

# Molekulární magnetismus: jednomolekulové magnety a exotické komplexy

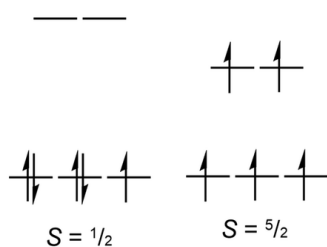
**Vedoucí projektu:** Lenka Kubíčková ([kubickol@fzu.cz](mailto:kubickol@fzu.cz))

**Pracoviště:** [Laboratoř Mössbauerovy spektroskopie](#), KFNT, MFF UK  
ve spolupráci s [Oddělením magnetik a supravodičů](#), FZU, AV ČR

**Klíčová slova:** molekulární magnetismus, výměnné interakce, transfer náboje, CT přechody, organometalické sloučeniny, ligandové pole

**Časová náročnost:** předpokládáno 80 hodin

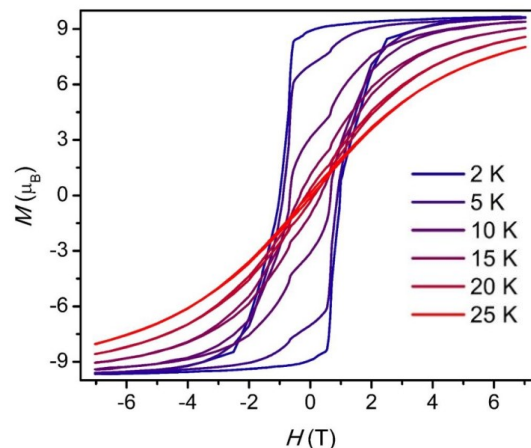
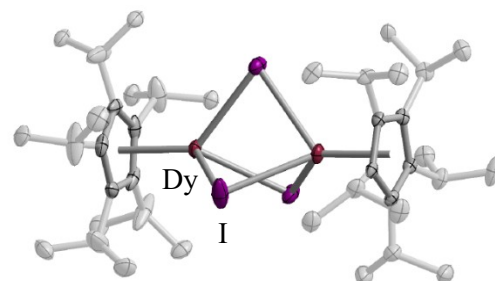
Ačkoli pojmy jako molekuly a komplexní (koordináční) sloučeniny působí jako vystříženy z chemie, molekulární magnetismus nabízí nepřehledné možnosti v oblasti základního fyzikálního výzkumu s přesahem do nejmodernějších aplikací v oblasti molekulové elektroniky a spintroniky, magnetických pamětí a např. spinových qubitů (kvantových bitů). Z širokého záběru molekulárního magnetismu se blíže seznámíme s tématem jednomolekulových magnetů.



Obr. 1. Příklad obsazenosti energetických hladin jednotlivých d-orbitalů iontu kovu s pěti d-elektrony (např. Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>): nízkospinový (vlevo) a vysokospinový (vpravo) stav. [1]

valenčních elektronů centrálního iontu a jejich rozdělení mezi jednotlivé orbitály, které jsou spoluurčeny strukturou dané molekuly, mohou kovové ionty dosahovat různých spinových stavů, kdy tzv. vysokospinový stav má nejvyšší magnetický moment (obr. 1). V molekulách s více kovovými ionty (dinukleární, oligonukleární až polynukleární komplexy) mohou kovové ionty vzájemně (případně i s ligandy nesoucími nespárované elektrony) interagovat prostřednictvím výměnných interakcí, které mohou být antiferomagnetické či ferromagnetické. Speciální kategorií jsou jednoiontové magnety s jediným kovovým atomem (převážně s f-kovy). Geometrie molekuly a organické ligandy se zásadně podílejí na výsledných vlastnostech těchto molekul, protože prostřednictvím tzv. ligandového pole ovlivňují spinový stav kovových iontů, ale i celkovou magnetickou anisotropii, a tedy směr magnetického momentu.

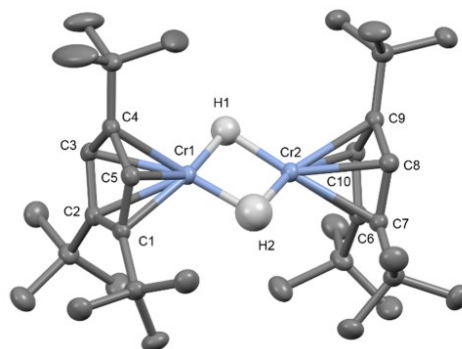
Molekuly některých komplexních a organometalických sloučenin se za nízkých teplot chovají jako tzv. *jednomolekulové magnety*, charakterizované magnetickou bistabilitou, hysterezí a tzv. blokační teplotou, zatímco při vyšších teplotách jde o normální paramagnetické látky. Tyto molekuly obsahují jeden nebo více kovových iontů (např. kovy vzácných zemin jako Dy či Tb nebo přechodné kovy jako Fe či Mn) a na ně navázané organické ligandy. Magnetický moment centrálních kovů souvisí v první aproximaci s počtem nespárovaných elektronů  $n$ , a tedy s celkovým spinem atomu ( $n/2$ ). V závislosti na počtu



Obr. 2. Příklad jednomolekulového magnetu – dinukleární komplex s kovovou vazbou mezi ionty Dy<sup>3+</sup>, jodidovými můstkami a cyklopentadienylovými ligandy, dole hysterezní magnetizační křivka ukazující, že komplex je za nízkých teplot v magneticky blovaném stavu. [2]

Ve zvláštních případech mohou komplexy vykazovat některé exotické jevy a také přechody, např. mohutný *teplotně nezávislý paramagnetismus* (tj. nesplňující typickou curieovskou závislost  $\chi = C/T$ ), *spinové přechody* (změna spinového stavu, kdy dojde k přeuspořádání elektronů mezi orbitály kovu) nebo přechody založené na *přenosu náboje* (přenos elektronů mezi atomy kovu nebo kovem a ligandem, „charge transfer“ – CT). Některé ligandy totiž mohou fungovat i jako rezervoáry elektronů, které mohou elektrony s centrálním kovem reverzibilně vyměňovat.

V tomto projektu se zaměříme zejména na vysokospinové komplexy železa a chromu s objemnými cyklopentadienylovými ligandy (viz např. obr. 3), případně i další magneticky zajímavé komplexní sloučeniny. Z hlediska architektury půjde z větší části o dinukleární komplexy (obr. 2,3). Zajímá nás budou především interakce mezi kovovými atomy navzájem a role ligandů, budeme studovat jejich vliv na výsledné magnetické vlastnosti daného komplexu a budeme se věnovat případným přechodům projevujícím se změnou magnetického stavu.



Obr. 3. Dinukleární komplex  $\text{Cr}^{2+}$  s hydridovými můstky a objemnými cyklopentadienylovými ligandy. [3]

Cílem projektu je fyzikální studium vybraných molekulových látek s kovovými atomy, především z hlediska jejich magnetických vlastností. Těžiště experimentální části projektu tedy bude spočívat v magnetometrii na principu SQUID (superconducting quantum interference device) a vibrační magnetometrii (VSM), při nichž se zaměříme především na teplotní závislosti magnetické susceptibility v stejnosměrných i střídavých polích a proměření magnetizačních křivek v závislosti na vnějším magnetickém poli. Při studiu molekul, které budou obsahovat ionty železa, využijeme také metodu Mössbauerovy spektroskopie, abychom zjistili spinový stav železa a sledovali případný transfer elektronů mezi atomy železa a ligandy. V závislosti na časové náročnosti experimentů nebo zájmu studenta lze projekt obohatit o DFT výpočty elektronové struktury a výměnných konstant.

V případě zájmu studenta lze na výsledky tohoto projektu snadno navázat v bakalářské nebo diplomové práci.

Zdroje obrázků:

- [1] S.A. Malcolm Halcrow, M.A. Halcrow, Manipulating metal spin states for biomimetic, catalytic and molecular materials chemistry, *Dalt. Trans.* 49 (2020) 15560–15567. doi:10.1039/D0DT01919D.
- [2] C.A. Gould, K.R. McClain, D. Reta, J.G.C. Kragoskow, D.A. Marchiori, E. Lachman, E.S. Choi, J.G. Analytis, R.D. Britt, N.F. Chilton, B.G. Harvey, J.R. Long, Ultrahard magnetism from mixed-valence dilanthanide complexes with metal-metal bonding, *Science*. 375 (2022) 198–202. doi:10.1126/science.abl5470.
- [3] I. Smytschkow, W. Gidt, Y. Sun, J. Langer, T. Böttcher, L. Kubíčková, O. Kaman, H. Sitzmann, Chromium(II) Alkylcyclopentadienyl Complexes with Carbon or Hydride Donor Ligands, *Organometallics*. 40 (2021) 2951–2969. doi:10.1021/acs.organomet.1c00159.