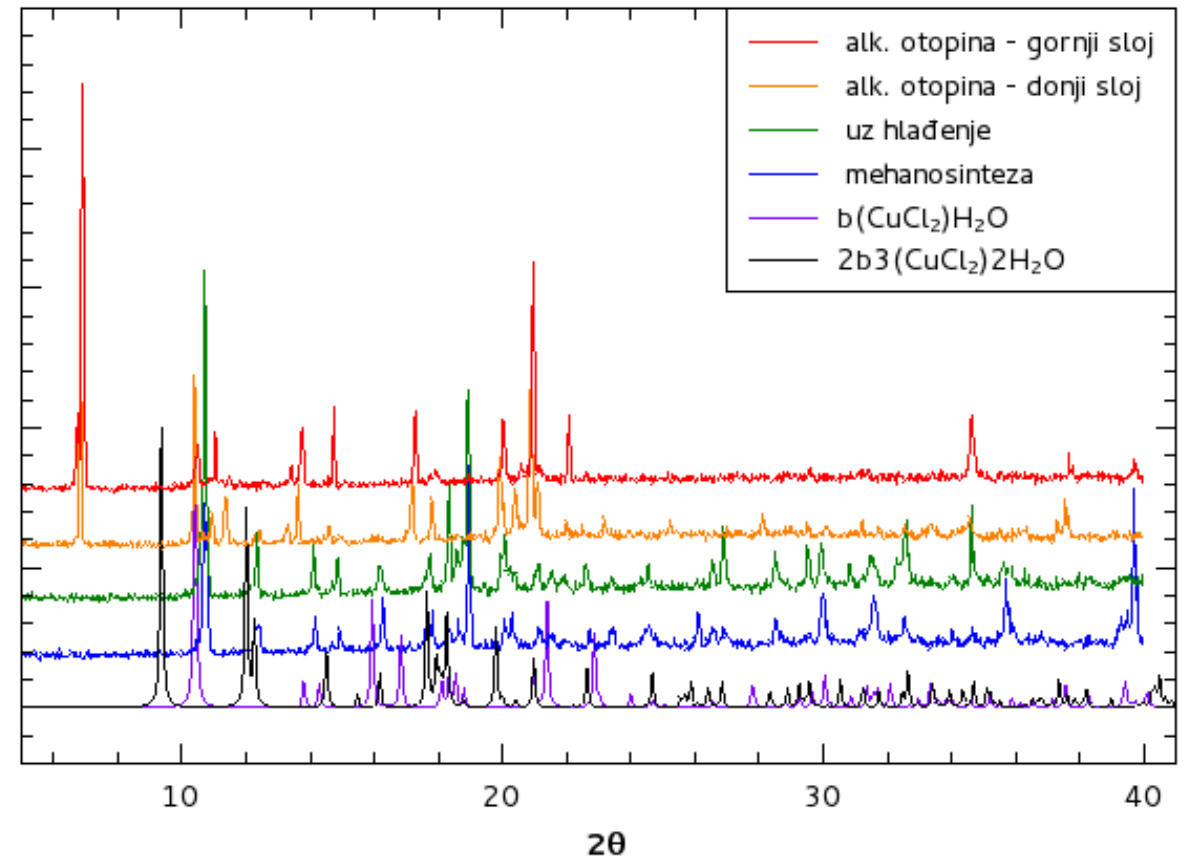


Mehano- sinteza



Strukturna karakterizacija

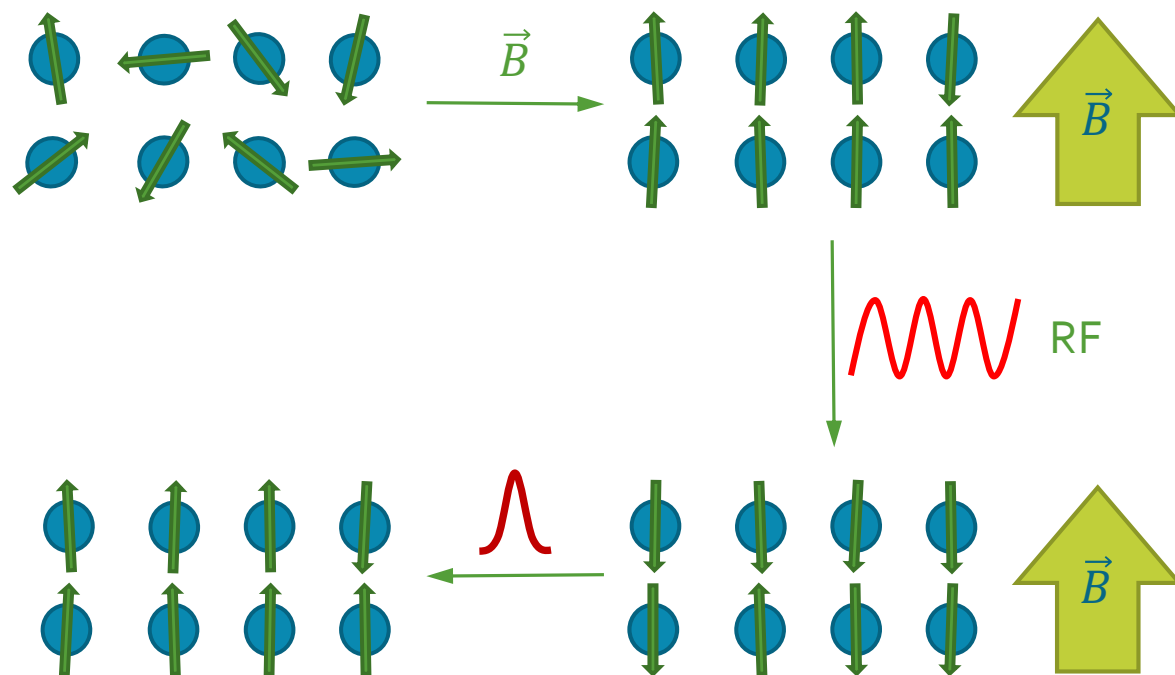
- rengenska difrakcija na praškastom uzorku (PXRD – powder x-ray diffraction)
- spektri:
 - 4 sintetizirana uzorka
 - 2 terijski izračunata (željeni produkt i srodan spoj)
- 2 i 2 uzorka isti - spektri različiti od očekivanog
 - uklapanje etanola u kompleks
 - polimorfi
 - razaranje strukture mljevenjem u prah



1. L. Wehl *et al.*, *Z. Kristallogr. NCS* **223**, 485-486 (2008).
2. L. Wehl *et al.*, *Z. Kristallogr. NCS* **223**, 487-488 (2008).

Nuklearna magnetska rezonancija

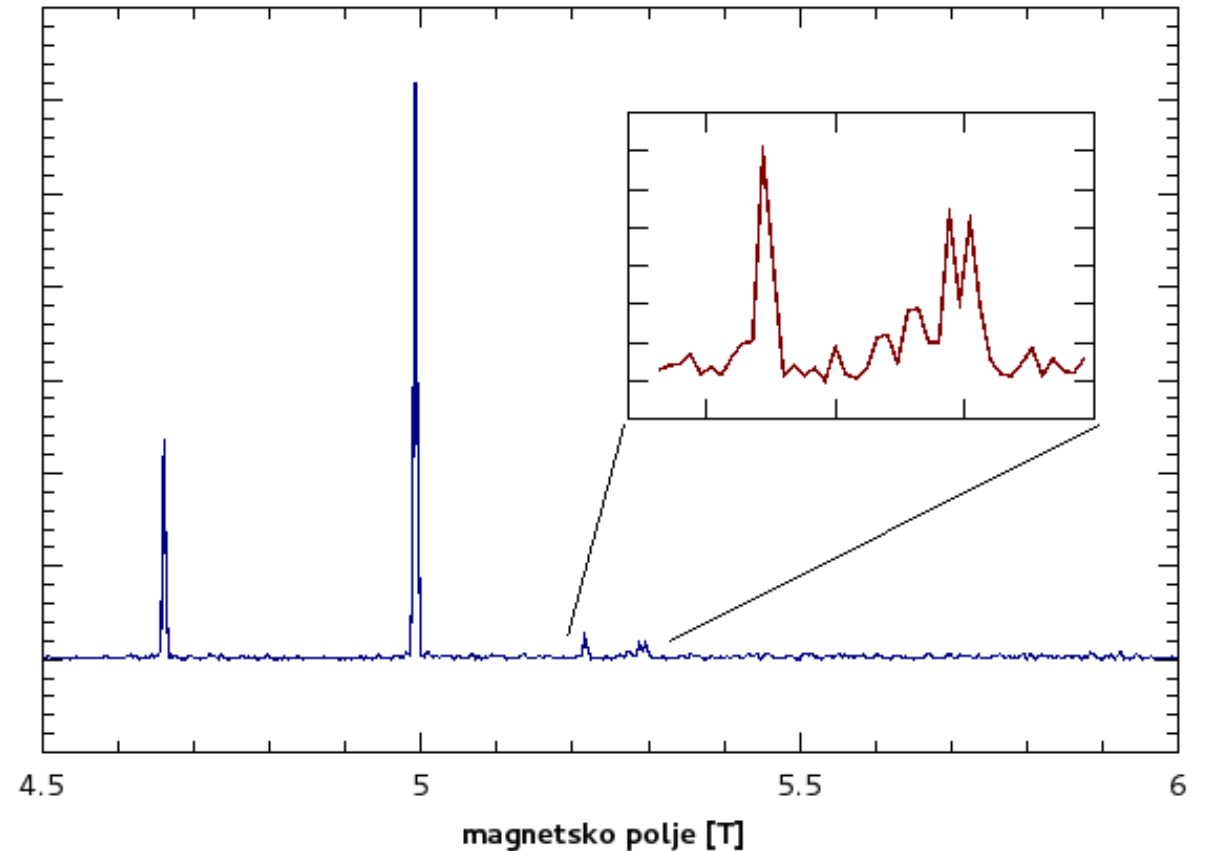
- nuklearni magnetizam - spinovi jezgara
- vanjsko magnetsko polje - Zeemanovo cijepanje
- Larmorova precesija spina oko smjera polja: $\vec{\omega}_L = -\gamma\vec{B}$
- RF pobuda na ω_L okreće spinove
 - inverzija napučenosti
 - relaksacija spinova - signal magnetizacije uzorka
- okolina jezgre modificira lokalno polje
 - pomak signala jezgre u spektru



1. A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", Oxford at the Clarendon Press. (1961).
2. C. P. Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", Springer-Verlag (1989).

Nuklearna magnetska rezonancija

- Tecmag Apollo instrument i Oxford Instruments supravodljivi magnet
- orijentacijski spektar na $T=20$ K u blizini $B=5$ T
 - jaki signali metalnog bakra iz zavojnice
 - 3 slaba signala ^{13}C jezgara
 - nema signala bakra iz uzorka
- ^{13}C
 - slabi signali
 - slabo i složeno vezanje na spinove trimera
- Cu - prekratko vrijeme relaksacije spinova



Zaključak i zahvale

- opisan sustav spinskog trimera i priroda magnetskih pobuđenja
- sinteza uzorka
 - alternativne metode
 - 4 uzorka
- PXRD
 - 2 i 2 uzorka iste strukture
 - 2 uzorka odbačena, 2 mogući kandidati
 - difrakcija na monokristalu potrebna za presudu

- NMR
 - prekratka relaksacija jezgara bakra - nema signala
 - signali ^{13}C jezgara neprikladni
 - nemogućnost analize prijelaza i interakcija na nižim temperaturama NMR tehnikom

Zahvale:

- mentoru doc. Mihaelu Grbiću
- prof. Miroslavu Požeku
- doc. Dominiku Cinčiću sa suradnicima

HVALA NA POZORNOSTI
