

Sinteza i karakterizacija sustava spinskog trimera $2b \cdot 3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

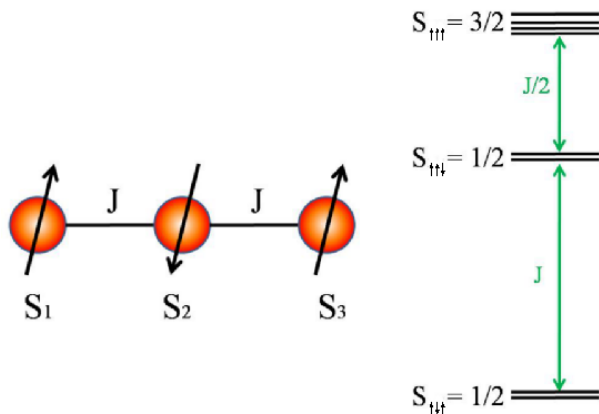
Igor Marković; mentor: doc. dr. sc. Mihael Grbić
Fizički odsjek, PMF, Bijenička c. 32, 10 000 Zagreb

Kompleksni spinski sustavi, u kojima se spinovi javljaju kao dimeri i trimeri, postaju sve zanimljiviji kao modelni sustavi magnetskih izolatora i poligoni za otkrivanje novih magnetskih svojstava i kvantnih faznih prijelaza, a da su pritom dostupni neograničenim mogućnostima kemijskog dizajna i inženjeringa. Ovdje je predstavljen relativno novi sustav spinskog trimera $2b \cdot 3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Uslijed komplikacija koje su se javile prilikom standardne sinteze iskorišteno je nekoliko metoda pripreme uzoraka kristala. Dobiveni su kristali analizirani rendgenskom difrakcijom na prahu te su spektri uspoređeni s teorijski predviđenima, nažalost bez konačne presude o identitetu kristala. Pribavljen je monokristalni uzorak te je na njemu snimljen NMR spektar kojim je ustanovljeno vrlo kratko relaksacijsko vrijeme spinova, izvan dometa uređaja, te da je uzorak zbog toga nepogodan za daljnju analizu NMR tehnikom.

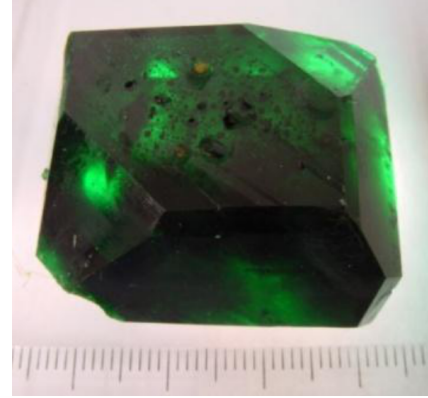
Uvod

Magnetizam kao pojava je poznat još od antičkih vremena odakle imamo pisane dokaze sustavne rasprave koja se pripisuje Aristotelu i Talesu. Prvi spomen magnetizma uopće dolazi iz Kine, odakle potječe i prva upotreba magnetizma kroz izum kompasa. U oba slučaja je magnetizam primjećen u željeznoj rudi magnetitu. Uzorci magnetita se mogu javljati prirodno magnetizirani te su najobilniji primjeri trajnih magneta u prirodi. Daljnji razvoj poznavanja i istraživanja magnetizma se događao prvenstveno u Europi, prvo kroz otkriće Zemljinog magnetskog polja i upotrebe kompasa u navigaciji. Ozbiljniji napredak u razumijevanju magnetizma dolazi u devetnaestom stoljeću, povezivanjem s elektricitetom kroz niz otkrića koja su kulminirala zaokruživanjem Maxwellovih jednadžbi elektromagnetizma.

U dvadesetom stoljeću dolazi do procvata raznih grana fizike u kojima elektromagnetska interakcija igra nezobilaznu ulogu. Najzastupljenija je ipak u fizici čvrstog stanja gdje druge elementarne interakcije zapravo i ne



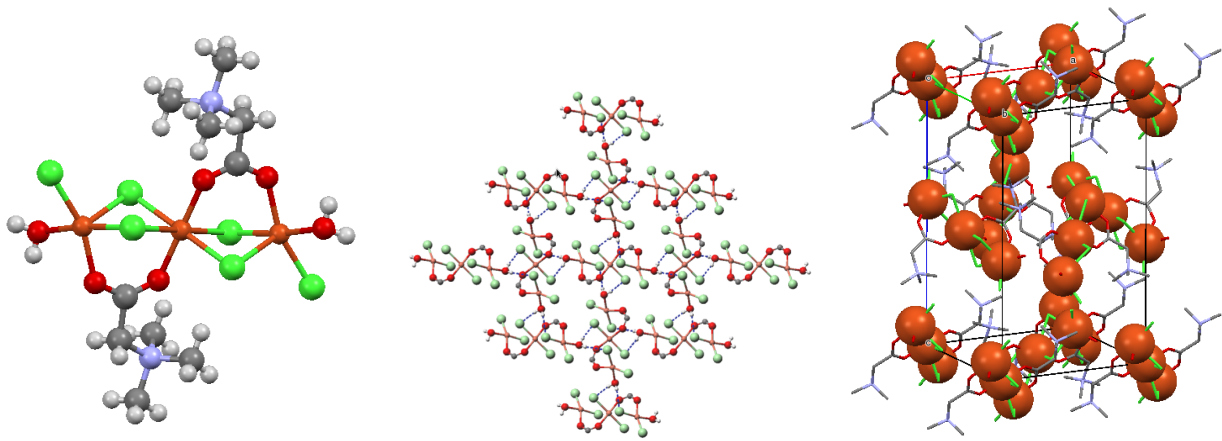
Slika 1: Model linearnog izoliranog trimernog spinskog sustava s jednakim konstantama izmjene J između susjednih spinova i ukupnim spinom $\hat{S} = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3$. Ilustracija trimera (lijevo) i struktura spinskih stanja u vezanom trimeru (desno). Preuzeto iz [4].



Slika 2: Monokristal uzorka $2b \cdot 3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Preuzeto iz [4].

dolaze do izražaja. Istraživanje magnetizma i magnetskih materijala jedno je od važnijih područja istraživanja u čvrstom stanju. Uz tradicionalne magnetske materijale, koji su većinom građeni od metala ili metalnih oksida, javljaju se i materijali čiji je magnetizam baziran na njihovoj molekularnoj strukturi. Takvi molekularni magneti su najčešće građeni od organskih molekula, koordinacijskih spojeva, ili kombinacije u kojoj se organske molekule javljaju kao ligandi ili mostovi među metalnim centrima. Strukturno je za njih također tipična smanjena dimenzionalnost pa se tako često radi o kvazi-1D ili 2D sustavima. Niskodimenzionalni spinski sustavi su mjesto jakih elektronskih korelacija koje uzrokuju brojne kvantne mnogočestične pojave, nerijetko i od velike tehnološke važnosti, kao što su metal-izolator prijelazi i visokotemperaturna supravodljivost. Brojne neobične pojave u sličnim sustavima se vezuju uz kvantno kritično ponašanje i blizinu neke kvantne kritične točke. Bolje razumijevanje tih pozadinskih principa je bitno i s fundamentalne strane, ali i zbog brojnih mogućnosti primjene pojava koje iz njih proizlaze te su za to potrebni modelni sustavi u kojima je moguće dobro kontrolirati željene parametre.

Sustavi posebno vezanih spinova privlače pažnju u tom smjeru te su pogodni za fundamentalna istraživanja zbog



Slika 3: Struktura jednog molekularnog kompleksa $2b \cdot 3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (lijevo). Struktura preuzeta iz [5]. Ravnina spinskih trimerera povezanih vodikovim vezama (sredina). Od molekula betaina su prikazane samo karboksilatne skupine radi preglednosti. Preuzeto iz [4]. Puna kristalna struktura $2b \cdot 3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (desno). Bakrovi ioni su uvećani kako bi se istaknule orijentacije spinskih trimerera u ab ravninama te su H-atomi obrisani radi preglednosti. Struktura preuzeta iz [5]. Legenda boja: Cu - narančasto, Cl - zeleno, O - crveno, N - plavo, C - crno, H - sivo.

raznolikosti kvantnih magnetskih pobuđenja koja se u njima javljaju. U njima je nekoliko pojedinačnih spinova vezano u veće jedinice (dimere, trimere, tetramere,...) koje onda međusobno interagiraju kao zasebne čestice. Većinom se istražuju sustavi spinskih dimera, a rjeđe trimera zbog nedostatka prikladnih modelnih spojeva. Spoj $2b \cdot 3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je nedavno otkriven primjer takvog trimernog sustava te je za njega napravljena osnovna magnetska karakterizacija [1][2] i teorijska predviđanja magnetskog uređivanja [3]. Cilj ovog rada je primarno bio sinteza i priprema uzorka $2b \cdot 3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ te osnovna strukturalna karakterizacija, a zatim pokušaj detekcije kvantnog faznog prijelaza u magnetskom uređenju sustava korištenjem tehnike nuklearne magnetske rezonancije.

Spinski trimeri

Sustavi spinskih dimera i trimera građeni su od molekularskih jedinica koje u sebi imaju više (dva, odnosno tri) magnetska centra koji predstavljaju najčešće lokalizirani spin $S = 1/2$. Pažljivim i planiranim dizajnom molekula pokušava se napraviti sustave u kojima je ostvareno jako vezanje magnetskih momenata unutar molekule, a slabije, ali konačno, vezanje između molekula. Time se spinovi unutar molekule vežu antiferomagnetski u dimere, tj. trimere, koji potom, putem interakcije među molekulama, vide okolinu sebi sličnih spinskih jedinica. U dimerima su kvantna stanja dana vezanjem dva spina $S = 1/2$: osnovno stanje je singletno $S = 0$ te je od pobuđenog, tripletnog $S = 1$, stanja odvojeno energijskim procjepom. Magnetska pobuđenja u takvom sustavu predstavljaju određen dimer pobuđen u tripletno stanje te ih je moguće ostvariti primjenom magnetskog polja na uzorak. Takva pobuđenja zatim mogu, zbog

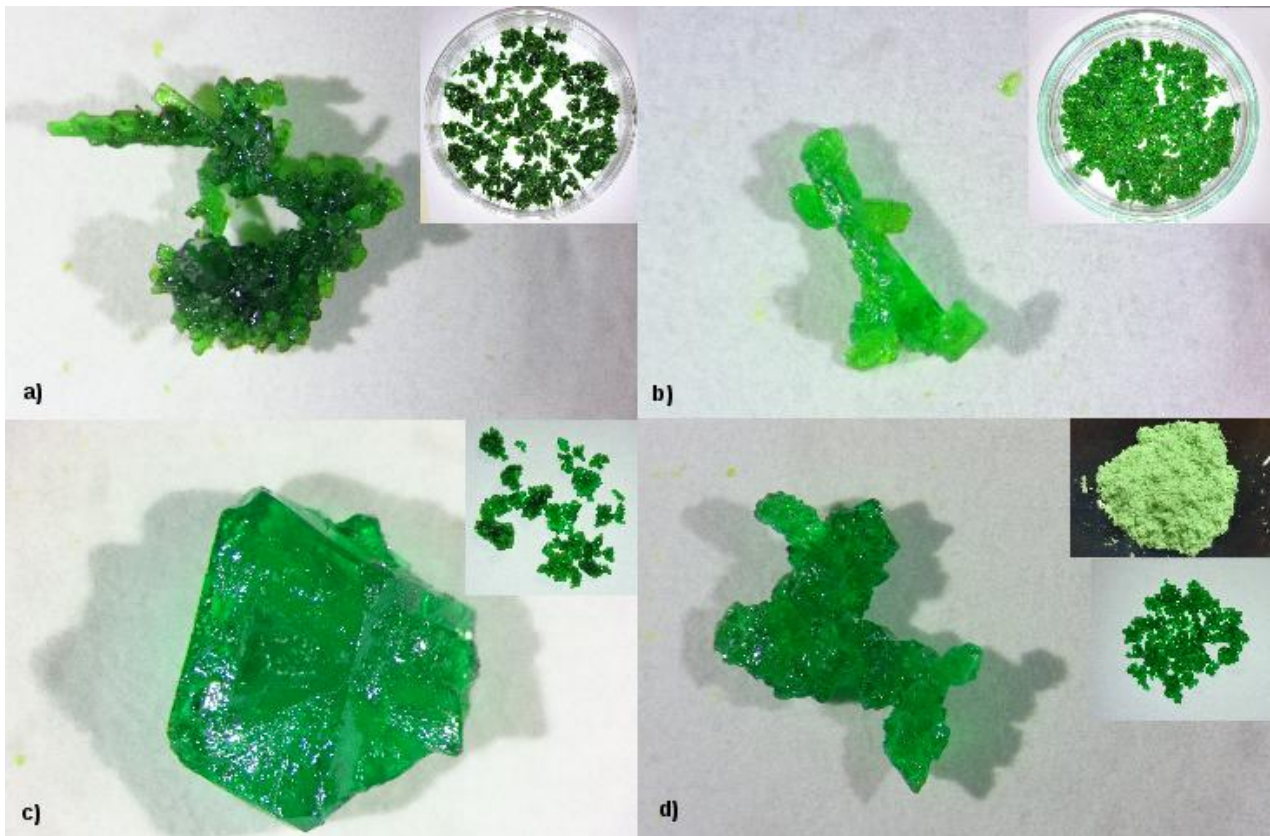
konačne interakcije među dimerima, preskakati s jednog dimernog položaja na susjedni te tako putovati uzorkom. Ansambl ovakvih pobuđenja ostvarenih u uzorku može se tretirati kao plin tvrdih bozonskih čestica koje imaju spin $S = 1$, ali ne nose masu i naboj [4]. U slučaju trimera dolazi do dvije moguće komplikacije koje se ne javljaju u dimernim sustavima: složena struktura spinskih stanja i frustracija. Frustracija se javlja kada su tri spinska položaja s antiferomagnetskom interakcijom ekvivalentna. Tada se dva spina orijentiraju suprotno, a za treći je energija oba položaja jednaka što vodi na degeneraciju dva stanja različita za orijentaciju samo jednog spina. Takva situacija se naziva geometrijska spinska frustracija, ali će se zanemariti u daljnjem razmatranju jer nije ostvarena u strukturi sustava $2b \cdot 3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [3]. Dalje će se promotriti situacija linearno poredanih spinova kao na Slici 1. U takvom rasporedu položaji nisu ekvivalentni i spinovi ostvaruju antiferomagnetsko uređenje bez frustracije. Za tako prikazan linearni trimer izoliran od okoline vrijedi Hamiltonijan [4]

$$\hat{H} = -J(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3) - g\mu_B\vec{B}(\hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3) \quad (1)$$

gdje je J konstanta izmjene za susjedne spinove, a g faktor izotropan. Spinska stanja su tada dana prikazom na Slici 1 te se spektar sastoji od dva dubleta, osnovnog i prvog pobuđenog stanja, te kvadrupleta kao drugog pobuđenog stanja.

Sustav spinskih trimera $2b \cdot 3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Uzorak $2b \cdot 3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je pri standardnim uvjetima na sobnoj temperaturi tamno zeleni kristal kao što je prikazano na Slici 2 te je stabilan na zraku do relativne vlažnosti od oko 70%. Kristali su vrlo mekani te se pogotovo lako kalaju okomito na kristalnu c os.



Slika 4: Uzorci kristala dobiveni različitim metodama sinteze i kristalizacije. Velike slike su prikazi karakterističnih polikristalnih nakupina pod mikroskopom. Povećanja su različita da bi se veličina skalirala na sliku. Male slike su prikazi ukupno dobivenog uzorka. a) Uzorak iz donjeg sloja alkoholne otopine. b) Uzorak iz gornjeg sloja alkoholne otopine. c) Uzorak iz kristalizacije potaknute hlađenjem. d) Uzorak dobiven sintezom u čvrstom stanju. Umetak gore je praškasti uzorak neposredno nakon mljevenja.

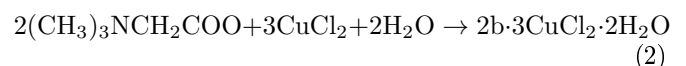
Kristal je sačinjen od neutralnih kompleksa betaina ($((\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO}$ - derivat aminokiseline glicina), bakrovog(II) klorida (CuCl_2) i vode prikazanih na Slici 3. U kompleksu su tri bakrova Cu^{2+} iona poredana linearno te pokazuju približno kvadratično ligandno okruženje. Ioni su po dva povezani karboksilatnim skupinama molekula betaina tako da je središnji ion povezan s dva kloridna iona (Cl^-) u trans položaju i dva kisika iz različitih molekula betaina. Karboksilatne skupine molekula betaina služe kao mostovi koji povezuju središnji bakrov ion s onima na rubu i uz kloridne ione su glavni doprinos vezanju spinova s tri bakrova centra unutar trimera. Rubni bakrovi ioni su vezani na drugi kisik iz betaina, dva kloridna iona u cis položaju te kisik iz molekule vode [1][4][5].

Takvi jedinični kompleksi se slažu u ravnine okomite na c os kristala. Svaki trimer je povezan s još četiri susjeda vodikovim vezama koje idu preko molekule vode jednog kompleksa na kloridni ion drugog te tako čine približno kvadratnu mrežu prikazanu na Slici 3. Te vodikove veze su primarni nositelj magnetske interakcije među trimerima u jednoj ravnini [3][4]. Ravnine su u kristalu složene jedna na drugu uz linearni pomak za pola konstante

rešetke (nalik plošno centriranoj rešetci), Slika 3 te su međusobno povezane samo slabom van der Waalsovom interakcijom što znači da je vezanje spinova među ravninama vrlo slabo [3][4].

Sinteza i uzorci

Propis za sintezu uzorka $2\text{b}\cdot 3(\text{CuCl}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je preuzet iz literature [1][2][4][5]. U suštini je princip sinteze jednostavan: betain i bakrov(II) klorid se u stehiometrijskom omjeru otope u čistoj vodi pri čemu nastaje željeni kompleks tipične tamno zelene boje.



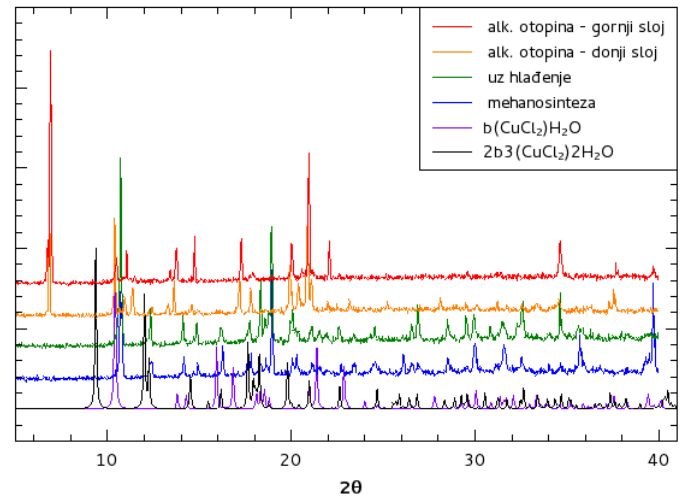
Kako bi se dobio kristalni uzorak potrebno je samo pustiti otopinu da stoji na sobnim uvjetima kako bi otapalo polako isparavalo povećavajući koncentraciju dok na kraju iz prezasićene otopine ne počnu rasti kristali. Problematično je to što vodena otopina $2\text{b}\cdot 3(\text{CuCl}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ visoke koncentracije ima vrlo veliku viskoznost što uvelike otežava jednostavan rast kristala. Za sintezu su korišteni betain monohidrat ($((\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO}\cdot\text{H}_2\text{O})$) i bakrov(II)

klorid dihidrat ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) p.a. te destilirana voda. Navedena jednostavna procedura iz literature nije davala očekivane rezultate. U viskoznoj zasićenoj otopini nisu nastajali željeni kristali uzorka ni nakon višetjednog stajanja. Osim toga, otopina je nakon nekog vremena počela mijenjati boju ukazujući na to da su se molekule betaina počele raspadati što je najvjerojatnije uzrokovano dugotrajnim izlaganjem vodenom okruženju i sobnoj temperaturi. Kako bi se to izbjeglo, isprobane su neke metode ubrzanog poticanja kristalizacije.

Zbog pretpostavke da je jedan od razloga raspada betaina predugo izlaganje vodi, sintezu se prvo pokušalo provesti u alkoholnoj otopini. Iz otopine se brzo taložio zeleni prah, ali se nisu uspjeli postići uvjeti za rast većih kristala. Od korištenja alkohola se ipak još nije odustalo pa je iduće pokušano potaknuti taloženje i rast kristala dodavanjem alkohola u vodenu otopinu. Ideja je da će se, kako je spoj slabije topljiv u alkoholu, njegovim dodatkom u otopinu smanjivati topljivost spoja te da će on brže početi kristalizirati. Dodavanjem alkohola u vodenu otopinu razdvajaju se dva sloja od kojih je donji tamniji i viskoziji. Njegov volumen se ne mijenja značajno dodavanjem alkohola pa se on tretira kao zaostatak originalne otopine uz dodatak malo alkohola dok je gornji sloj novonastala alkoholna otopina. Slojevi su odvojeni te su kraćim stajanjem u oba slučaja počeli rasti kristali. Kristali su bili odgovarajuće zelene boje, ali su bili igličasti, Slika 4 što je bila prva indikacija da nešto nije u redu obzirom da se za $2b \cdot 3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ očekuju pločasti i kristali punog volumena kao na Slici 2.

Drugi način poticanja kristalizacije je bilo pothlađivanje otopine. U tom slučaju je ideja da se smanjenjem temperature smanjuje topljivost te se za manje koncentracije postiže zasićenje otopine odnosno, daljnjim hlađenjem i prezasićenje iz kojeg je lako potaknuti kristalizaciju. Hlađenjem se također smanjuje rizik od raspada molekula betaina. Ova se metoda pokazala uspješnom u poticanju kristalizacije te je nakon prve potaknute klice kristala otopina ostavljena da polako kristalizira na sobnim uvjetima. Dobiveni su polikristalini uzorci, odgovarajuće zelene boje, ali ovoga puta i geometrije koja je bila sličnija monokristalu željenog uzorka (Slika 2).

Isprobana je još jedna metoda sinteze koja se fundamentalno razlikovala od prethodnih, mehanokemijska sinteza u čvrstom stanju. Mješanjem i zajedničkim mljevenjem stehiometrijskog omjera prahova reaktanata često je moguće dobiti željeni produkt na puno čistiji način nego otopinskom kemijom [6][7]. Sinteza u čvrstom stanju je provedena mljevenjem reaktanata u ahatnom tarioniku te je dala svijetlo zeleni prah. Stajanjem na zraku je prah nakon nekoliko dana prešao u tamno zelenu viskoznu tekućinu iz koje su počeli kristalizirati pravilni zeleni kristali koji su po geometriji također odgovarali poznatom uzorku (Slika 2). Energija uložena ručnim mljevenjem vjerojatno nije bila dovoljna za potpunu reakciju te je ona polako napredovala starenjem i utjecajem vlage iz zraka do kritičnog trenutka kada je naglo prožela



Slika 5: Usporedba spektara renevske difrakcije na praškastim uzorcima za četiri sintetizirana uzorka i dva spektra generirana iz strukture $2b \cdot 3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i strukture sličnog spoja, $b \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (preuzeta struktura iz [8]). Intenziteti signala su u proizvoljnim jedinicama te su signali pomaknuti po y-osi radi preglednosti.

čitav sustav.

Raznim metodama sinteze su dobivena četiri reproducibilna uzorka kristala (dva dodatkom alkohola, jedan hlađenjem otopine i jedan mehanosinteza) koji su podvrgnuti strukturnoj analizi renevske difrakcijom.

Renevska difrakcija i rasprava rezultata

Renevska difrakcija je vjerojatno najvažniji i nezaobilazan alat u određivanju sktrukture uzoraka u čvrstom stanju. Spektar dobiven difrakcijom na praškastom uzorku služi kao "otisak prsta" pojedinog kristala te se može koristiti za identifikaciju uzoraka te za određivanje općenitijih karakteristika kristala. Spektar snimljen na monokristalu uzorka je složeniji i bogatiji informacijama te se iz njega može u potpunosti riješiti kristalna struktura i za nepoznati uzorak. Nama je na raspolaganju bio samo instrument za difrakciju na praškastim uzorcima te smo spektre s njega mogli uspoređivati s računalno generiranim spektrom baziranim na strukturi iz literature [5]. Spektar je generiran, kao i strukture na Slici 3, u besplatnom kristalografskom programu Mercury 3.5.

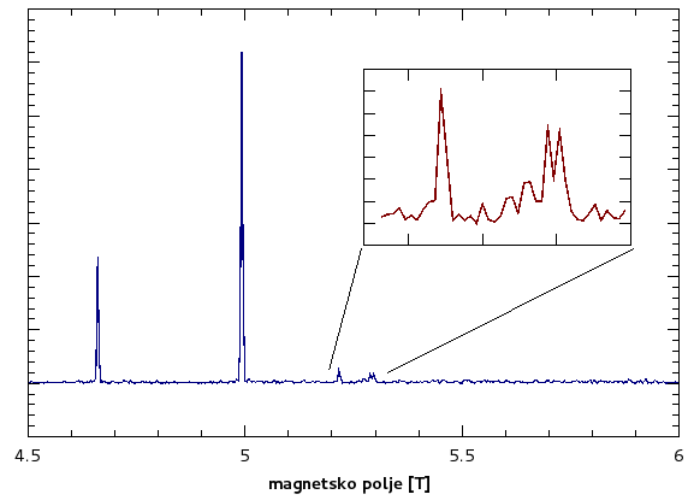
Kristalni uzorci su za potrebe snimanja renevske difrakcije usitnjeni, tj. samljeveni u prah. Dobiveni spektri su uspoređeni međusobno i s teorijskim spektrom za željenu strukturu na Slici 5. Iz usporedbe se vidi da su kristalni uzorci dobiveni iz dvaju slojeva dobivenih dodatkom alkohola jednaki, ali se značajno razlikuju od željene strukture $2b \cdot 3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. To se moglo očekivati već iz oblika i vrste kristala tih uzoraka, koji nisu odgovarali onima za željeni konačni produkt. Također se vidi da su strukture kristala dobivenih hlađenjem vo-

dene otopine i mehanosintezom jednake, ali se ni njihov spektar ne poklapa sa spektrom koji se očekuje od $2b \cdot 3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristala željene strukture, iako spektri jesu sličniji.

Uzrok krive strukture kod prva dva uzorka očito leži u dodatku alkohola. Pretpostavka je da on ili mijenja uvjete kristalizacije pa je dobiven polimorf željenog spoja ili, što je vjerojatnije, se molekule etanola ugrađuju u samu strukturu, bilo kao kristalni dodatak ili kokristal, bilo da zamjenjuju jednu ili obje molekule vode na krajevima samog kompleksa. Za druga dva uzorka je teže odrediti uzrok neslaganja spektara. U njima se nalaze samo reaktanti potrebni za sintezu spoja i to u točnom stehiometrijskom omjeru. Postoji mogućnost da su dobiveni kristali polimorfi željenog uzorka, ali je iznenađujuće da bi u dvije tako različite sinteze nastao isti polimorf, pogotovo pošto postojanje istoga nije prijavljeno u dosadašnjim opisima sinteze u literaturi. Spoj sličan ciljanom, u kojem su betain i bakrov klorid u omjeru 1:1 je također poznat [8] pa su spektri uspoređeni i s njegovim kako bi se eliminirala mogućnost da je sinteza slučajno krenula u tom smjeru, s krivim omjerom reaktanata u samom kompleksu. Spektri se očito ne poklapaju pa je time eliminirana i ta mogućnost. U trenutku je najvjerojatnije objašnjenje to da, obzirom kako su kristali i struktura $2b \cdot 3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ krhki, prilikom mljevenja uzoraka u pripremi za snimanje difrakcije dolazi do dovoljnog prijenosa energije na kristal da se djelomično razara kristalna struktura. Tu mogućnost je potvrdio i E. Haussühl, originalni autor spoja [5]. Rješenje problema bi dalo snimanje renegenske difrakcije na monokristalu te potpuno rješavanje strukture ili usporedba podataka iz drugih metoda karakterizacije kao što su na primjer termoanalitičke metode TGA (termogravimetrijska analiza) i DSC (diferencijalna skenirajuća kalorimetrija).

NMR

Nuklearna magnetska rezonancija (NMR) je jedna od vrlo važnih eksperimentalnih tehnika u prirodnim znanostima općenito. Primjenu je, uz male varijacije, našla u širokom spektru područja: od strukturne biologije, preko određivanja struktura, primarno organskih, molekula u kemiji, do fizike kondenzirane materije. U fizici NMR predstavlja vrlo moćnu tehniku koja koristi selektivno određene jezgre u materijalu kao sonde za njihovu okolinu i vrste interakcija koje s tom okolinom imaju. Osnovni princip rada se temelji na pobuđivanju i praćenju relaksacije spinova jezgara. Nametanjem vanjskog magnetskog polja dolazi do Zeemanovog cijepanja spinskih nivoa jezgara te spinovi zauzimaju osnovno stanje, radi jednostavnosti recimo da se orijentiraju u smjeru polja. Spinovi precesiraju oko smjera vanjskog magnetskog polja frekvencijom koja se naziva Larmorova, a dana je umnoškom giromagnetskog faktora



Slika 6: NMR spektar na temperaturi 20 K i magnetskom polju u blizini 5 T. Umetak je uvećani dio spektra u kojem se vide signali ^{13}C jezgara iz uzorka. Intenziteti signala su u proizvoljnim jedinicama.

jezgre i vanjskog magnetskog polja:

$$\omega_L = -\gamma \vec{B}. \quad (3)$$

Spinove se pobuđuje radiofrekventnim pulsom upravo te frekvencije što dovodi sustav u stanje inverzije populacije, tj. dolazi do okretanja spinova. Pošto ona ovisi i o samoj jezgri i o vanjskom polju, ugađanjem jačine polja i frekvencije pobude može se selektivno promatrati pojedina željena jezgra. Utjecaj okoline jezgre u materijalu je takav da ona modificira lokalno polje koje jezgra vidi pa to pomiče signal takve jezgre u spektru [9][10].

Kako se nije uspio potvrditi sigurno identiteted sintetiziranih kristala, dogovorena je suradnja s E. Haussühлом u zamjenu za uzorak $2b \cdot 3(\text{CuCl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Za NMR spektroskopiju je korišten Tecmag Apollo instrument i supravodljivi Oxford Instruments magnet. Snimljen je spektar uzorka na 20 K i u polju u blizini 5 T na pobudnim frekvencijama koje odgovaraju jezgri bakra ^{63}Cu te je dobiveni spektar prikazan na Slici 6. Dva izražena signala potječu od relaksacija metalnog bakra iz pobudne zavojnice namotane oko uzorka te se pripisuju jezgrama ^{63}Cu i ^{65}Cu s približnim omjerom 2:1 (odgovara omjeru količina tih izotopa u prirodi). Signal bakra iz uzorka nije zapažen u prikazanom dijelu spektra što može značiti dvije stvari: da je signal uslijed utjecaja okoline u uzorku pomaknut izvan ovog spektralnog intervala, što je malo vjerojatno, ili da je relaksacija spinova toliko brza da pada u mrtvo vrijeme instrumenta pa nije moguće izmjeriti signal, što je puno vjerojatnija opcija. Opažena su još tri signala u spektru, uvećana na umetku Slike 6, koji su pripisani jezgrama ugljika. Ugljik ^{12}C nije NMR aktivan, ali ^{13}C je. Njega u prirodi ima vrlo malo što objašnjava zašto su signali tako niski. Nadalje, s obzirom da je molekula trimera centralno simetrična, ugljik ima samo tri neekvivalentne pozicije u cijeloj molekuli: jednu

čine tri ugljika u metilnim skupinama vezanima na atom dušika, druga je α -C položaj u aminokiselini, a treća atom ugljika u karboksilatnoj skupini. Pri tome bi drugi i treći signal trebali imati međusobno sličniji pomak u spektru što je i slučaj koji se vidi u mjerenju. Nažalost, zbog slabog intenziteta signala ^{13}C jezgara, njihove velike relativne udaljenosti od samih spinova u trimera te složenog načina mogućih vezanja na ionako netrivialan spinski spektar trimera, mjerenja ^{13}C NMR-a nisu zadovoljavajuća opcija za istraživanje ovog sustava.

Zaključak

Predstavljen je novi modelni spoj za istraživanje kvantnih faznih prijelaza u kvazi-2D magnetskim izolatorima, sustav spinskih trimera $2\text{b}\cdot 3(\text{CuCl}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Opisane su glavne spinske karakteristike takvih, pa tako i ovog, sustava te je opisana njegova struktura. U sklopu ovog seminara se pokušalo sintetizirati uzorak tog sustava za daljnja istraživanja prvenstveno fokusirana na metodu nuklearne magnetske rezonancije (NMR) koja još nisu rađena na tom sustavu. Unatoč jednostavnom osnovnom postupku sinteze, naišlo se na probleme pri kristalizaciji uzorka koje se pokušalo zaobići alternativnim metodama. Tako su dobivena dva para uzoraka te je njihova struktura analizirana rengenom difrakcijom na prahu. Spektari su pokazali da su dva i dva uzorka istovjetne struk-

ture, ali se nisu poklapali s predviđenim spektrom željene strukture $2\text{b}\cdot 3(\text{CuCl}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ponuđena su razna objašnjenja razlika u spektrima te se bez dodatnih informacija jedan par uzorka nije mogao konačno odbaciti iz razmatranja da je željeni uzorak dobiven. Zbog nedostatka informacija o izvornom spoju, uspostavljena je suradnja s E. Haussühlom koji je ponudio uzorak iskorišten za mjerenje NMR spektra. Spektar je izmjeren na 20 K te je iz nedostatka signala bakrovih jezgara iz uzorka zaključeno da je njihova relaksacija prebrza da bi se mogla pouzdano mjeriti te se moralo odustati od potrage za kvantnim magnetskim faznim prijelazom koji se događa na još nižim temperaturama. Primjećen je i prokomentiran spektar ^{13}C jezgara, ali on nažalost nije pogodan za proučavanje spinskih svojstava uzorka.

Zahvale

Zahvaljujem mentoru doc. Mihaelu Grbiću na uloženom trudu te prof. Miroslavu Požeku što su me primili i omogućili mi rad u laboratoriju. Također zahvaljujem doc. Dominiku Cinčiću s Kemijskog odsjeka PMF-a u Zagrebu i njegovim suradnicima što su mi omogućili i pomogli oko snimanja spektara rengenom difrakcije te na vrlo korisnim savjetima i raspravama vezanima uz strukturu i sintezu uzorka.

-
- [1] K. Remović-Langer, L. Wiehl, B. Wolf, N. Hasselmann, F. Sauli, P. Kopietz, M. Lang, *J. Phys.: Condensed Matter* **21**, 185013 (2009).
 - [2] M. Sanda *et al.*, *J. Phys.: Conf. Ser.* **400**, 032054 (2012).
 - [3] Y. Hasegawa, M. Matsumoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**, 094712 (2012).
 - [4] K. Remović-Langer, "*Magnetic characteristics of metal organic low-dimensional quantum spin systems at low temperatures*", doktorska disertacija, Frankfurt am Main (2010).
 - [5] L. Wehl, J. Schreuer, E. Haussühl, P. Hofmann, *Z. Kristallogr. NCS* **223**, 487-488 (2008).
 - [6] K. D. M. Harris, *Nat. Chem.* **5**, 12-14 (2013).
 - [7] T. Frišić *et al.*, *Nat. Chem.* **5**, 66-73 (2013).
 - [8] L. Wehl, J. Schreuer, E. Haussühl, P. Hofmann, *Z. Kristallogr. NCS* **223**, 485-486 (2008).
 - [9] A. Abragam, "*The Principles of Nuclear Magnetism*", Oxford at the Clarendon Press. (1961).
 - [10] C. P. Slichter, "*Principles of Magnetic Resonance*", Springer-Verlag (1989).