

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO MATEMATIČKI FAKULTET

Jana Mužević

**Priprava i anizotropna magnetska svojstva  
jediničnih kristala hibridnih metalo-organskih  
perovskita  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{M}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]$  (M = Cu, Mn i  
Co)**

Zagreb, 2024.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za eksperimentalnu fiziku Fizičkog odsjeka Sveučilišta u Zagrebu Prirodoslovno matematičkog fakulteta, pod mentorstvom prof. dr. sc. Damira Pajića i neposrednim vodstvom Nikoline Penić, mag. educ. phy. et chem. i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2023/2024.

Istraživanje je financirano projektom Hrvatske zaklade za znanost IP-2022-10-6321 Evolucija složenih magnetskih i polarnih uređenja iz jednostavnih 2D podstruktura u slojevitim hibridnim organsko-anorganskim halogenometalima (HOI2DEM).

# POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA

**Gua** – Gvanidiniј

**SQUID** – Superconducting Quantum Interference Device

**PXRD** – Difrakcija rendgenskih zraka na polikristalnom uzorku (engl. *powder x-ray diffraction*)

**SCXRD** – Difrakcija rendgenskih zraka u jediničnom kristalu (engl. *single crystal x-ray diffraction*)

**HOIP** – Hibridni metalo-organski perovskiti (engl. *hybrid organic-inorganic perovskites*)

**CSD** – Baza kristalografskih strukturnih podataka (engl. *Cambridge Structural Database*)

**FM** – Feromagnet (engl. *ferromagnet*)

**AFM** – Antiferomagnet (engl. *antiferromagnet*)

**ZFC** – krivulja magnetizacije nakon hlađenja bez prisutnosti magnetskog polja (engl. *zero field cooled*)

**FC** – krivulja magnetizacije nakon hlađenja u prisutnosti magnetskog polja (engl. *field cooled*)

**Spoj 1** –  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$

**Spoj 2** –  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$

**Spoj 3** –  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$

# Sadržaj rada

<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. LITERATURNI PREGLED .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Perovskiti .....</b>	<b>3</b>
2.1.1. Trodimenzijski hibridni metalo-organski perovskiti.....	4
2.1.2. Pretraga CSD baze perovskitnih struktura sa formijatnim mostom prema organskim kationima na A položaju	6
2.1.3. Pretraga CSD baze perovskitnih struktura sa molekulom gvanidinija na A položaju prema organskim anionima na X položaju	7
<b>2.2. Porijeklo magnetizma u atomu .....</b>	<b>9</b>
2.2.1. Dijamagnetizam, paramagnetizam, antiferomagnetizam i feromagnetizam.....	10
2.2.2. Magnetska susceptibilnost, $\chi$ .....	11
2.2.3. Niskodimenzionalni spinski sustavi.....	12
<b>3. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA .....</b>	<b>13</b>
<b>4. MATERIJALI I METODE.....</b>	<b>14</b>
<b>4.1. Sinteza spojeva .....</b>	<b>16</b>
4.1.1. Sinteza $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ (1) .....	16
4.1.2. Sinteza $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (2) .....	16
4.1.3. Sinteza $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ (3) .....	16
<b>4.2. Priprava monokristala.....</b>	<b>17</b>
4.2.1. Priprava monokristala $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ (1).....	17
4.2.2. Priprava monokristala $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (2).....	18
4.2.3. Priprava monokristala $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ (3).....	19
<b>5. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>20</b>
<b>5.1 Analiza kristalografskih podataka .....</b>	<b>20</b>
5.1.1. Kristalna struktura spojeva $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ (1), $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (2) i $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ (3)	20
<b>5.2. Analiza magnetskih svojstava spojeva na polikristalnom uzorku .....</b>	<b>23</b>
5.2.1. Mjerenja magnetizacije spojeva $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ (1), $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (2) i $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ (3) na polikristalnom uzorku.....	23
5.2.2. Primjena Curie-Weissove prilagodbe za spojeve 1, 2 i 3.....	24
5.2.3. Magnetizacija polikristalnog uzorka spoja $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ (1) .....	26
5.2.4. Magnetizacija polikristalnog uzorka spoja $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (2) .....	30
5.2.5. Magnetizacija polikristalnog uzorka spoja $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ (3) .....	33
<b>5.3. Analiza magnetskih svojstava monokristalnih spojeva .....</b>	<b>35</b>
5.3.1. Mjerenja magnetizacije spojeva $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (2) i $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ (3) na monokristalu	35
5.3.2. Magnetska anizotropija spoja $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (2) .....	37
5.3.3. Magnetska anizotropija spoja $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ (3) .....	40

<b>6. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>44</b>
<b>7. POPIS LITERATURE .....</b>	<b>46</b>
<b>8. PRILOZI.....</b>	<b>48</b>
<b>8.1. Difraktogrami.....</b>	<b>48</b>
<b>SAŽETAK .....</b>	<b>51</b>
<b>SUMMARY .....</b>	<b>52</b>
<b>ZAHVALE.....</b>	<b>53</b>
<b>ŽIVOTOPIS .....</b>	<b>54</b>

# 1. UVOD

Pojam perovskita danas se odnosi na klasu spojeva specifične kristalne strukture (nalik mineralu perovskitu  $\text{CaTiO}_3$ ) koja omogućuje razvoj perovskitnih materijala s tehnološki važnim svojstvima za različite primjene (solarne ćelije, fotodiode, optoelektrici, senzori, multiferoici). Ovu klasu spojeva odlikuje općenita formula  $\text{ABX}_3$  gdje su A i B kationi različitih veličina, a X je anion koji se koordinira na B kation. Nadalje, u posljednje vrijeme u fizici materijala i kemiji čvrstog stanja velika pažnja je usredotočena na razvoj hibridnih metalo-organskih perovskita u kojima je A položaj i/ili X položaj zamijenjen s organskim kationom odnosno, organskim mostom. Upravo zbog svojih anorganskih i organskih strukturnih karakteristika koje omogućavaju dodatna topološka svojstva i fleksibilnost u sintetskim putevima koji anorganski perovskiti ne pružaju, hibridni metalo-organski perovskiti potencijalno su značajni materijal za „energetsku budućnost“.

Prvi cilj ovog rada je priprava i istraživanje magnetskih svojstava triju hibridnih metalo-organskih perovskita  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{M}^{\text{II}}(\text{HCOO})_3]$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Mn}, \text{ i Co}$ ) gdje se na položaju A nalazi molekula gvanidinijska dok se na položaju X nalazi formijatni most. Uvođenjem polarne molekule gvanidinijska u šupljinu kubne perovskitne rešetke nastojala se je dobiti kristalna struktura koja pripada necentrosimetričnoj točkinoj grupi s jedinstvenom polarnom osi što bi omogućilo da dobiveni spojevi posjeduju feroelektrična svojstva. Također, uvođenje kratkog formijatnog mosta na položaj X u perovskitnu strukturu omogućilo bi feromagnetsko ili antiferomagnetsko vezanje između metalnih atoma što bi u konačnici zajedno sa prethodno navedenim feroelektričnim svojstvom dalo multiferoični materijal.

Do sada su vrlo detaljno provedena znanstvena istraživanja (magnetska i električna mjerenja) na jediničnom kristalu za spoj  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ .<sup>1,2</sup> Upravo zbog zanimljivih svojstava spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  nastala je motivacija da se pokušaju dobiti monokristali spojeva  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  i  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  dovoljne kvalitete za daljnja mjerenja magnetskih svojstava. Budući da navedeni jedinični kristali do sada nisu uspješno sintetizirani drugi cilj ovog rada je fino podešavanje uvjeta (temperatura, vrsta otapala, omjer i koncentracija reaktanata) složenog trokomponentnog sintetskog puta za dobivanje dovoljno kvalitetnih (velikih i dobro definirane morfologije) jediničnih kristala perovskitnih struktura  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  i  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ .

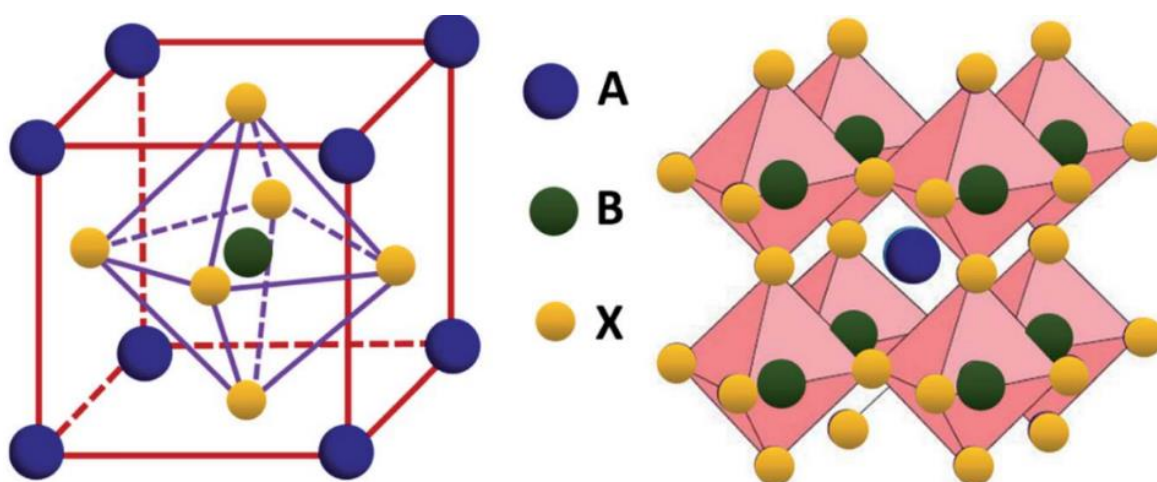
Treći cilj ovog rada je po prvi puta provesti magnetska istraživanja na jediničnim kristalima spojeva  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  i  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  što bi omogućilo razumijevanje korelacije kristalne strukture i njenog sastava sa vrstom, temperaturom magnetskog uređenja i magnetskom anizotropijom.

Ovakva sintetska i magnetska istraživanja gore navedenih trodimenzijskih perovskita omogućila bi fundamentalno razumijevanje navedenih topoloških svojstava kao i razumijevanje strukturnih značajki koje dovode do samog fenomena što je od presudne važnosti za daljnji sintetski dizajn i funkcionalizaciju ovih materijala.

## 2. LITERATURNI PREGLED

### 2.1. Perovskiti

Perovskit je mineral kalcijeva titanata kemijske formule  $\text{CaTiO}_3$ . Danas, pojam perovskita se odnosi na bilo koji materijal koji ima kristalnu strukturu nalik  $\text{CaTiO}_3$ , a može se opisati općom kemijskom formulom  $\text{ABX}_3$ . A i B predstavljaju dva metalna iona s različitim atomskim polumjerom, dok X ukazuje na anion koji se koordinira u obliku oktaedra na B položaju. Susjedni  $\text{BX}_6$  oktaedri trodimenzionalno su povezani tako da dijeljenjem svojih vrhova stvaraju okvir strukture sa šupljinom u kojoj se nalazi kation na A položaju.<sup>3</sup>



**Slika 1.** Perovskitna struktura opće formule  $\text{ABX}_3$  gdje je lijevo prikazana jedinična ćelija<sup>4</sup>

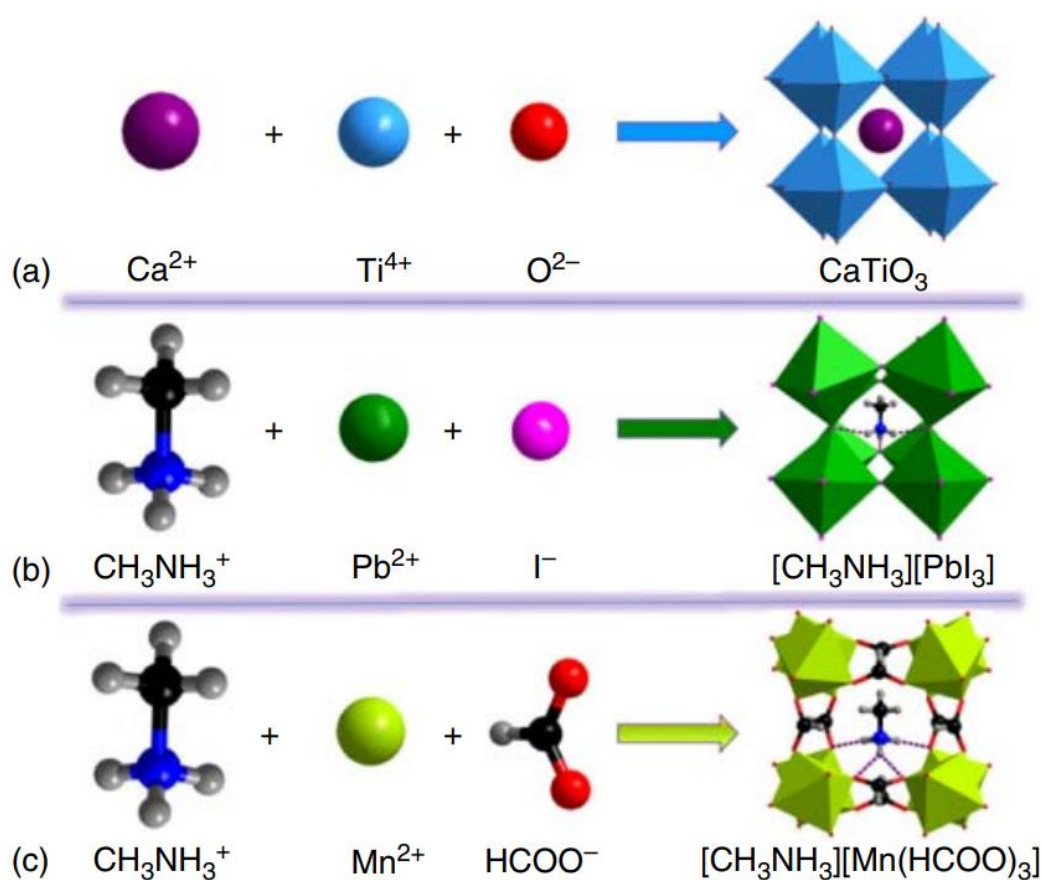
Zbog raznolikih mogućnosti supstitucije raznim molekulskim komponentama na položajima A, B i X, perovskiti opće strukturne formule  $\text{ABX}_3$  su danas iznimno važni u znanosti materijala i kemiji čvrstog stanja. Jedan od takvih primjera je i  $\text{BaTiO}_3$  koji ima dielektrična i piezoelektrična svojstva. Nadalje, usprkos činjenici da postoje brojne mogućnosti supstitucije navedenih položaja, sinteza perovskita još i danas predstavlja izuzetno veliki izazov u kemiji čvrstog stanja zbog manjeg izbora dostupnih aniona od kationa kao i zbog razlika u veličini pojedinih aniona.<sup>5</sup>

U nedavnim istraživanjima zamjenom monoatomskih iona na A ili X položajima s ionima molekula dobivena je nova skupina hibridnih perovskita (organsko-anorganski) u kojima se znatno razlikuju funkcionalna svojstva u usporedbi s tipičnim perovskitima.<sup>6</sup> Jedan od takvih primjera hibridnih perovskita su halidni perovskiti koji su danas vrlo obećavajući u fizici materijala zbog svoje optoelektronske primjene.<sup>5</sup>



### 2.1.1. Trodimenzijski hibridni metalo-organski perovskiti

Na položajima A, B i X u perovskitnoj arhitekturi osim metalnih kationa i aniona kisika mogu se nalaziti različite molekulske kompozicije sve dok je između njih zadovoljena ravnoteža naboja i postojeća perovskitna kristalna rešetka. Ukoliko se zamjene anorganski ioni na A ili X položajima s organskim kationima ili molekularno bitopikalnim mostovima (organskim anionima), tada govorimo o hibridnim metalo-organskim perovskitima (HOIP, engl. *hybrid organic-inorganic perovskites*).<sup>3</sup>



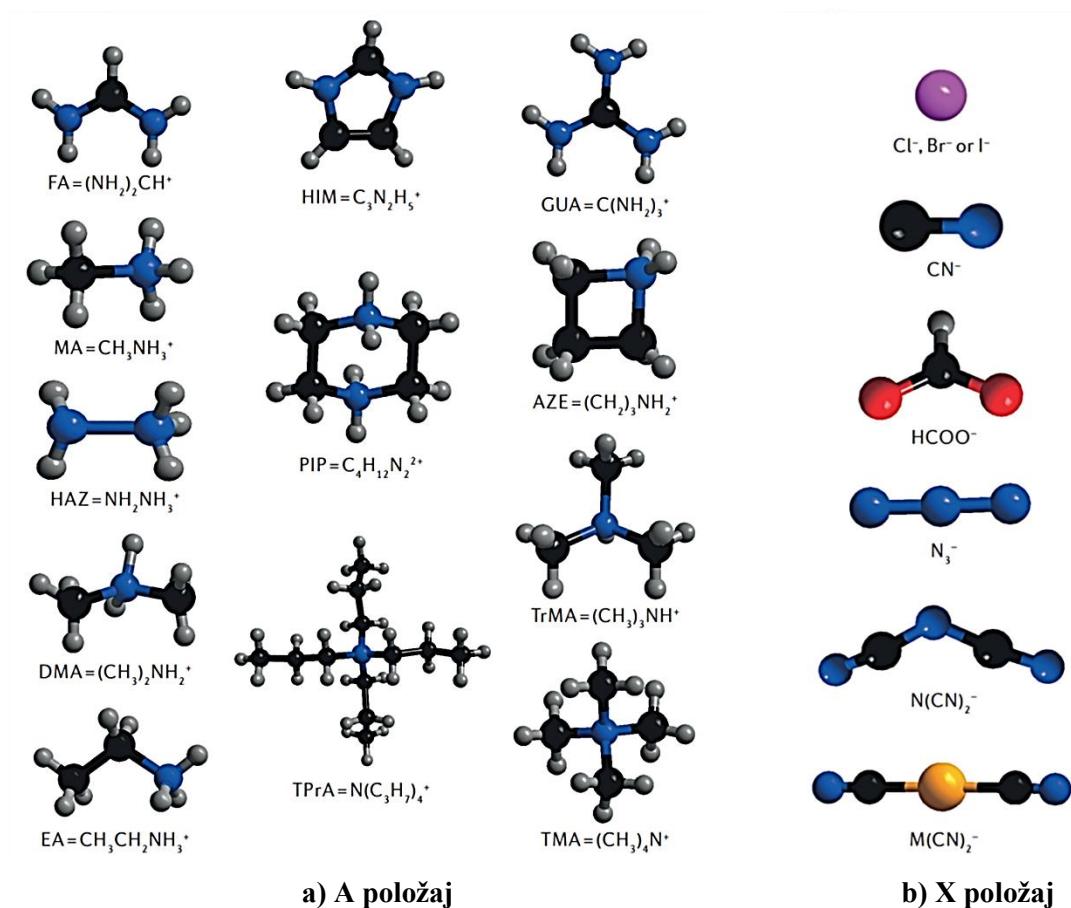
**Slika 2.** Razvoj perovskita od perovskitnih oksida do hibridnih metalo-organskih perovskita<sup>7</sup>

a) oksidni perovskit; mineral kalcijeva titanata

b) HOIP s organskim kationom na A položaju

c) HOIP s organskim kationom na A položaju i organskim anionom na X položaju

U posebnom slučaju, ukoliko se na X položaju nalazi molekularni organski anion, HOIP-ove možemo kategorizirati na halidne, azidne, cijanidne, tiocijanatne, hipofosfitne, borohidridne i formijatne itd..<sup>3,6,7</sup>



**Slika 3. a)** Strukturalna raznolikost liganada koji se mogu nalaziti na A položaju HOIP-a<sup>7</sup>  
**b)** Strukturalna raznolikost liganada koji se mogu nalaziti na X položaju HOIP-a<sup>7</sup>

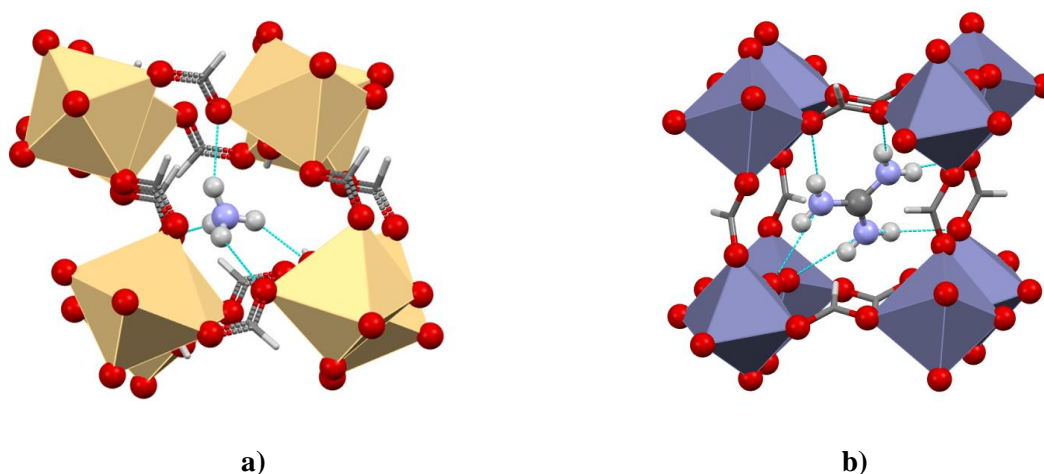
Kao što se vidi iz Slike 3. a) postoji veliki izbor molekula koje se mogu nalaziti na A položaju od kojih je većina kationa monovalentna s par izuzetaka. HOIP-ovi mogu kristalizirati u svih sedam kristalnih sustava, a sama simetrija HOIP-a znatno će ovisiti o veličini, strukturi i prirodi kationa na A položaju. Također, kao što postoji velika raznolikost molekula koje se mogu nalaziti na A položaju isto vrijedi i za molekule na X položaju (Slika 3. b)), ali će u ovom slučaju priroda anionskih mostova znatno utjecati na cjelokupnu strukturu perovskita, odnosno na pomak molekula na A položaju unutar šupljine.<sup>3</sup>

Upravo zbog svojih anorgansko-organskih strukturalnih karakteristika, hibridni metalo-organski perovskiti su izvor nepresušnih zanimljivih svojstava od kojih su magnetska svojstva danas u fizici materijala i kemiji čvrstog stanja jedan od važnijih područja istraživanja. Tako npr. azidni perovskiti pokazuju zanimljiva feroelastična svojstva, dok formijadni perovskiti pokazuju uz feroelektrična također i magnetska uređenja, to jest multiferoična svojstva.<sup>7,8</sup>

### 2.1.2. Pretraga CSD baze perovskitnih struktura sa formijatnim mostom prema organskim kationima na A položaju

Za potrebe ovog istraživanja, baza kristalografskih podataka<sup>9</sup> organskih i metalo-organskih spojeva (CSD, engl. Cambridge Structural Database) 5.38. pretraživana je programom ConQuest 1.21.<sup>10</sup>

Pretraga baze kristalografskih strukturalnih podataka prema organskim kationima na A položaju provedena je u svrhu istraživanja utjecaja organskih kationa na stabilnost i postojanost perovskitne kristalne strukture. Pretragom baze pronađeno je 16 kristalnih struktura u kojima je metalni kation premošten sa formijatnim mostom, a na položaju A imaju molekulu gvanidinija (MUPKUF<sup>11</sup>, YUKTUU<sup>8</sup>, YUKVAC<sup>8</sup>, YUKVEG<sup>8</sup>, YUKVIK<sup>8</sup>, YUKVOQ<sup>8</sup>, YUKVUW<sup>8</sup>), amonijaka (CAHMON02<sup>12</sup>), metilamina (PADJEK<sup>13</sup>), dimetilamina (DADTOS<sup>13</sup>), etilamina (PADJOU<sup>13</sup>), ciklotrimetilenamina (PADKIP<sup>13</sup>) i formaamidinija (DEPJIR01<sup>14</sup>, GOYPAN<sup>15</sup>, GOYPER<sup>15</sup>, WIHTIS<sup>16</sup>). Pretraga CSD baze pokazala je da male molekule koje posjeduju najviše tri atoma koje nisu vodik stvaraju željenu perovskitnu strukturu.<sup>13</sup>



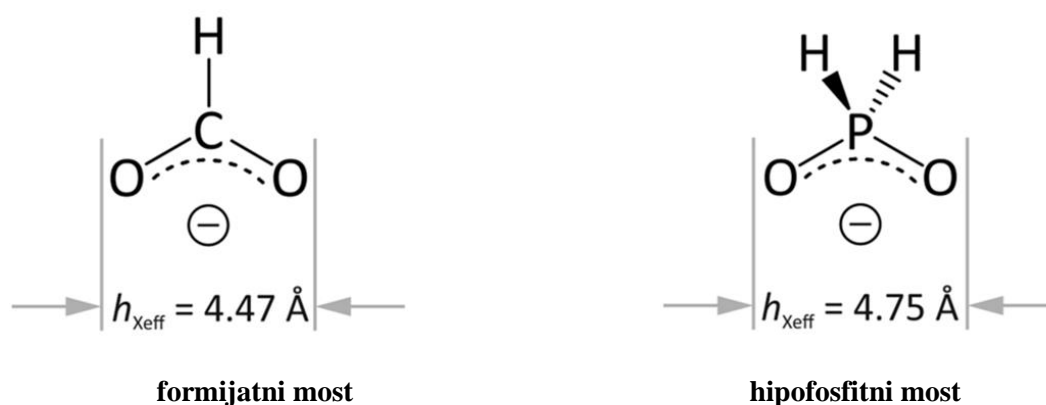
**Slika 4. a)** kristalna struktura spoja  $[\text{NH}_4][\text{Cd}(\text{HCOO})_3]$ ; CAHMON02<sup>12</sup>

**b)** kristalna struktura spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Zn}(\text{HCOO})_3]$ ; YUKVUW<sup>8</sup>

Budući da perovskitna struktura u sebi sadrži strukturne fragmente  $\text{MO}_6$  oktaedre, ograničavanjem parametara pretrage uvjetovano je da je centralni metal oktaedarske koordinacije prijelazni metal  $d$  bloka koji je okružen sa 6 atoma kisika od kojih su tri atoma kisika koji se mogu dalje kovalentno vezati, a tri atoma kisika vezana za formijatni most. Pretraga je sadržavala i strukturni fragment molekule gvanidinija i njegovih derivata pod uvjetima da su pretraženi samo metalo-organski spojevi čije su 3D koordinate atoma određene, gdje je R faktor manji od 0,05, a sama pretraga uključivala je ionske vrste.

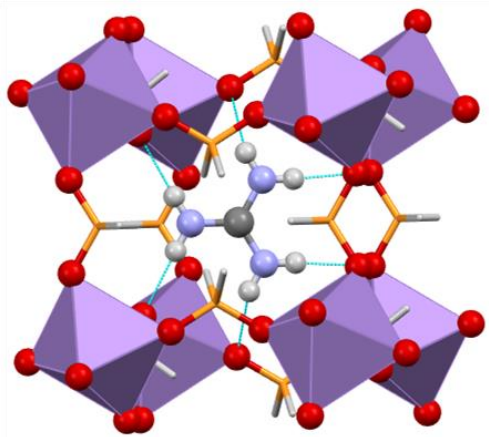
### 2.1.3. Pretraga CSD baze perovskitnih struktura sa molekulom gvanidinijsa na A položaju prema organskim anionima na X položaju

Pretraga CSD baze prema organskim kationima na X položaju provedena je u svrhu istraživanja utjecaja organskih mostova na stabilnost i postojanost perovskitne kristalne strukture. Pretragom baze pronađeno je 7 kristalnih struktura u kojima je na A položaju molekula gvanidinijsa, dok je metalni kation premošten sa hipofosfatnim (GERKIA<sup>6</sup>) i formijatnim (YUKTUU<sup>8</sup>, YUKVAC<sup>8</sup>, YUKVEG<sup>8</sup>, YUKVIK<sup>8</sup>, YUKVOQ<sup>8</sup>, YUKVUW<sup>8</sup>) mostovima. Iz pretrage CSD baze vidi se da je povezivanje metalnih kationa pomoću formijatnog mosta omogućeno na razne načine poput stvaranje syn-syn, anti-anti i syn-syn/anti mostova bez prevelikih steričkih smetnji. Također je uočeno da su perovskitne strukture koje sadrže formijatni most manje istražene od perovskita koji sadrže kraći most poput cijanidnog, azidnog, oksalatnog, acetatnog itd.<sup>17</sup> Nadalje, pretraga CSD baze pokazala je da kristalne strukture u kojima je metalni kation premošten sa hipofosfitnim mostom imaju veću raznovrsnost anorganskih kationa unutar kubne šupljine bez obzira što su formijatni i hipofosfitni most približnih veličina (Slika 5.).

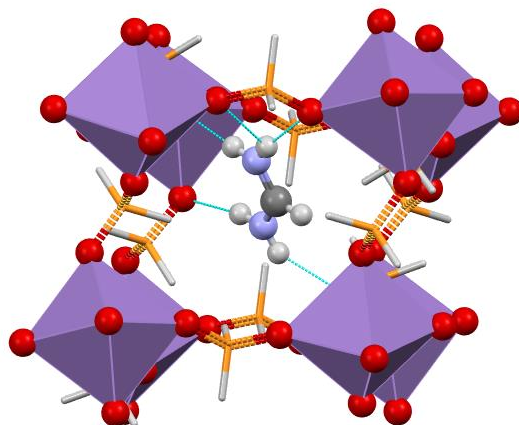


**Slika 5.** Usporedba strukturne veličine formijatnog i hipofosfatnog mosta<sup>6</sup>

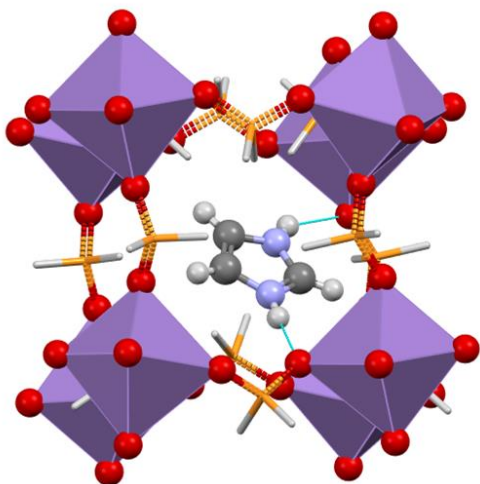
Pretragom baze pronađeno je 4 kristalnih struktura u kojima je metalni kation premošten sa hipofosfitnim mostom, a na položaju A imaju molekulu gvanidinijsa (GERKIA<sup>6</sup>), i formaamidinijsa (GERJUL<sup>6</sup>), imidazola (GERKEW<sup>6</sup>), triazola (GERLAT<sup>6</sup>). Uočeno je da je perovskitna struktura ABX<sub>3</sub> očuvana ukoliko se na A položaju nalaze i veći organski kationi poput imidazola<sup>6</sup> i triazola<sup>6</sup>.



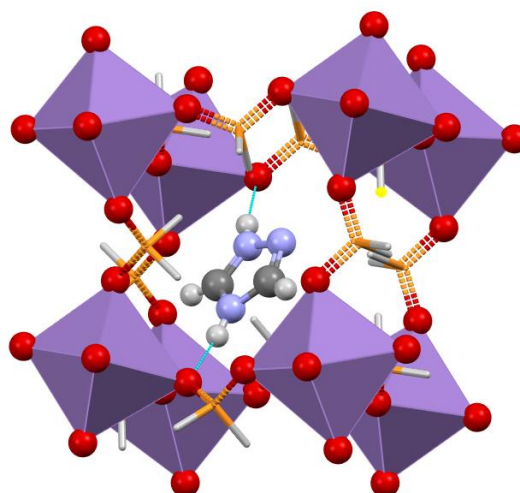
**Slika 6.** Kristalna struktura spoja [GUA][Mn(HCOO)<sub>3</sub>]; GERKIA<sup>6</sup>



**Slika 7.** Kristalna struktura spoja [FA][Mn(HCOO)<sub>3</sub>]; GERJUL<sup>6</sup>



**Slika 8.** Kristalna struktura spoja [IM][Mn(HCOO)<sub>3</sub>]; GERKEW<sup>6</sup>



**Slika 9.** Kristalna struktura spoja [TRZ][Mn(HCOO)<sub>3</sub>]; GERLAT<sup>6</sup>

Nije pronađena niti jedna perovskitna struktura s cijanidnim, dicijanamidnim, tiocijandnim i halidnim mostovima, a da u strukturi kubne šupljine sadrži molekulu gvanidinija na A položaju.

Pretraga je sadržavala samo strukturni fragment molekule gvanidinija pod uvjetima da su pretraženi samo metalo-organski spojevi čije su 3D koordinate atoma određene, gdje je R faktor manji od 0,05, a sama pretraga uključivala je ionske vrste.

## 2.2. Porijeklo magnetizma u atomu

Magnetizam materijala u svojoj je biti čisto kvantno-mehanički fenomen te nema svoj klasični analogon (Lorentzova sila ne vrši rad). Da bi se opisao magnetizam materijala potrebno je riješiti Schrödingerovu jednadžbu. Radi smanjenja kompleksnosti promatrajmo što nam daje Schrödingerovu jednadžbu za atom. Glavni kvantni broj  $n$  određuje energetska nivo elektrona i iako nije direktno povezan sa definiranjem magnetskih svojstava atoma, utječe na kvantne brojeve koji su potrebni za pojašnjenje magnetizma. Orbitalni kvantni broj  $l$  dobiven je iz glavnog kvantnog broja ( $l$  poprima vrijednosti od 0 do  $n-1$ ), a određuje magnitudu orbitalne kutne količine gibanja elektrona. Kutna količina gibanja definira se prema jednadžbi:

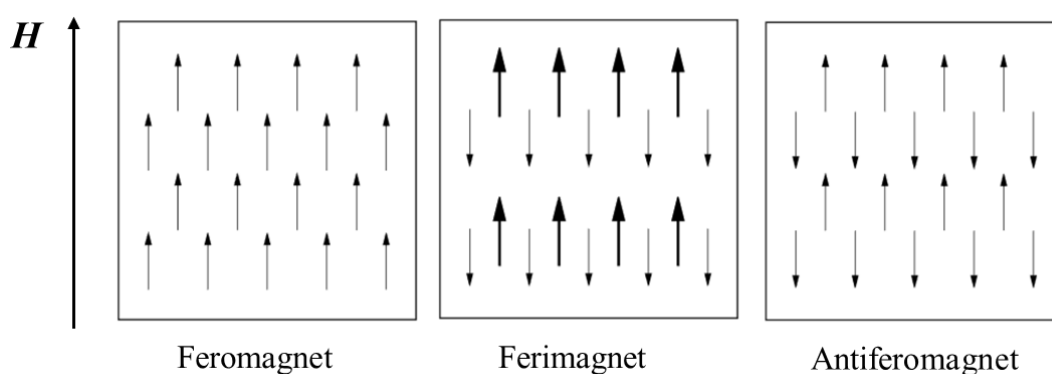
$$|L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (1.)$$

gdje je  $l = 0, 1, 2, 3, \dots$  itd. odnosno, označava orbitalu u kojoj se elektron nalazi. Ukoliko je  $l = 0$  za neki elektron (znači elektron se nalazi u  $s$  orbitali), taj elektron nema kutnu količinu gibanja te ne utječe na magnetski moment atoma. Orijehtacija orbitalnog kvantnog broja u prisustvu vanjskog magnetskog ( $\mathbf{H}$ ) polja definira se kao magnetski kvanti broj  $m_l$  i može poprimiti vrijednosti od  $-l$  do  $+l$ . Komponenta kutne količine gibanja duž smjera vanjskog magnetskog polja iznosi  $m_l\hbar$  čiji iznos će uvijek biti manji od ukupnog iznosa kutne količine gibanja. Zbog te razlike u veličini, kutna količina gibanja nikad neće biti u potpunosti paralelna s vanjskim magnetskim poljem, već će precesirati u obliku konusa poput nagnutog giroskopa.<sup>18</sup> Osim orbitalnog doprinosa elektroni posjeduju spinski doprinos. Kada snop npr. atoma srebra (originalan Stern–Gerlachov pokus) prolaze kroz neko nehomogeno magnetsko polje, podijeli se u dva snopa koji se razdvajaju jedan od drugoga, poznato kao Zeemanov efekt. Jedino objašnjenje te pojave jest da elektron posjeduje unutarnje stupnjeve slobode koji su magnetski aktivni. Elektron može imati spin iznosa  $+\frac{1}{2}\hbar$  ili  $-\frac{1}{2}\hbar$  odnosno, spin će u jednom slučaju težiti sjevernom polu, a drugi južnom polu vanjskog magnetskog polja. Kvantni broj koji ukazuje na smjer spina elektrona jest spinski kvantni broj  $m_s$ . Iz ovog razmatranja zaključujemo da upravo od elektrona, i to od orbitalne kutne količine gibanja i spinske kutne količine gibanja, dolazi magnetski moment atoma.<sup>19</sup>

Sada je pitanje kakvo magnetsko svojstvo materijal može imati. Odziv na vanjsko magnetsko polje naziva se indukcijom materijala ( $\mathbf{B}$ ) odnosno, to je ukupno magnetsko polje. Uz induciranje materijala, može se utjecati i na magnetski tok ( $\Phi$ ). Razlika magnetskog toka na površini uzorka i u unutrašnjosti nam pokazuje da li je materijal dijamagnet ili paramagnet, a ukoliko uključimo i interakcije između spinova elektrona materijal može biti feromagnet, antiferomagnet, ferimagnet, itd..

### 2.2.1. Dijamagnetizam, paramagnetizam, antiferomagnetizam i feromagnetizam

Ukoliko je unutarnji magnetski tok materijala manji od površinskog toka materijal se naziva dijamagnetom. Dijamagnetizam dolazi od svih elektrona u atomu (slijede Lenzovo pravilo). Ovaj fenomen je prisutan u svim materijalima, ali se jedino atomi s punim ljuskama klasificiraju kao dijamagneti. Paramagneti se razlikuju od dijamagneta po tome što je ukupni magnetski moment usmjeren paralelno s vanjskim magnetskim poljem te je njihov unutarnji tok malo veći od površinskog magnetskog toka. Atomi koji imaju djelomično popunjene ljuske (odnosno nesparene elektrone) klasificiraju se kao paramagneti.



**Slika 10.** Orijentiranje magnetskih dipola za feromagnetsko, ferimagnetsko i antiferomagnetsko uređenje<sup>18</sup>

Ako se uočava da je unutarnji magnetski tok materijala puno veći nego magnetski tok na površini, materijal klasificiramo kao feromagnet ili ferimagnet. Razlikujemo feromagnet i ferimagnet po unutarnjem usmjeravanju magnetskih momenata. Feromagnetizam je tip magnetizma u kojem se dipolni momenti unutar materijala orijentiraju zbog međusobnog međudjelovanja po domenama spontanog magnetiziranja. Teoriju domena predložio je Weiss 1907. godine. Pod djelovanjem vanjskog magnetskog polja, dolazi do evolucije domena i orijentacije magnetskih momenata unutar domena u smjeru magnetskog polja. Kod antiferomagneta, međusobne interakcije magnetskih dipolnih momenata usmjeravaju susjedne magnetske dipolne momente antiparalelno. Kako se jedan magnetski dipolni moment spontano orijentira ispod neke kritične temperature, tako se susjedni magnetski dipolni moment orijentira za istu količinu no u suprotnom smjeru. Ferimagneti su poput antiferomagneta u kojem se unutarnji magnetski dipolni momenti alterniraju u orijentaciji ali, kod ferimagneta postoji alternacija i u veličini dipolnih momenata (slika 10.).<sup>18, 20, 21</sup>

## 2.2.2. Magnetska susceptibilnost, $\chi$

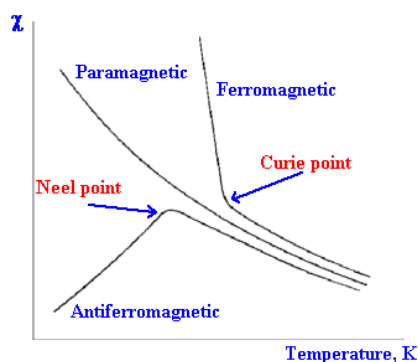
Odgovor na vanjsko magnetsko polje materijala naziva se magnetizacija ( $\mathbf{M}$ ), a jednaka je sumi svih magnetskih dipolnih momenata. Funkcija koja povezuje vanjsko magnetsko polje  $\mathbf{H}$  i magnetizaciju (odziv materijala) naziva se susceptibilnost ( $\chi$ ). Magnetska susceptibilnost nam govori kako se materijal ponaša pod utjecajem vanjskog magnetskog polja i ona je karakteristika materijala.<sup>18</sup> Kada se materijal stavi u vanjsko magnetsko polje, on se magnetizira. Pretpostavlja se da za mala magnetska polja, magnetizacija je proporcionalna vanjskom magnetskom polju (linearni odziv) gdje je susceptibilnost koeficijent proporcionalnosti.

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (2.)$$

Ukoliko dobivamo da je  $\chi > 0$ , znamo da se radi o paramagnetskom materijalu. Ako je  $\chi < 0$ , znamo da je materijal dijamagnetičan. Povećanjem temperature termička energija narušava uređenost magnetskih momenata te se magnetizacija materijala smanjuje (kod feromagneta) ili povećava (kod antiferomagneta) sve do kritične temperature gdje spontano magnetsko uređenje nestaje. Tako pri Neelovoj temperaturi termička energija nadvladava i narušava antiferomagnetsko uređenje, dok se feromagnetsko uređenje narušava u blizini Curieve temperature. Za temperature dosta veće od Curieeve i Neelove temperature, feromagnet i antiferomagnet pokazuju paramagnetsko ponašanje. Uzimajući u obzir Weissovo molekulsko polje može se izvesti i izraz za ovisnost magnetske susceptibilnosti o temperaturi koji se još naziva i Curie-Weissovom zakonom:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (3.)$$

gdje je  $\theta$  temperatura koja je povezana sa iznosom efektivne interakcije među magnetskim momentima izražen u Kelvinima. Za paramagnete, kod kojih nema interakcije među momentima, vrijedi Curiev zakon,  $\theta = 0$ , dok u slučaju feromagnetskog uređenja vrijedi  $\theta > 0$  i antiferomagnetskog  $\theta < 0$ . (Slika 11.)<sup>22</sup>



**Slika 11.** Ovisnost magnetske susceptibilnosti  $\chi$  o temperaturi za paramagnet, feromagnet i antiferomagnet

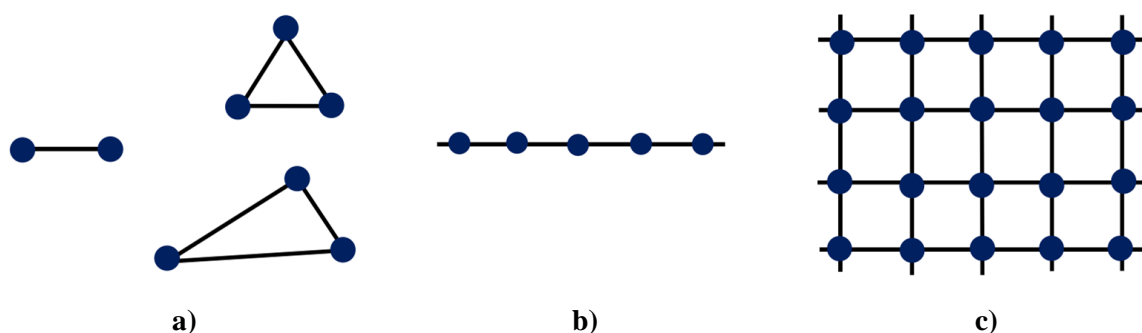


### 2.2.3. Niskodimenzionalni spinski sustavi

U ovom su radu proučavane perovskitne strukture koje sadrže prijelazne metalne ione ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$ ) koji imaju nesporeni broj elektrona u  $3d$  ljusci. Upravo zbog nesparenih elektrona, odnosno nepopunjene  $d$  ili  $f$  ljuske (u našem slučaju  $d$  ljuske) javlja se magnetsko ponašanje u materijalu za koje su odgovorne izotropne ili anizotropne interakcije među magnetskim momentima. Za opisivanje izotropne interakcije između magnetskih momenata koristi se Heisenbergov hamiltonijan

$$\hat{\mathcal{H}} = -2 \sum_{i>j} \mathbf{J}_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (4.)$$

gdje je  $\mathbf{J}_{ij}$  kvantnomehanička energija izmjene,  $\mathbf{S}_i$  i  $\mathbf{S}_j$  spinovi na mjestu  $i$  i  $j$  rešetke, a suma ide po svim spinovima na rešetci. Ukoliko se interakcija elektrona susjednih magnetskih iona odvija direktno, tada se takva interakcija izmjene naziva direktnom izmjenom, a ukoliko se interakcija odvija neizravno, odnosno preko ligandnih iona koji okružuju magnetski ion, tada se takva interakcija naziva superizmjenom (engl. *superexchange*) te je oblika  $M-L-M$  (magnetski metalni ion–ligand–magnetski metalni ion). Iznos spina  $S$ , predznak interakcije  $J_{ij}$  kao i dimenzija magnetske rešetke  $d$  bitne su značajke o kojima će ovisiti osnovno stanje nekog magnetskog sustava. Također, vrlo je važno napomenuti da kristalna i magnetska rešetka ne moraju nužno imati istu dimenziju te često i nemaju jer je dimenzija magnetske rešetke određena dominantnim kvantnomehničkim interakcijama izmjene među spinovima. Niskodimenzionalni spinski sustavi mogu imati dimenzije od  $0 \leq D \leq 2$  ovisno o dominantnosti interakcija izmjene. (Slika 12.)<sup>20, 23</sup>



**Slika 12.** Shematski prikaz magnetskih rešetki gdje kružići predstavljaju metalne magnetske ione<sup>24</sup>

- a) Spinski dimer i trimer, 0D
- b) Spinski lanac, 1D
- c) Rešetka, 2D

### 3. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

#### Hipoteze:

- Moguće je prirediti jedinične kristale perovskitne strukture  $ABX_3$ ,  $[C(NH_2)_3][Cu(HCOO)_3]$ ,  $[C(NH_2)_3][Mn(HCOO)_3]$  i  $[C(NH_2)_3][Co(HCOO)_3]$  koji sadrže molekulu gvanidinja na A položaju i formijatni most na X položaju
- Podešavanje sintetskih uvjeta (omjer i koncentracija reaktanata, temperatura, vrsta otapala) utjecat će na veličinu i morfologiju jediničnih kristala koordinacijskih spojeva  $[C(NH_2)_3][Cu(HCOO)_3]$ ,  $[C(NH_2)_3][Mn(HCOO)_3]$  i  $[C(NH_2)_3][Co(HCOO)_3]$
- Vrsta paramagnetskog metalnog centra neće utjecati na stabilnost perovskitne strukture
- Vrsta paramagnetskog metalnog centra utjecat će na raznolikost u magnetskim svojstvima dobivenih spojeva

#### Ciljevi rada:

- Priprava i kristalizacija perovskitnih struktura bakra(II), mangana(II) i kobalta(II) koje sadrže molekulu gvanidinja kao organski kation na položaju A i formijatni most kao organski anion na položaju X
- Podešavanje kristalizacijskih uvjeta kako bi se priredili jedinični kristali pravilne morfologije i dovoljno veliki za daljnja istraživanja magnetskih i električnih svojstava na monokristalu
- Opis magnetskih svojstava polikristalnih uzorka spojeva  $[C(NH_2)_3][Cu(HCOO)_3]$ ,  $[C(NH_2)_3][Mn(HCOO)_3]$  i  $[C(NH_2)_3][Co(HCOO)_3]$  izmjerenih pomoću SQUID magnetometra
- Modeliranje magnetskog ponašanja pripremljenih spojeva primjenom i prilagodbom teorijskih modela (Curie-Weisssov, Bonner-Fischerov i Fischerov model) za sustave koji imaju spin  $S = 1/2$  i  $S > 1/2$  pri temperaturama iznad temperatura dugodosežnih magnetskih uređenja
- Opis magnetskih svojstava monokristalnih uzorka spojeva  $[C(NH_2)_3][Mn(HCOO)_3]$  i  $[C(NH_2)_3][Co(HCOO)_3]$  u uređenom stanju izmjerenih pomoću SQUID magnetometra u različitim smjerovima

## 4. MATERIJALI I METODE

Za pripravu spojeva korištene su sljedeće kemikalije

- Bakrov(II) nitrat trihidrat ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )
- Manganov(II) klorid tetrahidrat ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )
- Kobaltov(II) klorid heksahidrat ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
- Metanska kiselina ( $\text{HCOOH}$ )
- Gvanidinijev karbonat ( $[\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{CO}_3]$ )

Čistoća spojeva određena je difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku (PXRD, engl. powder X-ray diffraction) pomoću difraktometra Malvern Panalytical Aeris u Bragg-Brentano geometriji s  $\text{CuK}\alpha$  zračenjem ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ) pri sobnoj temperaturi. Difraktirano zračenje prikupljeno je PIXcel1D detektorom u području  $2\theta$  kuta od  $5^\circ$  do  $50^\circ$  s rezolucijom  $0,02^\circ$  po koraku. Difrakcijski eksperiment trajao je 3 minute. Dobiveni difraktogrami su vizualizirani i analizirani pomoću programa *DiffraX* i *Mercury*.<sup>25</sup> Za analizu i vizualizaciju riješene kristalne strukture korišteni je program Mercury. Strukturni podaci literaturno opisanih spojeva dobiveni su pretragom kristalografske baze podataka CSD<sup>10</sup> (engl. *Cambridge Structural Database*).

Magnetska mjerenja svih polikristalnih i monokristalnih uzoraka provedena su na MPMS5 magnetometru (engl. *Magnetic Property Measurement System*) u Laboratoriju za istraživanja magnetskih i električnih pojava. Za mjerenje polikristalnih uzoraka, prije početka mjerenja uzorak je smrvljen u sitan prah, izvagan analitičkom vagom i stavljen unutar ampule u plastičnu slamku koja se pričvrsti na nosač. Za mjerenje monokristala, uzorci su pričvršćeni na kvarcni štapić pomoću vakuumske masti i orijentirani u tri različita smjera kako bi se izmjerila magnetizacija duž tri kristalografske osi. Magnetska svojstva materijala su istraživana u istosmjernom magnetskom polju (DC) te je promatrana temperaturna ovisnost magnetizacije (1,8K – 350 K) u raznim primijenjenim poljima i ovisnost magnetizacije o magnetskom polju do 70 000 Oe pri raznim temperaturama. Za prikaz i analizu mjerenih podataka korišten je programski paket QtiPlot 0.9.8.9<sup>26</sup>.

Sinteza i priprava svih uzoraka provedena je na Fizičkom odsjeku, na Zavodu za eksperimentalnu fiziku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Laboratoriju za sintezu i pripravu uzoraka.

Određivanje čistoće spojeva difrakcijom rendgenskog zračenja u polikristalnom uzorku kao i određivanje molekulske i kristalne strukture metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu provedena su na Kemijskom odsjeku, na Zavodu za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta.

Magnetska mjerenja svih praškastih uzoraka provedena su na Fizičkom odsjeku, na Zavodu za eksperimentalnu fiziku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Laboratoriju za istraživanje magnetskih i električnih pojava.

## 4.1. Sinteza spojeva

### 4.1.1. Sinteza $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ (1)

Pripremi se vodena otopina gvanidinijeva karbonata ( $[\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{CO}_3]$ ; 225 mg; 2,5 mmol; u 5 mL) u koju se ulije 0,2 mL metanske kiseline. Zatim se pripremi otopina bakrova(II) nitrata trihidrata ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; 0,121 g; 0,5 mmol; 2 mL). Priređene otopine se pomiješaju te se dobivena bistra otopina ostavi stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu sporu evaporaciju. Nakon nekoliko dana dolazi do nastanka homogenog svijetloplavog praškastog produkta. Produkt se izolira filtracijom uz sniženi tlak, ispere malim obrocima otopine 2-propanolom i suši na zraku. Iskorištenje reakcije iznosi: 80 %. Difraktogram praha izoliranog spoja odgovara difraktogramu računatom na temelju određene kristalne strukture spoja metodom difrakcije rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku (vidjeti: Slika P1).

### 4.1.2. Sinteza $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (2)

Pripreme se vodene otopine gvanidinijeva karbonata ( $[\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{CO}_3]$ ; 225 mg; 2,5 mmol; u 5 mL) u koju se ulije 0,2 mL metanske kiseline i otopina manganov(II) klorida tetrahidrata ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; 0,099 g; 0,5 mmol; 2 mL). Priređene otopine se pomiješaju te se dobivena bistra otopina ostavi stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu sporu evaporaciju. Nakon nekoliko dana dolazi do nastanka homogenog bijelog praškastog produkta. Produkt se izolira filtracijom uz sniženi tlak, ispere malim obrocima etanolom i suši na zraku. Iskorištenje reakcije iznosi: 75 %. Difraktogram praha izoliranog spoja odgovara difraktogramu računatom na temelju određene kristalne strukture spoja metodom difrakcije rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku (vidjeti: Slika P2).

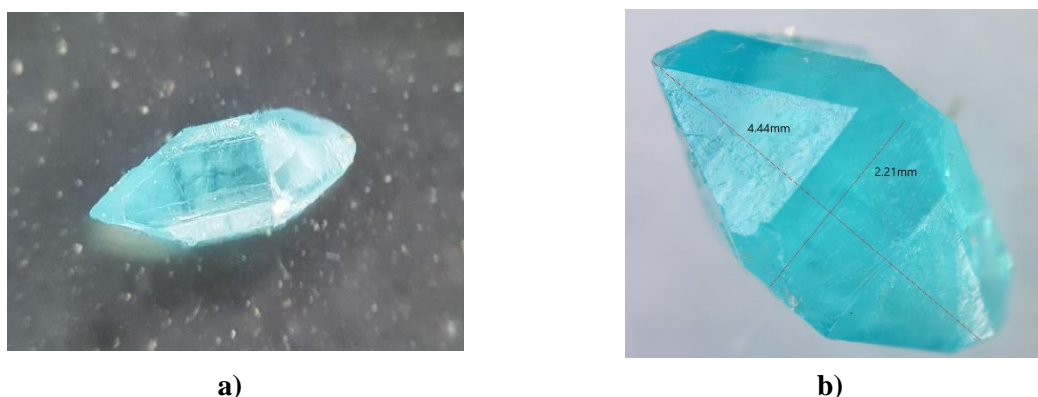
### 4.1.3. Sinteza $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ (3)

Pripreme se vodene otopine gvanidinijeva karbonata ( $[\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{CO}_3]$ ; 225 mg; 2,5 mmol; u 5 mL) u koju se ulije 0,2 mL metanske kiseline i otopina kobaltov(II) klorida heksahidrata ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 0,119 g; 0,5 mmol; 2 mL). Priređene otopine se pomiješaju te se dobivena bistra otopina ostavi stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu sporu evaporaciju. Nakon nekoliko dana dolazi do nastanka homogenog ljubičastog praškastog produkta. Produkt se izolira filtracijom uz sniženi tlak, ispere malim obrocima metanolom i suši na zraku. Iskorištenje reakcije iznosi: 73 %. Difraktogram praha izoliranog spoja odgovara difraktogramu računatom na temelju određene kristalne strukture spoja metodom difrakcije rendgenskih zraka u monokristalnom uzorku (vidjeti: Slika P3).

## 4.2. Priprava monokristala

### 4.2.1. Priprava monokristala $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ (**1**)

Otopinskom sintezom priređeno je nekoliko kristalizacijskih eksperimenata s različitim množinskim omjerima reaktanata u kojem je omjer bakrova(II) nitrata trihidrata, metanske kiseline i gvanidinijevog karbonata iznosi 1:12:5 dalo najbolje rezultate. Pripreme se polazne vodene otopine gvanidinijeva karbonata različitih koncentracija ( $[\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{CO}_3]$ ; 225 mg; 2,5 mmol; 5, 10, 15 i 20 mL) u koje se ulije 0,2 mL metanske kiseline. Zatim se pripreme polazne vodene otopine bakrova(II) nitrata trihidrata različitih koncentracija ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; 0,121 g; 0,5 mmol; 2, 4, 6, 8 i 10 mL). Priređene polazne otopine se pomiješaju u različitim omjerima (Tablica 1.) te kao takve se ostave stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu sporu evaporaciju. Nakon nekoliko dana, u svim kristalizacijskim eksperimentima dobiveni su svijetloplavi kristali dovoljno veliki i pravilne morfologije za daljnja istraživanja magnetskih i električnih svojstava na jediničnom kristalu.



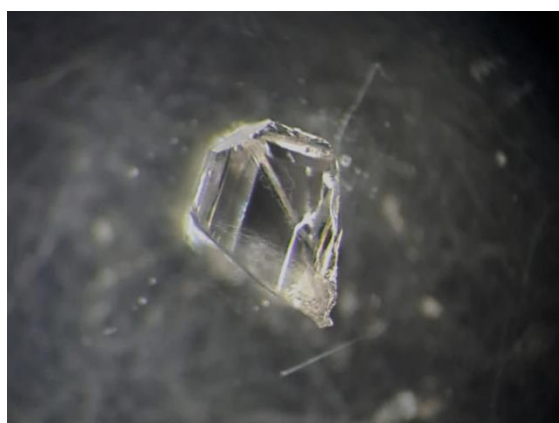
**Slika 13.** a) Jedinični kristal koordinacijskog spoja **1** dobiven otopinskom sintezom  
b) Jedinični kristal koordinacijskog spoja **1** dobiven otopinskom sintezom s dimenzijama

**Tablica 1.** Pripremljene polazne otopine različitih koncentracija za pripravu monokristala  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  (**1**)

EKSPERIMENT	1	2	3	4	5	6	7	8
V(HCOOH)/mL	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
V( $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{CO}_3$ )/mL	20	15	10	5	10	10	10	10
V( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )/mL	10	10	10	10	8	6	4	2
ISHOD	u svim kristalizacijskim pokusima dobiveni su svijetloplavi kristalići dipiramidalne morfologije							

#### 4.2.2. Priprava monokristala $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (2)

Otopinskom sintezom priređeno je nekoliko kristalizacijskih eksperimenata s različitim množinskim omjerima reaktanata u kojima je omjer manganova(II) klorida tetrahidrata, metanske kiseline i gvanidinijevog karbonata iznosio 1:12:5 dao najbolje rezultate. Pripreme se polazne vodene otopine gvanidinijeva karbonata različitih koncentracija ( $[\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{CO}_3]$ ; 225 mg; 2,5 mmol; 5, 10, 15 i 20 mL) u koje se ulije 0,2 mL metanske kiseline. Zatim se pripreme polazne vodene otopine manganova(II) klorida tetrahidrata različitih koncentracija ( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; 0,099 g; 0,5 mmol; 2, 4, 6, 8 i 10 mL). Priređene polazne otopine se pomiješaju u različitim omjerima (Tablica 2.) te kao takve se ostave stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu sporu evaporaciju. Nakon nekoliko dana, u svim kristalizacijskim eksperimentima dobiveni su transparentni kristali dovoljno veliki i pravilne morfologije za daljnja istraživanja magnetskih i električnih svojstava na jediničnom kristalu.



a)



b)

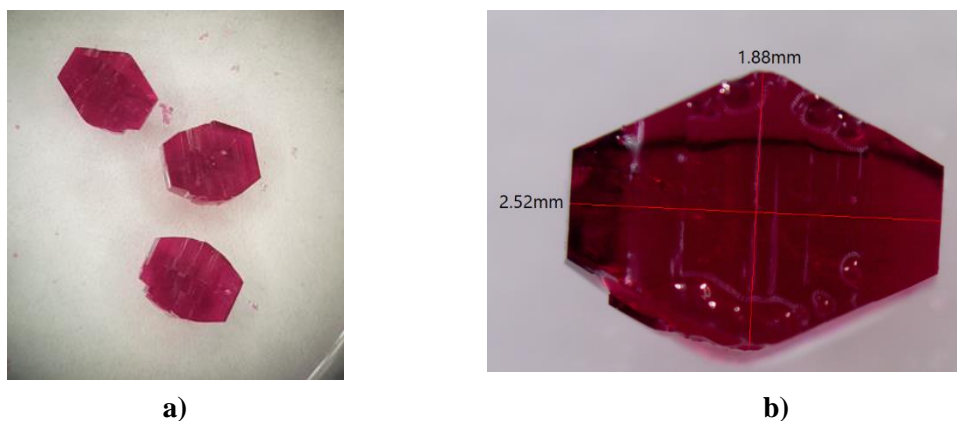
**Slika 14.** a) Jedinični kristal koordinacijskog spoja **2** dobiven otopinskom sintezom  
b) Jedinični kristal koordinacijskog spoja **2** dobiven otopinskom sintezom s dimenzijama

**Tablica 2.** Pripremljene polazne otopine različitih koncentracija za pripravu monokristala  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$

EKSPERIMENT	1	2	3	4	5	6	7	8
V(HCOOH)/mL	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
V( $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{CO}_3$ )/mL	20	15	10	5	10	10	10	10
V( $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )/mL	10	10	10	10	8	6	4	2
ISHOD	u svim kristalizacijskim pokusima dobiveni su bezbojni kristalići dipiramidalne morfologije							

### 4.2.3. Priprava monokristala $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ (**3**)

Otopinskom sintezom priređeno je nekoliko kristalizacijskih eksperimenata s različitim množinskim omjerima reaktanata u kojem je omjer kobaltova(II) klorida heksahidrata, metanske kiseline i gvanidinijevog karbonata iznosi 1:12:5 dalo najbolje rezultate. Pripreme se polazne vodene otopine gvanidinijeva karbonata različitih koncentracija ( $[\text{C}(\text{NH}_2)_3\text{CO}_3]$ ; 225 mg; 2,5 mmol; 5, 10, 15 i 20 mL) u koje se ulije 0,2 mL metanske kiseline. Zatim se pripreme polazne vodene otopine kobaltova(II) klorida heksahidrata različitih koncentracija ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 0,119 g; 0,5 mmol; 2, 4, 6, 8 i 10 mL). Priređene polazne otopine se pomiješaju u različitim omjerima (Tablica 3.) te kao takve se ostave stajati na sobnoj temperaturi uz omogućenu sporu evaporaciju. Nakon nekoliko dana, u svim kristalizacijskim eksperimentima dobiveni su ljubičasti kristali dovoljno veliki i pravilne morfologije za daljnja istraživanja magnetskih i električnih svojstava na jediničnom kristalu.



**Slika 15.** a) Jedinični kristali koordinacijskog spoja **3** dobiveni otopinskom sintezom  
b) Jedinični kristali koordinacijskog spoja **3** dobiveni otopinskom sintezom s dimenzijama

**Tablica 3.** Pripremljene polazne otopine različitih koncentracija za pripravu monokristala  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**)

EKSPERIMENT	1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{V}(\text{HCOOH})/\text{mL}$	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
$\text{V}([\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2\text{CO}_3)/\text{mL}$	20	15	10	5	10	10	10	10
$\text{V}(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/\text{mL}$	10	10	10	10	8	6	4	2
<b>ISHOD</b>	u svim kristalizacijskim pokusima dobiveni su ljubičasti kristalići dipiramidalne morfologije							

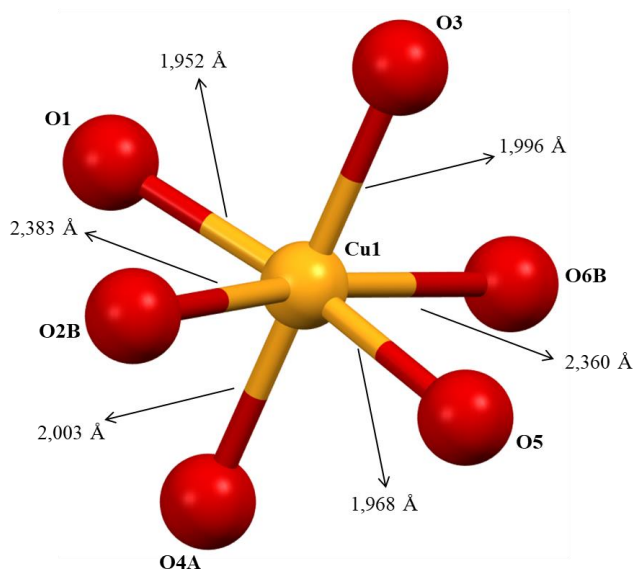


## 5. REZULTATI I RASPRAVA

### 5.1 Analiza kristalografskih podataka

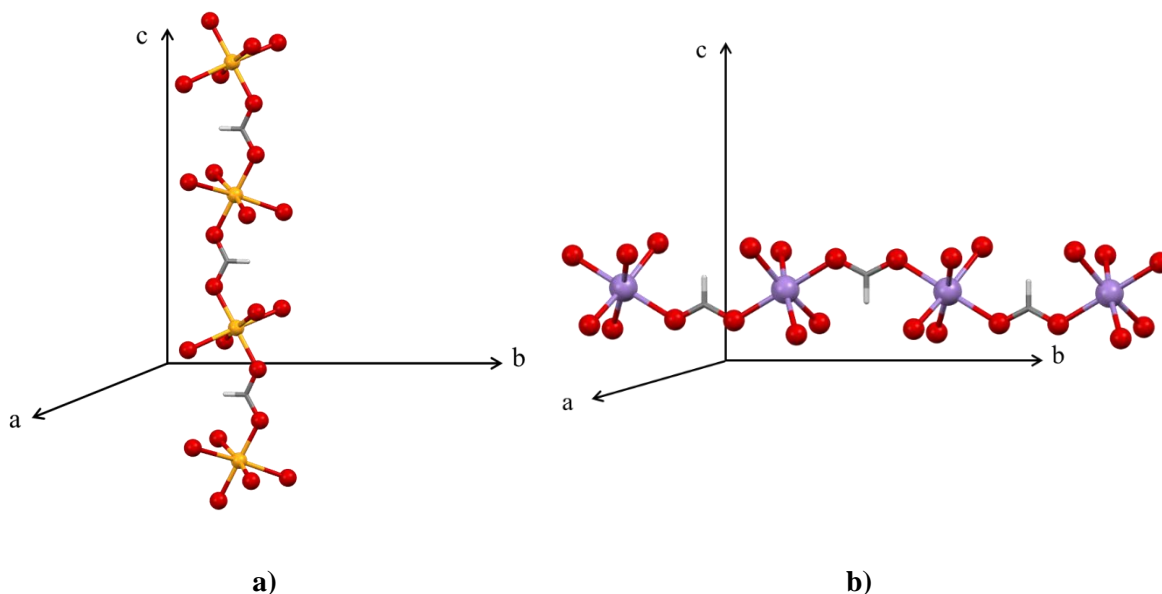
#### 5.1.1. Kristalna struktura spojeva $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ (**1**), $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (**2**) i $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ (**3**)

Kristalne strukture spojeva  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  (**1**),  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (**2**) i  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**) određene su metodom difrakcije rendgenskog zračenja u jediničnom kristalu. Spoj **1** kristalizira u ortorombskom sustavu u prostornoj grupi  $Pna2_1$  dok spojevi **2** i **3** kristaliziraju u prostornoj grupi  $Pnna$ . Oktaedarska koordinacija monomernih jedinica za sva tri spoja je slična (razlikuju se samo po metalnom centru). Monomerna jedinica spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  (**1**) prikazana je na slici 16 gdje su bakrovi(II) kationi koordinirani sa dva atoma kisika u aksijalnom položaju i sa četiri atoma kisika u ekvatorijalnoj ravnini. Oktaedarska koordinacija  $\text{CuO}_6$  oko bakrovih(II) kationa izdužena je u ekvatorijalnoj ravnini te tako iskrivljena geometrija ukazuje na prisutnosti Jahn-Tellerovog efekta. Kod spojeva **2** i **3** nema Jahn-Tellerovog efekta.



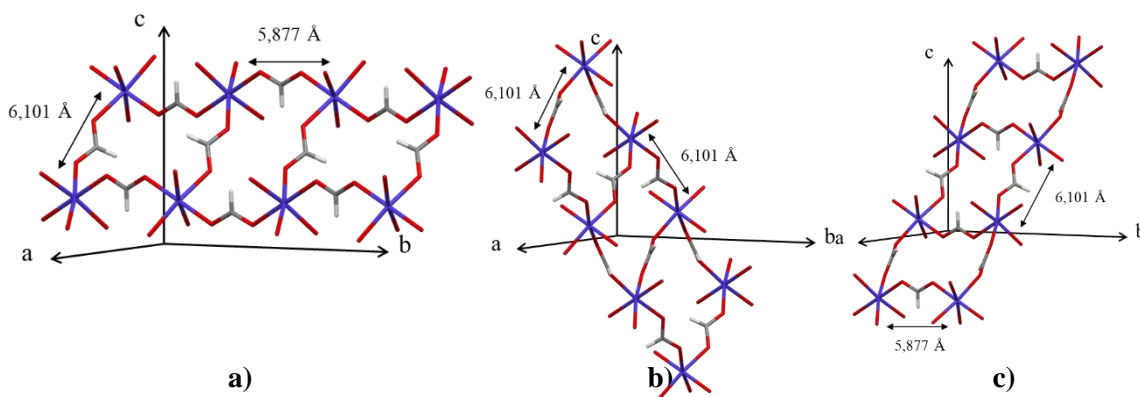
**Slika 16.** Iskrivljena oktaedarska koordinacija monomerne jedinice spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  (**1**)

U spoju **1** susjedni bakrovi(II) kationi premošteni su preko formijatnih mostova te tako povezani stvaraju jednodimenzijski lanac koji se proteže duž kristalografskih smjerova  $[001]$ ,  $[110]$  i  $[\bar{1}10]$  dok se u spojevima **2** i **3** jednodimenzijski lanaci protežu duž kristalografskih smjerova  $[010]$ ,  $[101]$  i  $[10\bar{1}]$ . (Slika 17.).



**Slika 17. a)** Jednodimenzijski polimerni lanac koordinacijskog spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  (**1**) duž kristalografskog smjera  $[001]$   
**b)** Jednodimenzijski polimerni lanac koordinacijskog spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (**2**) duž kristalografskog smjera  $[010]$

Susjedni antiparalelni polimerni lanci u sva tri spoja povezani su preko *anti-anti* formijatnih mostova u gore navedenim smjerovima čineći tako trodimenzijsku mrežu.



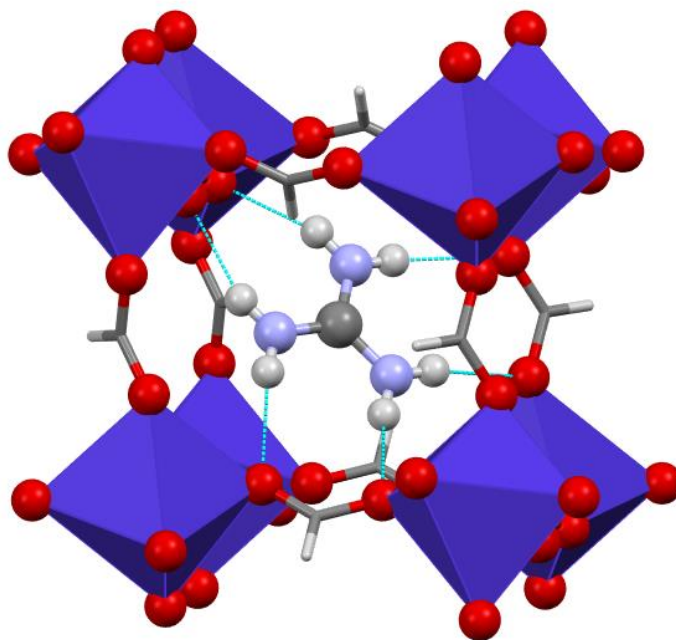
**Slika 18. a)** Polimerni lanci koordinacijskog spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**) duž kristalografskog smjera  $[010]$   
**b)** Polimerni lanci koordinacijskog spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**) duž kristalografskog smjera  $[101]$   
**c)** Polimerni lanci koordinacijskog spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**) duž kristalografskog smjera  $[10\bar{1}]$

Za spoj **1** udaljenost dvaju atoma bakra u aksijalnim položajima iznosi 5,675 Å dok se veća udaljenost između bakrova atoma uočava u ekvatorijalnoj ravnini koja iznosi oko 6,200 Å. Vezna udaljenost Cu–O u aksijalnim položajima iznosi 1,996 Å i 2,003 Å, dok Cu–O vezne udaljenosti u ekvatorijalnoj ravnini iznose 1,952 Å, 1,968 Å, 2,383 Å i 2,360 Å.

Za spoj **2** udaljenost dvaju atoma mangana u aksijalnim položajima iznosi 6,219 Å te se uočava manja razlika udaljenosti između manganovih atoma u ekvatorijalnoj ravnini koja iznosi 5,989 Å. Vezna udaljenost Mn–O iznosi oko 2,100 Å za svih šest koordiniranih atoma kisika.

Za spoj (**3**) udaljenost dvaju atoma kobalta u aksijalnim položajima iznosi 6,101 Å te se uočava manja razlika udaljenosti između kobaltova atoma u ekvatorijalnoj ravnini koja iznosi 5,877 Å. vezna udaljenost Co–O varira oko 2,100 Å za svih šest koordiniranih atoma kisika.

U kubnim šupljinama trodimenzijske perovskitne strukture za sva tri spoja na položaju A nalazi se molekula gvanidinija. Kristalne strukture  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  (**1**),  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (**2**) i  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**) stabilizirane su N–H···O vodikovim vezama koje se ostvaruju između molekula gvanidinija i atoma kisika formijatnih mostova. Supramolekulski sinton vodikove veze može se opisati motivom tri nejednaka prstena *graf-set* notacije  $R_2^2$  (8).



**Slika 19.** Trodimenzijska perovskitna struktura koordinacijskog spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**) s molekulom gvanidinija u šupljini kubne strukture stabilizirana N–H···O vodikovim vezama

## 5.2. Analiza magnetskih svojstava spojeva na polikristalnom uzorku

### 5.2.1. Mjerenja magnetizacije spojeva $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$ (**1**), $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (**2**) i $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ (**3**) na polikristalnom uzorku

Za spojeve  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  (**1**),  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (**2**) i  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**) izmjerena je temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti pri različitim istosmjernim magnetskim poljima (100 Oe i 1000 Oe). Također, izmjerene su ZFC krivulje (engl. *Zero Field Cooled*) i FC krivulje (engl. *Field Cooled*).

ZFC krivulje su izmjerene nakon što je uzorak ohlađen bez magnetskog polja i potom je uključeno magnetsko polje i mjereno prilikom grijanja. Za razliku od njih, FC krivulje su izmjerene sa uključenim magnetskim poljem prilikom hlađenja i grijanja.

Ovisnost magnetizacije o vanjskom magnetskom polju mjerena je za sva tri spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  (**1**),  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (**2**) i  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**) na temperaturi od 2 K.

### 5.2.2. Primjena Curie-Weissove prilagodbe za spojeve **1**, **2** i **3**

Krivulje temperaturne ovisnosti magnetske susceptibilnosti pri istosmjernim magnetskim poljem od 1000 Oe za sve dobivene spojeve  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  (**1**),  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (**2**) i  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**) prvotno su proučavane na visokotemperaturnom području. Primijenjena je Curie-Weissova prilagodba kojom se je analiziralo paramagnetsko ponašanje pri visokim temperaturama:

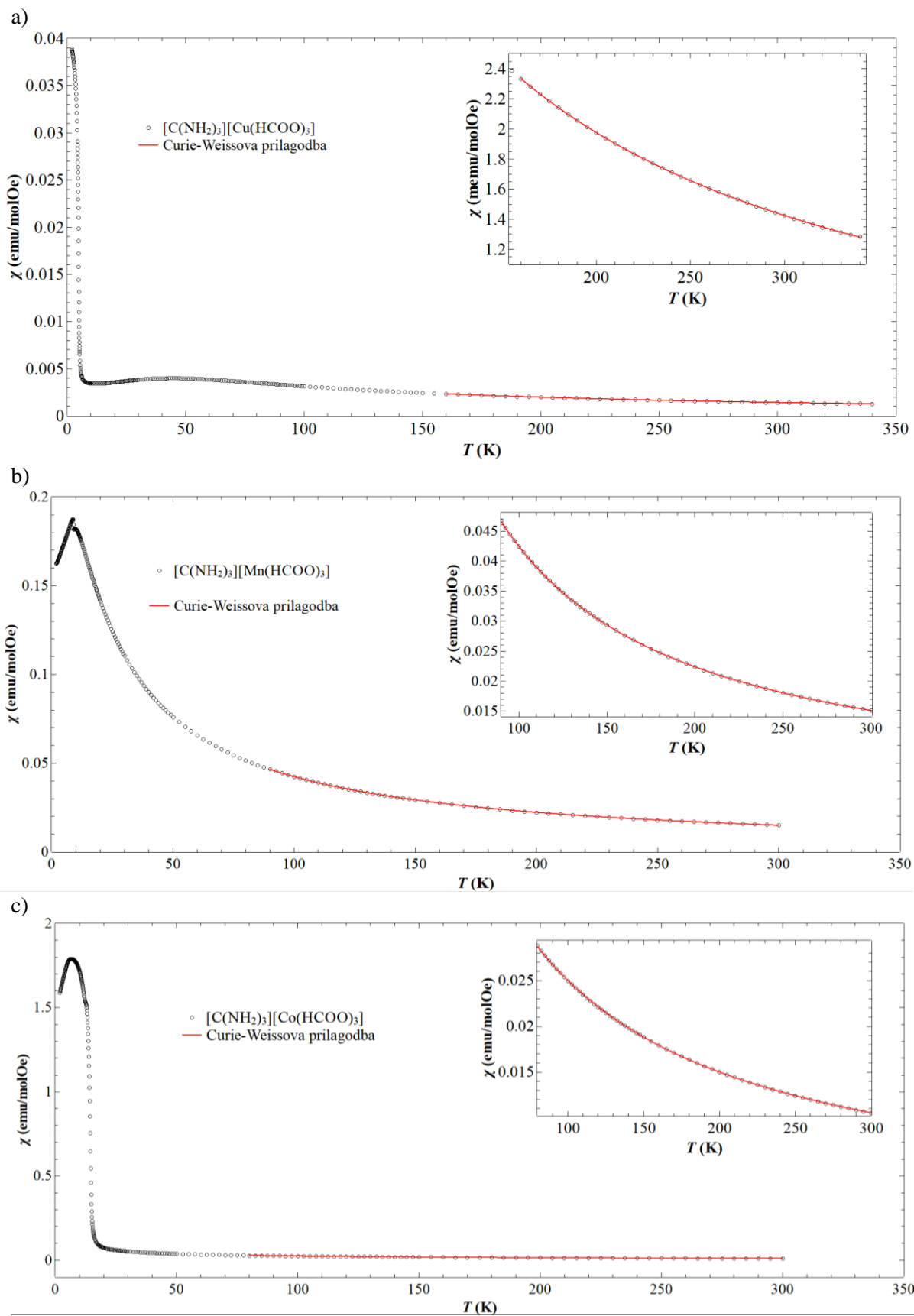
$$\chi = \frac{N\beta^2}{3k_B} \cdot S \cdot (S + 1) \cdot g^2 \cdot \frac{1}{T-w} + \chi_D \quad (5.)$$

gdje  $N$  Avogadrova konstanta,  $\beta$  Bohrov magneton,  $k_B$  Boltzmanova konstanta,  $\chi_D$  dijamagnetski doprinos atoma u spoju u koji je ujedno uključena i konstanta magnetizacije pozadine,  $S$  je spin centralnog metalnog iona ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ),  $g$  je giromagnetska konstanta i  $w$  je Weissova temperatura. Curie-Weissova prilagodba za spoj **1** načinjena je u temperaturnom intervalu od 160 K do 340 K, za spoj **2** od 90 K do 300 K i za spoj **3** od 80 K do 300 K.

Iz analiziranih podataka uočeno je da je Weissova temperatura negativna za sve spojeve što ukazuje da dominira  $J < 0$ , odnosno da spojevi **1**, **2** i **3** pokazuju antiferomagnetsko ponašanje, tj. dominantno antiferomagnetsko međudjelovanje superizmjerene spinova s okolnim spinovima. Curie-Weissovom prilagodbom uz zadan spin  $S = 1/2$  za  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $S = 5/2$  za  $\text{Mn}^{2+}$  i  $S = 3/2$  za  $\text{Co}^{2+}$  dobiven je  $g$  faktor koji je uobičajen za  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$  ione u oktaedarskom okruženju (Slika 20. b) i c)), a podatci Curie-Weissove prilagodbe nalaze se u Tablici 4. Giromagnetski faktor  $g$  malo odstupa od literaturnih podataka za bakrov(II) ion gdje on iznosi  $\sim 2,1$  jer pri 160 K spoj **1** pokazuje niskodimenzionalno magnetsko ponašanje (Slika 20. a)). Giromagnetski faktor  $g$  također odstupa od literaturni podataka za kobaltov(II) ion gdje on iznosi  $\sim 2,6$ . Za sva tri spoja približavajući se temperaturnom maksimumu međudjelovanje spinova postaje sve jače nadvladavajući paramagnetsko ponašanje te nije moguće koristiti Curie-Weissov model za opisivanje područja niskih temperatura.

**Tablica 4.** Parametri dobiveni Curie-Weissovom prilagodbom za spojeve **1**, **2** i **3**

Spoj	$S$	$g$	$w / \text{K}$	$D / \frac{\text{emu}}{\text{molOe}}$
$[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$	0,5	$2,37 \pm 0,01$	$-64 \pm 1$	$(-33 \pm 7) \cdot 10^{-5}$
$[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$	2,5	$2,1067 \pm 0,0006$	$-13,29 \pm 0,05$	$(-394 \pm 8) \cdot 10^{-6}$
$[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$	1,5	$2,988 \pm 0,006$	$-60,6 \pm 0,4$	$(105 \pm 4) \cdot 10^{-5}$



**Slika 20.** a) Curie-Weissova prilagodba za spoj **1** u polju od 1000 Oe  
 b) Curie-Weissova prilagodba za spoj **2** u polju od 1000 Oe  
 c) Curie-Weissova prilagodba za spoj **3** u polju od 1000 Oe

### 5.2.3. Magnetizacija polikristalnog uzorka spoja [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>][Cu(HCOO)<sub>3</sub>] (1)

U rezultatima temperaturne ovisnosti magnetske susceptibilnosti za spoj **1** (Slika 21) može se uočiti široki brijeg na oko 50 K. Prisustvo maksimuma uzrokovano je antiparalelnom orijentacijom spinova, odnosno spoj **1** pokazuje ponašanje antiferomagnetskog spinskog lanca sa jakom unutarlančanom energijom superizmjene  $J$ . Nadalje, iz krivulje se može vidjeti da na niskim temperaturama postoji nagli porast susceptibilnosti što odgovara faznom prijelazu feromagnetskog izgleda. Međutim, zbog magnetizacije koje je mnogo manja od očekivane vrijednosti za feromagnetsko stanje te ne dolazi do zasićenja, možemo govoriti o slabom feromagnetizmu. Za slabe feromagnete (engl. *weak ferromagnet*) karakteristično je da u osnovnom antiferomagnatskom stanju, spinovi nisu u potpunosti antiparalelni nego su nagnuti za neki kut te time daju ukupni magnetski moment.

Antiferomagnetski spinski lanac koji se ostvaruje međudjelovanjem energije superizmjene (izotropne interakcije) jednako udaljenih bakrovih(II) iona sa spinovima  $S = \frac{1}{2}$  je najjednostavniji slučaj magnetskog lanca, a može se opisati Bonner-Fischerovim teorijskim modelom<sup>27</sup> u kojem je izraz za magnetsku susceptibilnost sljedeći:

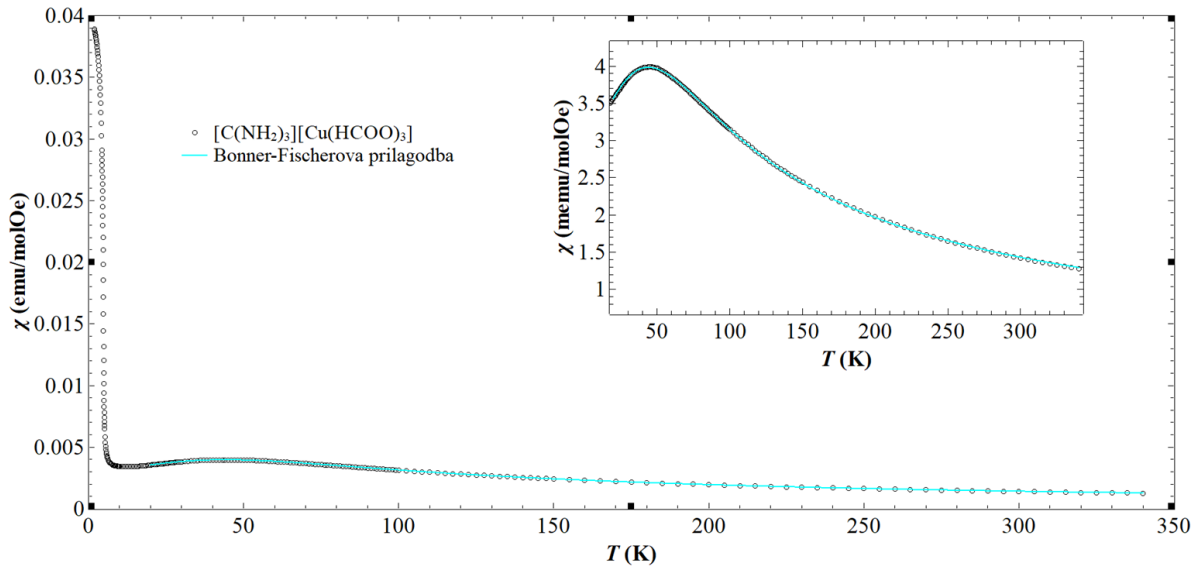
$$\chi_{B-F} = \frac{Ng^2\beta^2}{k_B T} \cdot \left( \frac{0,25+0,074975x+0,075235x^2}{1,0+0,9931x+0,172135x^2+0,757825x^3} \right) \quad (6.)$$

Prilagodba Bonner-Fischerovog modela na eksperimentalne podatke uključuje dijamagnetski doprinos i doprinos paramagnetskih nečistoća, a prilikom analize podataka magnetske susceptibilnosti  $\chi(T)$  korišten je izraz:

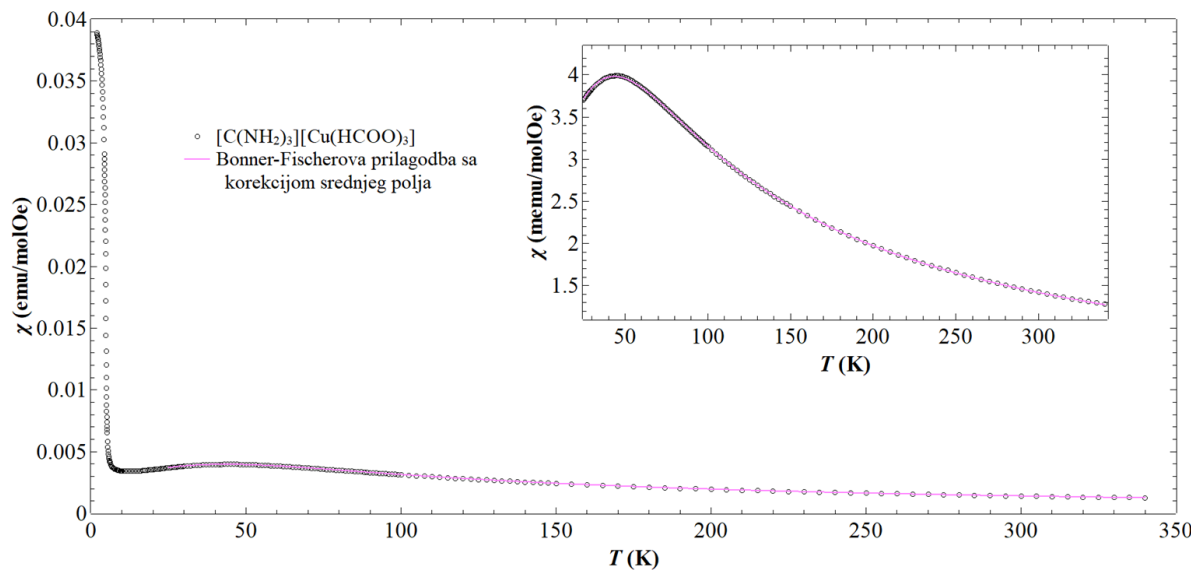
$$\chi = \varphi \cdot \frac{C}{T} + (1 - \varphi)\chi_{B-F} + \chi_D \quad (7.)$$

gdje je  $\varphi$  udio paramagnetskih nečistoća koje dolaze od nekoordiniranih bakrovih(II) atoma u kristalnoj strukturi, a  $\chi_D$  je dijamagnetski doprinos atoma u spoju u koji je ujedno uključena i konstanta magnetizacije pozadine (Slika 21.).

Bonner-Fischer prilagodba primijenjena je na temperaturnom intervalu od 20 K do 340 K. Prilikom modeliranja Bonner-Fischerove prilagodbe uočeno je da je doprinos paramagnetskih nečistoća malen (3,9 %) što ukazuje na visoku čistoću sintetiziranih spojeva. Toliki postotak je uobičajen u najrazličitijim metalo-organskim spojevima jer na to utječu razni defekti u kristalu. Nadalje,  $g$  faktor (2,196) odgovara literaturnim podacima koji je uobičajen za Cu<sup>2+</sup> ione u oktaedarskom okruženju, a podatci za dobiveni Bonner-Fischerovom prilagodbom navedeni su u Tablici 5. a).



Slika 21. Bonner-Fischerova prilagodba za spoj 1 u polju od 1000 Oe



Slika 22. Bonner-Fischerova prilagodba sa korekcijom srednjeg polja za spoj 1 u polju od 1000 Oe

Analizom podataka magnetske susceptibilnosti uočeno je da se antiferomagnetsko ponašanje spinskog lanca može bolje opisati ukoliko se uzme u obzir međulančano međudjelovanje superizmjene kao korekciju srednjeg polja. Tada izraz za temperaturnu ovisnost magnetske susceptibilnosti glasi:

$$\chi = \frac{\chi_{lanci}}{1 - \frac{zJ}{N_A B^2 g^2} \chi_{lanci}} \quad (8.)$$



gdje je  $z = 4$  broj susjednih lanaca,  $j$  međudjelovanje susjednih lanaca, a  $\chi_{lanci}$  je magnetska susceptibilnost dana Bonner-Fischerovom formulom (Slika 22.). Bonner-Fischerova prilagodba sa korekcijom srednjeg polja primijenjena je na temperaturnom intervalu od 20 K do 340 K.

Prilagodbom je dobivena pozitivna vrijednost međulančane energije superizmjene ( $j = 15,5$  K) što odgovara feromagnetskom međudjelovanju između lanaca. Ovakav rezultat ukazuje na činjenicu da su antiferomagnetski spinski lanci povezani feromagnetskim međudjelovanjima. Nadalje, iako je  $g$  faktor pouzdano dobiven modeliranjem, on ponešto odudara od vrijednosti koja je uobičajena za  $\text{Cu}^{2+}$  ione u oktaedarskom okruženju, što je moguće jer je prilikom primjene navedene prilagodbe uključeno više slobodnih parametara. Podatci dobiveni Bonner-Fischerovom prilagodbom sa korekcijom srednjeg polja navedeni su u tablici 5. b).

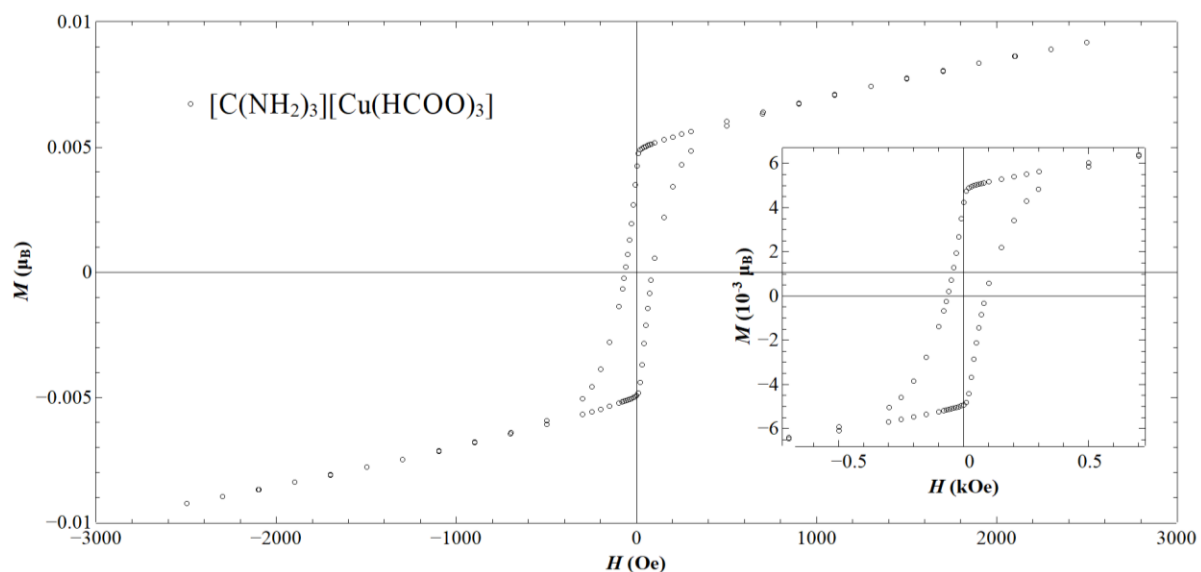
**Tablica 5. a)** Parametri dobiveni Bonner-Fischerovom prilagodbom za spoj **1**

**b)** Parametri dobiveni Bonner-Fischerovom prilagodbom sa korekcijom srednjeg polja za spoj **1**

<b>a) Bonner-Fisherova prilagodba</b>		<b>b) Bonner-Fisherova prilagodba sa korekcijom srednjeg polja</b>	
<b><i>g</i></b>	$2,196 \pm 0,002$	<b><i>g</i></b>	$2,32 \pm 0,001$
<b><i>J</i></b>	$69,1 \pm 0,1$ K	<b><i>J</i></b>	$67,54 \pm 0,06$ K
<b><i>R</i></b>	$(39,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	<b><i>j</i></b>	$15,5 \pm 0,8$ K
<b><i>D</i></b>	$(120 \pm 3) \cdot 10^{-6}$		

Za razliku od Curie-Weissove prilagodbe na eksperimentalne podatke koja je opisivala samo paramagnetsko ponašanje, Bonner-Fischerova prilagodba (i sa korekcijom srednjeg polja) (Slika 22.) opisuje magnetsko ponašanje spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  (**1**) na nižim temperaturama prije faznog prijelaza feromagnetskog oblika dobro opisujući antiferomagnetski spinski lanac. Udio paramagnetskih nečistoća koje dolaze od nekoordiniranih bakrovih(II) atoma u kristalnoj strukturi i dijamagnetski doprinos atoma u spoju ( $\chi_D$ ) u Bonner-Fisherovoj prilagodbi sa korekcijom srednjeg polja nisu uzeti u obzir jer bi prilagodba s toliko slobodnih parametara bila nepouzdana, što objašnjava dobiveni relativno veći iznos  $j$ .

Analizom mjerenja ovisnosti magnetizacije o vanjskom magnetskom polju (Slika 23.) uočava se da pri vanjskom magnetskom polju  $+H$  (2,5 kOe) magnetizacija iznosi oko  $\mu = 0,0059 \mu_B/\text{Cu}^{2+}$  (moment po jednom ionu bakra(II)). Prilikom mjerenja do 70 kOe, uočeno je malo dodatno povećanje magnetizacije koje je i dalje vrlo daleko od magnetizacije zasićenja. Isključivanjem vanjskog magnetskog polja  $+H$ , magnetizacija spoja **1** pada do vrijednosti  $\mu = 4,5 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{Cu}^{2+}$ . Ukoliko se uključi vanjsko magnetsko polje u suprotnom smjeru ( $-H$ ), magnetizacija naglo padne do  $-0,3$  kOe te nastavlja sporije padati do vrijednosti magnetizacije  $\mu = -0,0059 \mu_B/\text{Cu}^{2+}$ . Ukoliko se isključi vanjsko magnetsko polje  $-H$ , magnetizacija raste do  $\mu = -4,5 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{Cu}^{2+}$ . Ponovnim uključivanjem  $+H$  dolazi se do početne točke. Magnetska saturacija za jedan ion bakra(II) spina  $S = \frac{1}{2}$  iznosi oko  $1 \mu_B/\text{Cu}^{2+}$  ( $M_{\text{saturacija}} = gS$ ) međutim, uočava se da niti pri poljima od 2,5 kOe ne postiže vrijednost od  $1 \mu_B/\text{Cu}^{2+}$ . Ovakvo ponašanje odgovara ponašanju antiferomagneta s nagnutim spinovima, odnosno slabom feromagnetu. Sva mjerenja za spoj **1** odgovaraju literaturnim podacima iz prijašnjih radova<sup>1,2,8</sup>.



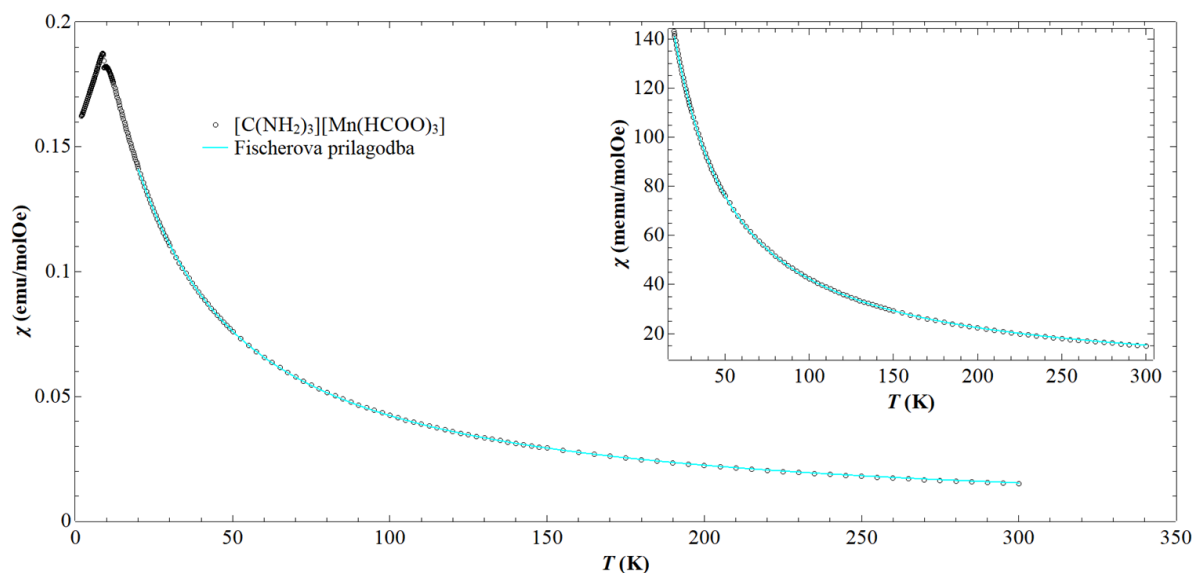
**Slika 23.** Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju po  $\text{Cu}^{2+}$  pri temperaturi 2 K za spoj **1**

### 5.2.4. Magnetizacija polikristalnog uzorka spoja $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (**2**)

U rezultatima temperaturene ovisnosti magnetske susceptibilnosti za spoj  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (**2**) (Slika 24.) može se uočiti široki brijeg na oko 10 K. Prisustvo maksimuma uzrokovano je antiparalelnom orijentacijom spinova, odnosno spoj **2** također kao i spoj **1** pokazuje ponašanje antiferomagnetskog spinskog lanca sa jakim unutarlančanom energijom superizmjene  $J$ . Nadalje, za razliku od spoja **1**, spoj **2** ne pokazuje fazni prijelaz feromagnetskog oblika pri 1000 Oe. Antiferomagnetski spinski lanac koji se ostvaruje međudjelovanjem energije superizmjene (izotropne interakcije) jednako udaljenih manganovih(II) iona sa spinovima  $S = 5/2$  opisivalo se magnetskim Fischerovim teorijskim modelom<sup>28</sup>.

$$\chi_F = \frac{Ng^2\mu^2S(S+1)}{3k_B T} \frac{1 + \coth\left(\frac{JS(S+1)}{k_B T} - \frac{k_B T}{JS(S+1)}\right)}{1 - \coth\left(\frac{JS(S+1)}{k_B T} - \frac{k_B T}{JS(S+1)}\right)} \quad (9.)$$

Prilagodba Fischerovog modela na eksperimentalne podatke zbog složenosti sustava uključivala je samo dijamagnetski doprinos ( $\chi_D$ ) atoma u spoju u koji je ujedno uključena i konstanta magnetizacije pozadine (Slika 24.).



**Slika 24.** Fischerova prilagodba za spoj **2** u polju od 1000 Oe

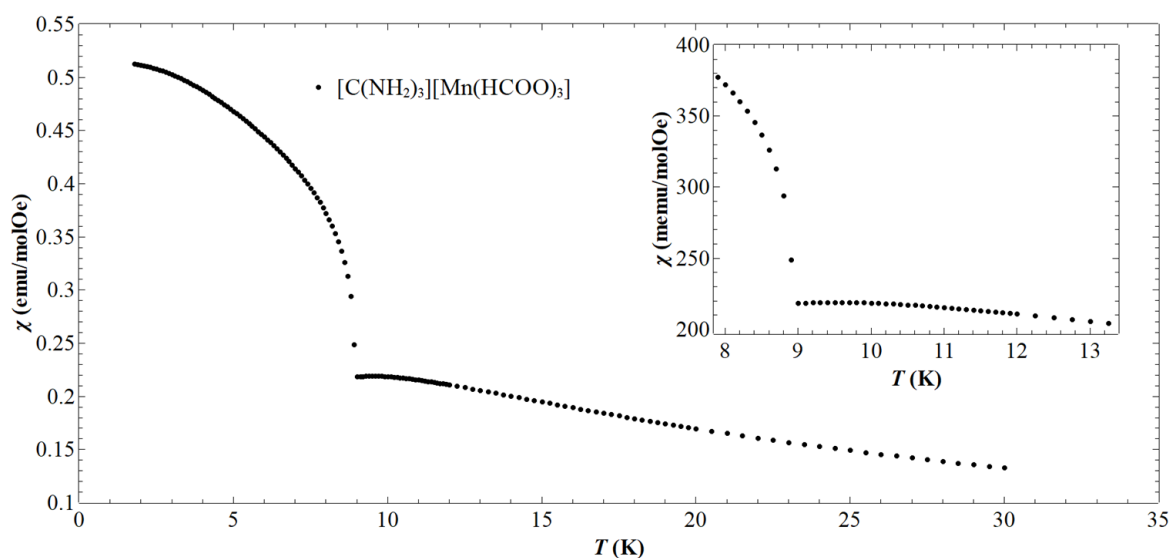
Fischerova prilagodba primjenjena je na temperaturnom intervalu od 20 K do 300 K gdje je upravo ovaj temperaturni interval dao najbolje rezultate prilagodbe.

Prilikom modeliranja Fischerove prilagodbe uočeno je da  $g$  faktor (2,06) malo odstupa od literaturnog podatka (2,1) koji je uobičajen za  $Mn^{2+}$  ione u oktaedarskom okruženju. Podatci dobiveni Fischerovom prilagodbom navedeni su u tablici 6.

**Tablica 6.** Parametri dobiveni Fischerovom prilagodbom za spoj **2**

$g$	$2,060 \pm 0,001$
$J$	$-1,754 \pm 0,004$ K
$D$	$(36 \pm 4) \cdot 10^{-5}$

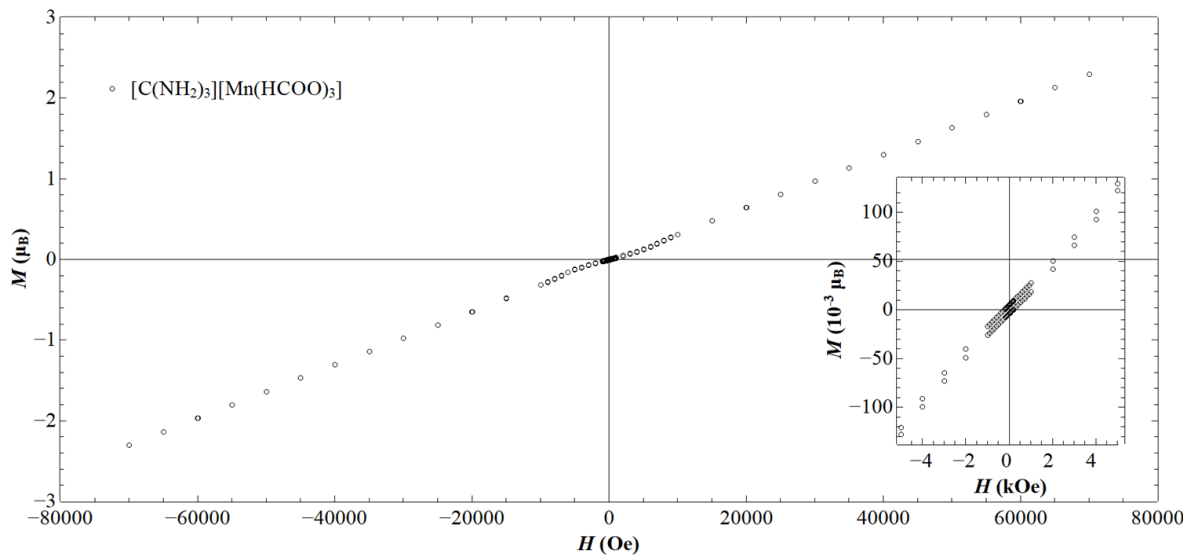
Na ZFC krivulji izmjerenoj u polju od 1000 Oe (Slika 24.) nije uočljiv prijelaz antiferomagnetskog ponašanja u 3D magnetsko uređenje pri nižim temperaturama. Fazni prijelaz gdje spoj  $[C(NH_2)_3][Mn(HCOO)_3]$  (**2**) prelazi u 3D antiferomagnetsko uređenje može se jasno zamijetiti na ZFC krivulji izmjerenoj u polju od 100 Oe pri 9 K. (Slika 25.).



**Slika 25.** ZFC krivulja spoja **2** u polju od 100 Oe

Za razliku od Curie-Weissove prilagodbe na eksperimentalne podatke koja je opisivala samo paramagnetsko ponašanje, Fischerova prilagodba (Slika 24.) opisuje magnetsko ponašanje spoja  $[C(NH_2)_3][Mn(HCOO)_3]$  (**2**) i na nižim temperaturama prije faznog prijelaza dobro opisujući antiferomagnetski spinski lanac. Slika 25 jasnije predočuje ponašanje materijala pri nižim temperaturama nakon faznog prijelaza feromagnetskog oblika.

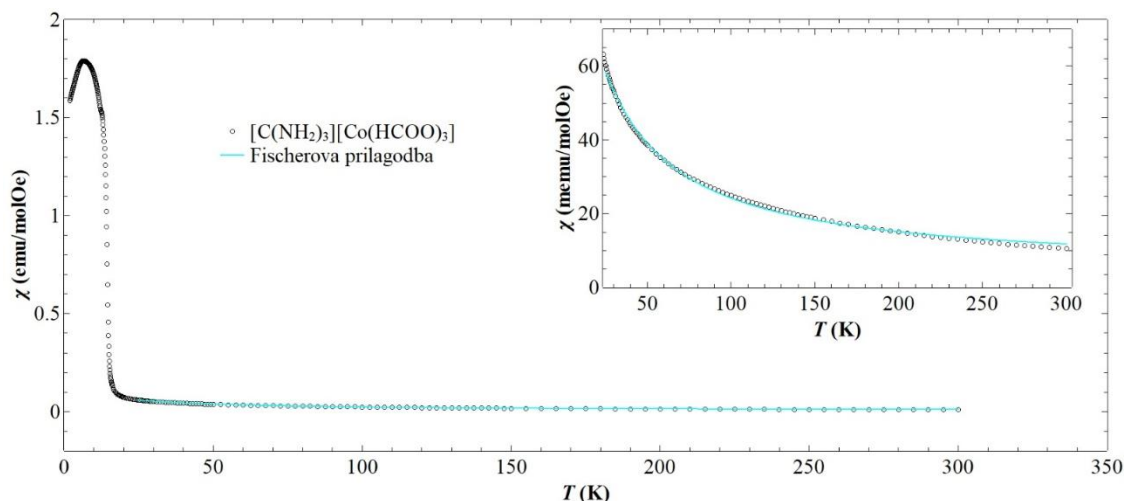
Analizom mjerenja ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju (Slika 26.) uočava se da pri maksimalnom vanjskom magnetskom polju  $+H$  (70 kOe) magnetizacija iznosi  $\mu = 2,3 \mu_B/\text{Mn}^{2+}$  (moment po jednom ionu mangana(II)). Isključivanjem vanjskog magnetskog polja  $+H$ , magnetizacija spoja **2** pada te se dobije vrijednost magnetizacije  $\mu = 5 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{Mn}^{2+}$ . Ukoliko se uključi vanjsko magnetsko polje u suprotnom smjeru ( $-H$ ), magnetizacija naglo padne te nastavlja sporije padati sve dok ne postigne magnetizaciju od  $\mu = -2,3 \mu_B/\text{Mn}^{2+}$ . Ukoliko se isključi vanjsko magnetsko polje  $-H$ , magnetizacija raste do  $\mu = -5 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{Mn}^{2+}$ . Magnetska saturacija za jedan ion mangana(II) čiji je  $S = 5/2$  prema literaturnim podacima iznosi oko  $5 \mu_B/\text{Mn}^{2+}$  ( $M_{\text{saturacija}} = gS$ ). Uočava se da niti pri poljima od 70 kOe iznos magnetizacije ne postiže vrijednost  $5 \mu_B/\text{Mn}^{2+}$  te ovakvo ponašanje odgovara ponašanju antiferomagneta s nagnutim spinovima, odnosno slabom feromagnetu. Sva mjerenja za spoj **2** odgovaraju literaturnim podacima iz prijašnjih radova<sup>8</sup>.



**Slika 26.** Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju po  $\text{Mn}^{2+}$  pri temperaturi 2 K za spoj **2**

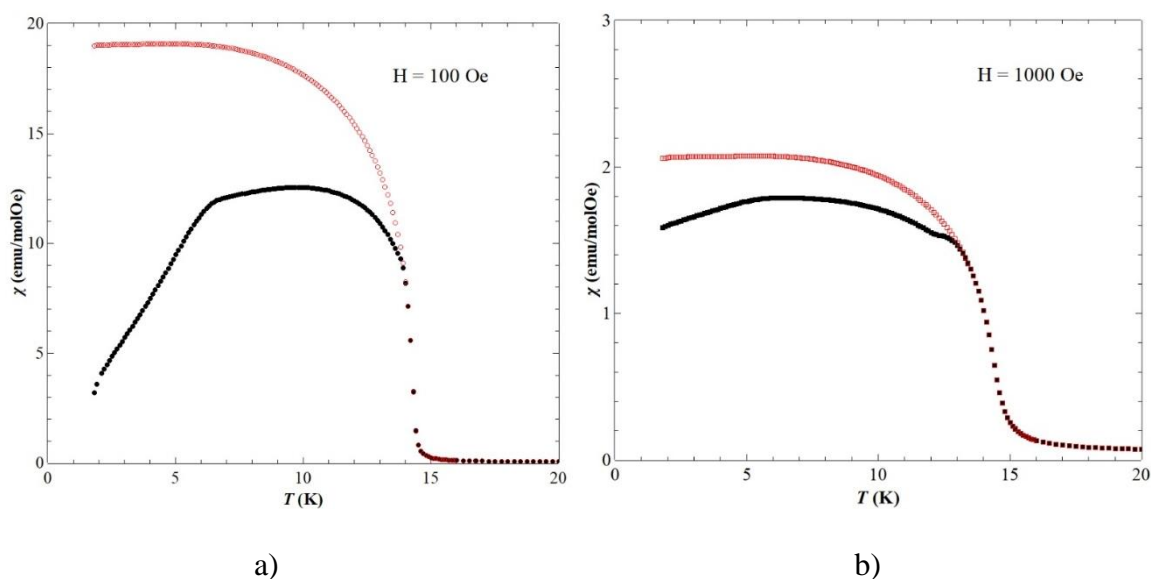
### 5.2.5. Magnetizacija polikristalnog uzorka spoja $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ (**3**)

U rezultatima temperaturne ovisnosti magnetske susceptibilnosti za spoj  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**) Za razliku od spojeva **1** i **2**, prije faznog prijelaza ne uočava se široki brijeg niti pri 100 Oe niti pri 1000 Oe, odnosno maksimum koji odgovara jednodimenzijskoj antiferomagnetskoj lančastoj fazi. Modeliranje Fischerove prilagodbe nije bilo moguće primijeniti na područje niskih temperatura što upućuje na to da se vrlo vjerojatno radi o složenijem sustavu koji zahtijeva dodatna istraživanja. (Slika 27.)



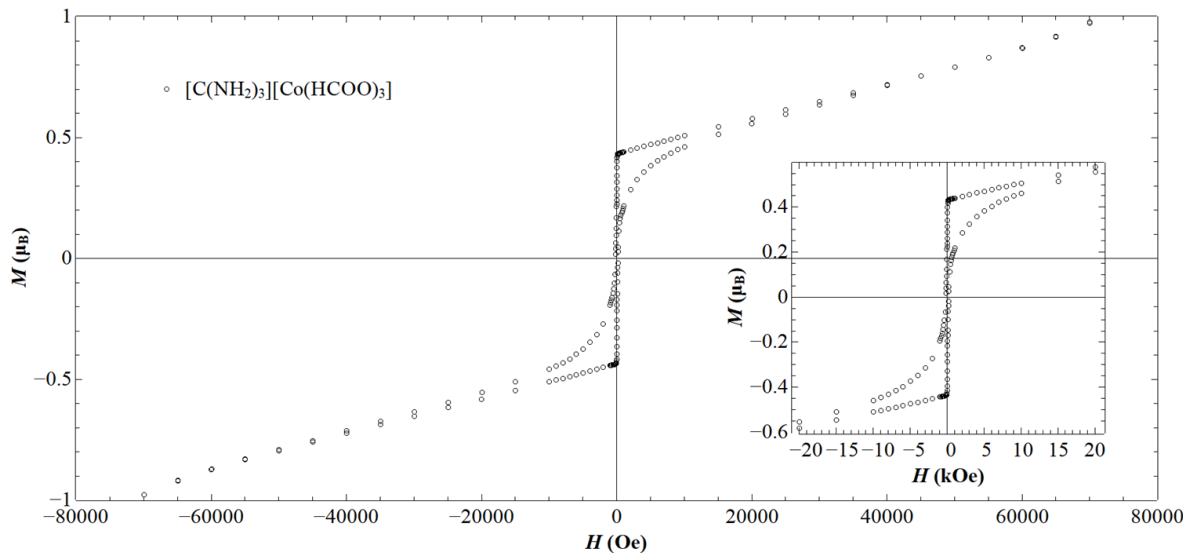
Slika 27. Modeliranje Fischerove prilagodbe

Za razliku od spojeva **1** i **2**, za spoj **3** pri poljima od 100 Oe i 1000 Oe može se uočiti postojanje ireverzibilnosti magnetizacije (razdvajanje ZFC (puni simboli) i FC (prazni simboli) krivulja) Slika 28.. Neupitno je da na 14 K dolazi do magnetskog faznog prijelaza, to jest do dugodosežno uređenog stanja.



Slika 28. a) Temperaturna ovisnost magnetizacije  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  u polju 100 Oe  
b) Temperaturna ovisnost magnetizacije  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  u polju 1000 Oe

Mjerenjem ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju (Slika 29.) uočava se zanimljiv oblik histereze. Općenito, kod kobaltovih spojeva histereza može biti strma kod malih polja, međutim u ovom slučaju je također moguće da zbog mjerenja na sitnom prahu dolazi do preokretanja čestica, a ne magnetskih dipola unutar čestice što tumačenje oblika histereze čini složenijim. Analizom ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju uočava se da pri maksimalnom vanjskom magnetskom polju  $+H$  (70 kOe) magnetizacija iznosi manje od  $\mu = 1 \mu_B/\text{Co}^{2+}$  (moment po jednom ionu kobalta(II)). Isključivanjem vanjskog magnetskog polja  $+H$ , magnetizacija spoja **3** pada do vrijednosti magnetizacije  $\mu = 0,45 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ . Ukoliko se uključi vanjsko magnetsko polje u suprotnom smjeru ( $-H$ ), magnetizacija naglo pada do  $-2$  kOe te nastavlja sporije padati sve dok ne postigne magnetizaciju manju od  $\mu = -1 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ . Ukoliko se isključi vanjsko magnetsko polje  $-H$ , magnetizacija raste do  $\mu = -0,45 \mu_B/\text{Co}^{2+}$ . Ponovnim uključivanjem  $H$  dođemo do početne točke. Magnetska saturacija za jedan ion kobalta(II) spina  $S = 3/2$  iznosi oko  $3 \mu_B/\text{Co}^{2+}$  ( $M_{\text{saturacija}} = gS$ ) međutim, uočava se da niti pri poljima od 70 kOe ne postiže navedenu vrijednost. Zbog iznosa magnetizacije u uređenom stanju i oblika magnetske histereze te zbog dominantnih antiferomagnetskih međudjelovanja i ovdje se može govoriti o slabom feromagnetizmu, što bi bilo u skladu s odgovarajućim literaturnim podacima o tom spoju iz prijašnjeg rada.<sup>8</sup>



**Slika 29.** Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju po  $\text{Co}^{2+}$  pri temperaturi 2 K za spoj **3**

### 5.3. Analiza magnetskih svojstava monokristalnih spojeva

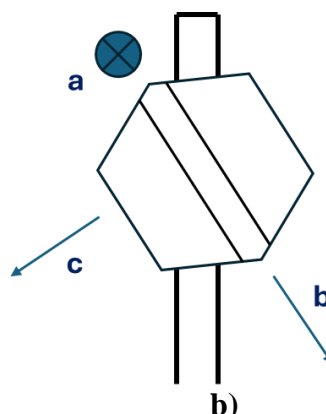
#### 5.3.1. Mjerenja magnetizacije spojeva $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (2) i $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ (3) na monokristalu

Magnetska mjerenja na spojevima  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (2) i  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (3) načinjena su i na monokristalu, a do sada takva magnetska istraživanja nisu provedena. Za oba spoja mjerenja su napravljena na jednom monokristalu čije su mase bile oko 1,5 mg.

Monokristalu  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (2) (Slika 30) izmjerena je ZFC i FC temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti pri različitim istosmjernim magnetskim poljima (20 Oe, 100 Oe, 500 Oe, 1000 Oe, 5000 Oe, 1 T i 7 T) duž  $a$ ,  $b$  i  $c$  kristalografskih osi. Ovisnost magnetizacije o vanjskom magnetskom polju mjerena je pri 2 K, 5 K, 8 K i 11 K također duž  $a$ ,  $b$  i  $c$  kristalografskih osi. (Slika 32)



a)



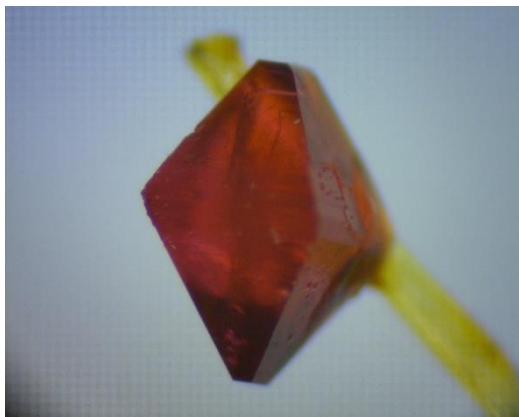
b)

**Slika 30.** a) Monokristal  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (2) dovoljno velik i pravilne morfologije za daljnja istraživanja magnetskih i električnih svojstava na jediničnom kristalu

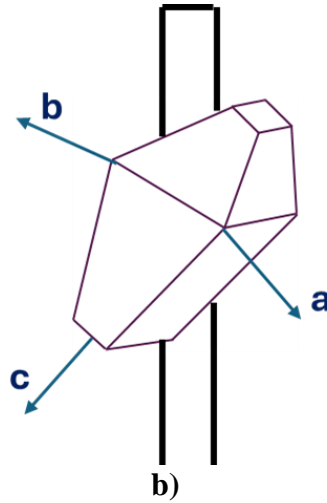
b) Indeksacija monokristala spoja 2

Monokristalu  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (3) (Slika 31) izmjerena je ZFC i FC temperaturna ovisnost magnetske susceptibilnosti pri različitim istosmjernim magnetskim poljima (20 Oe, 100 Oe, 1000 Oe, 3000 Oe, 1 T i 7 T) duž  $a$ ,  $b$  i  $c$  kristalografskih osi. Ovisnost magnetizacije o vanjskom magnetskom polju mjerena je pri 2 K, 5 K, 8 K, 11 K, 13 K, 15 K i 50 K također duž  $a$ ,  $b$  i  $c$  kristalografskih osi (Slika 32).



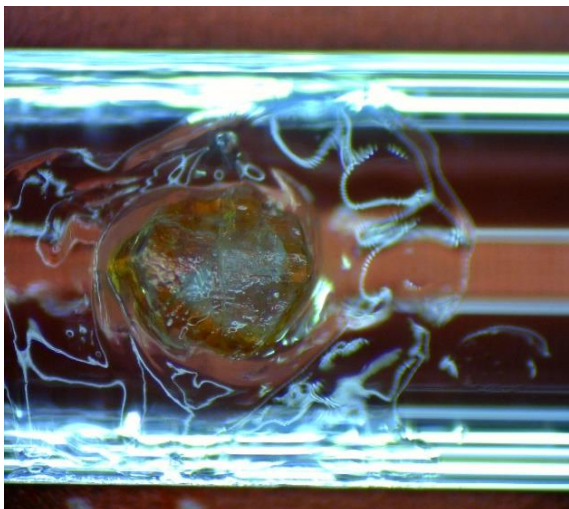


a)

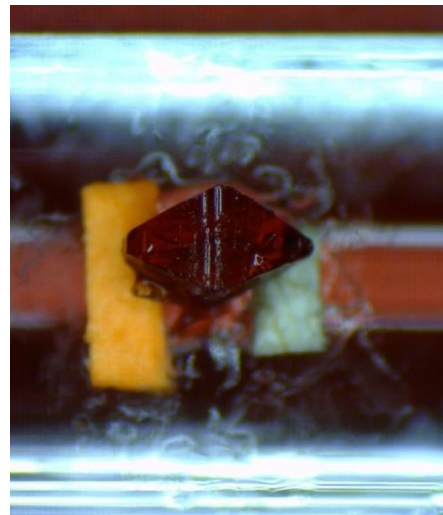


b)

**Slika 31.** a) Monokristal  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**) dovoljno velik i pravilne morfologije za daljnja istraživanja magnetskih i električnih svojstava na jediničnom kristalu  
b) Indeksacija monokristala spoja **3**



a)

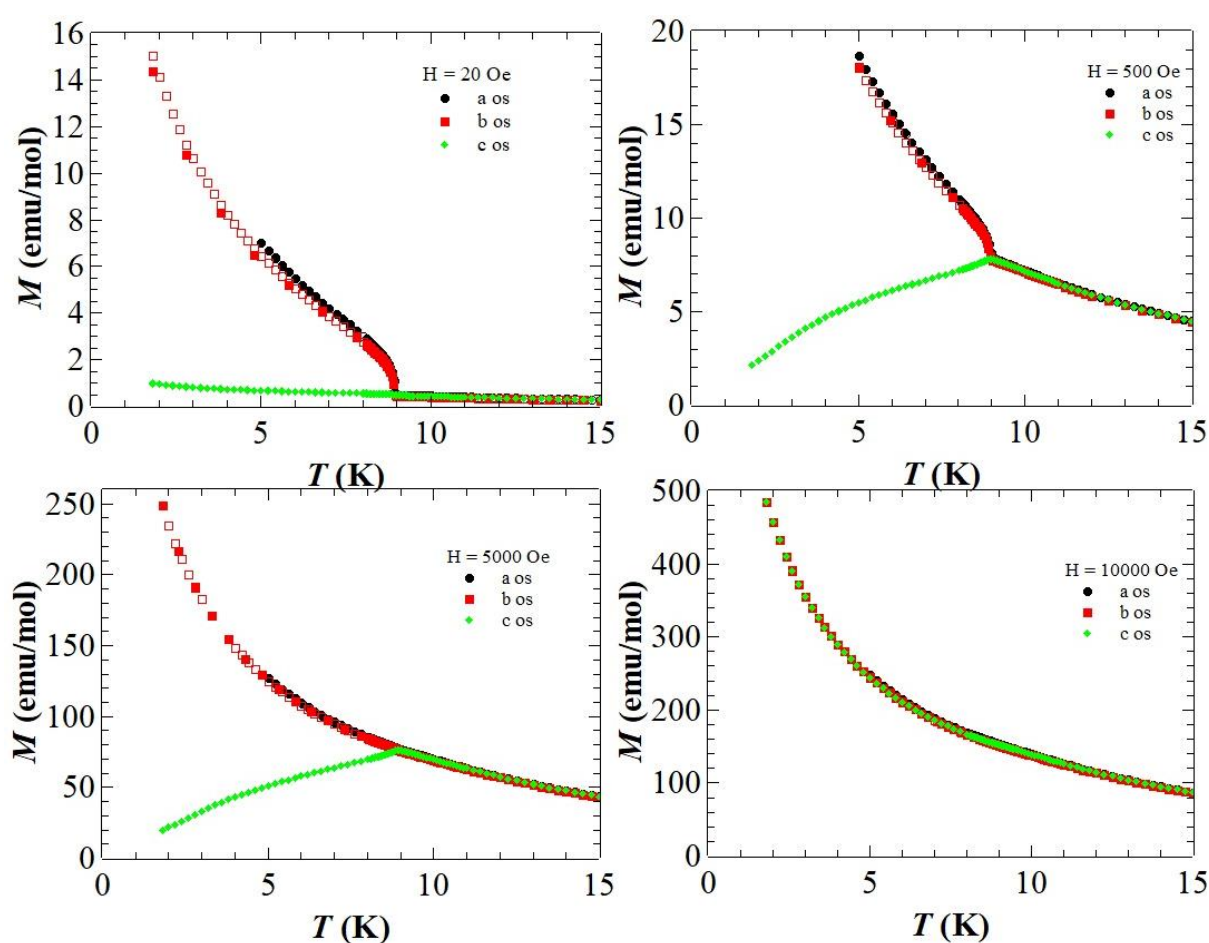


b)

**Slika 32.** a) Monokristal  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (**2**) na nosaču za mjerenje duž  $b$  osi  
b) Monokristal  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**) na nosaču za mjerenje duž  $c$  osi

### 5.3.2. Magnetska anizotropija spoja $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$ (**2**)

Temperaturna ovisnost magnetizacije mjerena na monokristalu spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (**2**) u magnetskim poljima 20 Oe, 500 Oe, 5000 Oe i 1 T duž različitih kristalografskih osi prikazana je na slici 33. Mjerenja magnetizacije ukazuju da magnetsko ponašanje ovisi o smjeru u kojem se mjeri magnetizacija, odnosno postoji velika magnetska anizotropija. Za sve smjerove kristalografskih osi prikazan je samo niskotemperaturni dio (do 15 K) gdje je anizotropija najuočljivija.

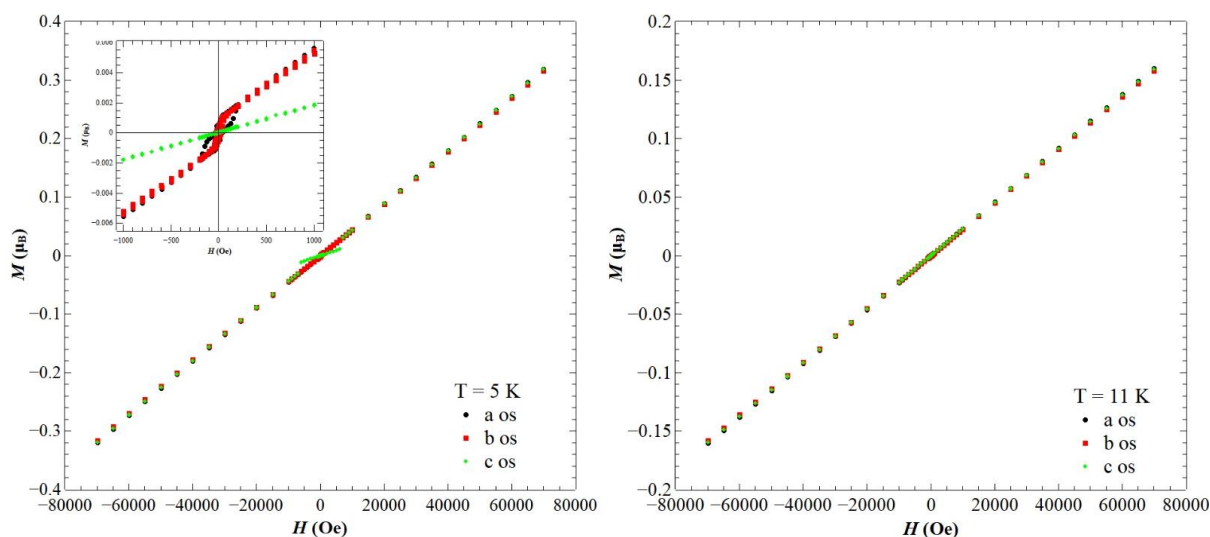


**Slika 33.** Anizotropija temperature ovisnosti magnetizacije izmjerene na monokristalu  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (**2**) duž različitih kristalografskih smjerova u magnetskim poljima 20 Oe, 500 Oe, 5000 Oe i 1 T

Mjerenja u malim poljima pokazuju da je teška os duž  $c$  kristalografske osi što može biti posljedica spin-orbit vezanja i utjecaja izduljenih oktaedara. Međutim, za mikroskopsko razumijevanje toga potrebno je učiniti dodatna i drugačija eksperimentalna i teorijska istraživanja. Nadalje, fazni prijelaz pri 9 K može se uočiti na poljima 20 Oe, 500 Oe i 5000 Oe. Ispod faznog prijelaza spoj  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (**2**) pokazuje antiferomagnetsko uređenje duž kristalografske osi  $c$  sa nagnutim spinovima, to jest nekompenziranim komponentama, u smjeru  $ab$  ravnine. Prilikom mjerenja u jačem magnetskom polju (primjerice 10000 Oe) nema razlikovanja magnetizacije duž različitih smjerova što znači da takvo polje uspije preusmjeriti sve spinove ili njihove nekompenzirane komponente u smjer polja.

Za razliku od mjerenja temperaturne ovisnosti magnetizacije za spoj  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  (**1**) (koji je također AFM s nagnutim spinovima) gdje se može uočiti saturacija ispod faznog prijelaza, za spoj  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (**2**) saturacija nije vidljiva.<sup>2</sup>

Mjerenje ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju (slika 34) potvrđuje zaključak o anizotropiji spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (**2**). Analizom ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju na temperaturi 5 K uočava se da pri maksimalnom vanjskom magnetskom polju  $+H$  (70 kOe) magnetizacija iznosi manje od  $\mu = 5 \mu_{\text{B}}/\text{Mn}^{2+}$  (moment po jednom ionu mangana(II)) za sva tri smjera. Ovakvo ponašanje odgovara antiferomagnetu s nagnutim spinovima, odnosno slabom feromagnetu.



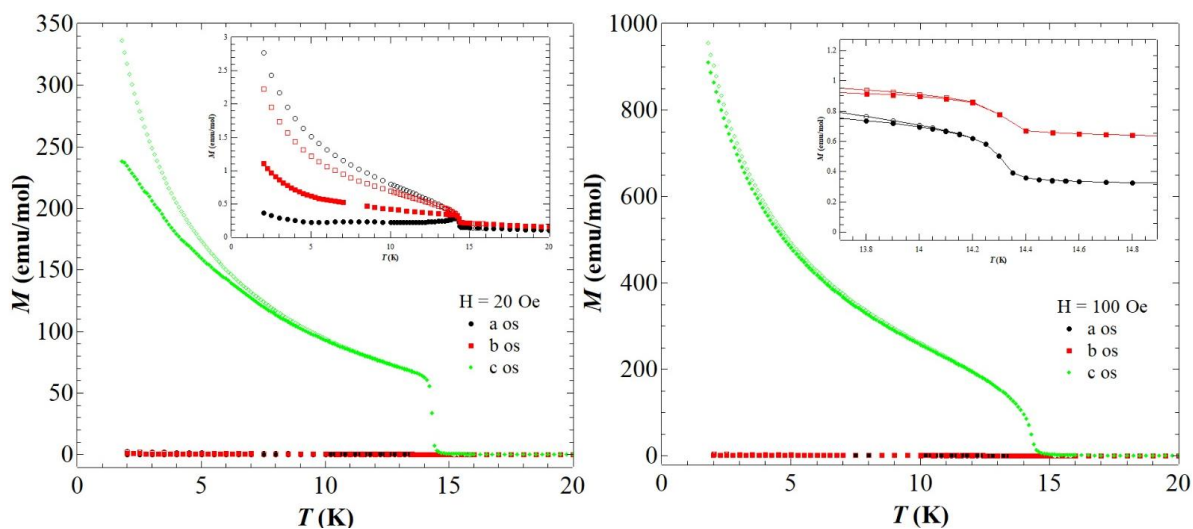
**Slika 34.** Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju pri 5 K i 11 K za sva 3 kristalografske osi

Isključenjem vanjskog magnetskog polja  $+H$ , magnetizacija smjera  $a$  pada do vrijednosti magnetizacije  $\mu = 0,0005 \mu_B/\text{Mn}^{2+}$ , za  $b$  smjer  $\mu = 0,0005 \mu_B/\text{Mn}^{2+}$  i za  $c$  smjer  $\mu = 0,00005 \mu_B/\text{Mn}^{2+}$ . Ukoliko se uključi vanjsko magnetsko polje u suprotnom smjeru ( $-H$ ), magnetizacija naglo pada do  $-100$  Oe za  $a$  smjer i  $b$  smjer te nastavi sporije padati, a za  $c$  smjer linearno pada do  $-70$  kOe. Ponovnim uključivanjem  $H$  dođemo do početne točke. Magnetska saturacija za jedan ion mangana(II) spina  $S = 5/2$  iznosi oko  $5 \mu_B/\text{Mn}^{2+}$  ( $M_{\text{saturacija}} = gS$ ), međutim uočava se da niti pri poljima od  $70$  kOe magnetizacija ne postigne vrijednost  $5 \mu_B/\text{Mn}^{2+}$ . Izmjerene krivulje histereze također pokazuju kako je smjer  $c$  os teškog magnetiziranja, dok se u  $ab$  ravnini sustav mnogo lakše dovede do slabog feromagnetskog stanja.

Daljnjom analizom smjera  $a$  i  $b$  može se potvrditi da je riječ o antiferomagnetu s nagnutim spinovima. Pri  $8$  K uočava se da se krivulja magnetizacije za smjer  $c$  linearizira (izravnava) što ukazuje na natjecanje različitih međudjelovanja oko temperature prijelaza. Porastom temperature do  $11$  K vidljivo je da magnetsko polje nadjačava magnetske interakcije između spinova u sva tri smjera što je u skladu s činjenicom da magnetska anizotropija nije više vidljiva kao što je bilo uočeno i u  $M(T)$  mjerenjima.

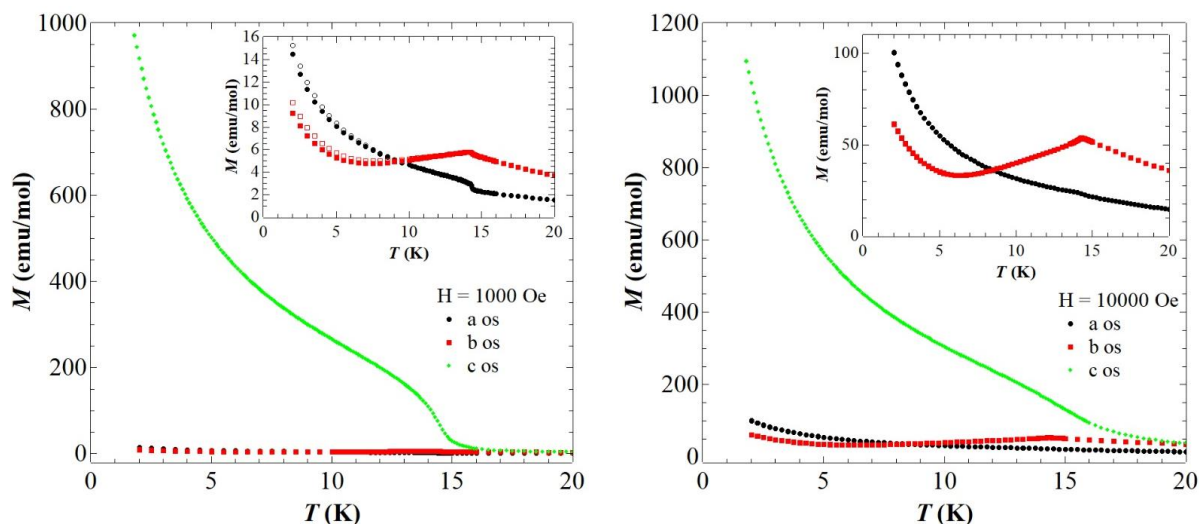
### 5.3.3. Magnetska anizotropija spoja $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ (**3**)

Mjerenje magnetizacije na monokristalu ukazuje da magnetsko ponašanje ovisi o smjeru u kojem se mjeri magnetizacija, odnosno spoj  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**) pokazuje veliku magnetsku anizotropiju. Na slici 36. prikazana je temperaturna ovisnost magnetizacije duž različitih kristalografskih osi u magnetskim poljima 20 Oe i 100 Oe, a prikazano je samo niskotemperaturno područje gdje je magnetska anizotropija (do 20 K) najuočljivija.



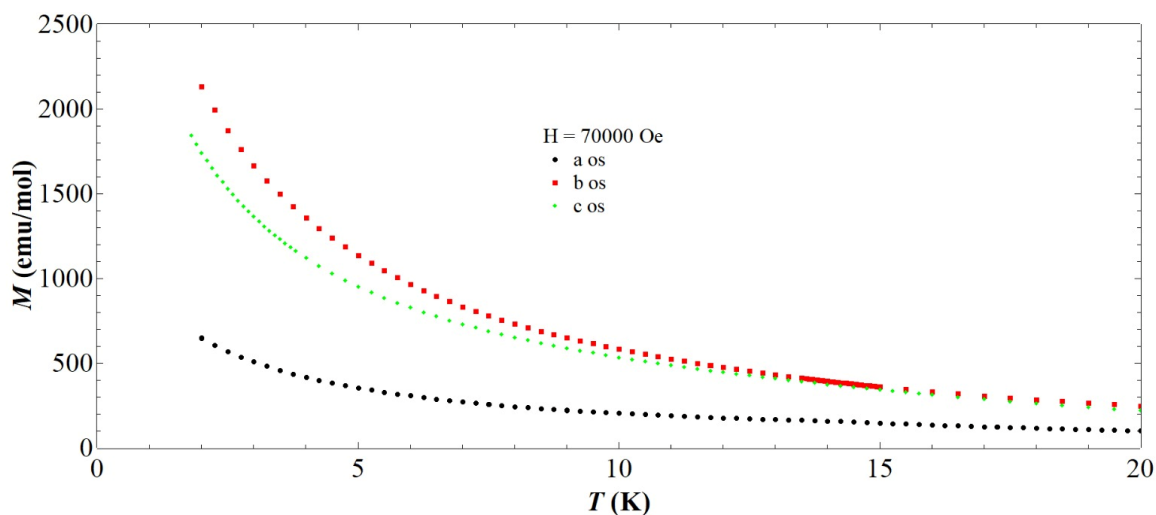
Slika 35. Temperaturna ovisnost magnetizacije monokristala spoja **3** u polju 20 Oe i 100 Oe

U polju 20 Oe može se uočiti ireverzibilna magnetizacija za sva tri kristalografska smjera jer se ZFC magnetizacija razlikuje od FC na temperaturama ispod faznog prijelaza koji je oko 14,5 K. U polju 100 Oe vrlo mala ireverzibilna magnetizacija postoji samo u *c* smjeru, dok u *ab* ravnini ireverzibilne magnetizacije više nema. Za razliku od spoja **2**, mjerenja u malim poljima pokazuju da je os lakog magnetiziranja duž *c* kristalografske osi, za što su odgovorna jaka LS vezanja uobičajena za kobaltove ione te drugi mikroskopski učinci za čije bi razumijevanje trebalo načiniti daljnja istraživanja, kako eksperimentalna drugim tehnikama, tako i teorijska. Fazni prijelaz između 14 K i 15 K se može uočiti u poljima 20 Oe i 100 Oe za sva tri kristalografska smjera. Ono što je vrlo zanimljivo je da se ispod faznog prijelaza u malim poljima ne može zamijetiti maksimum koji ukazuje na antiferomagnetsko uređenje, za razliku od spoja **2**.



**Slika 36.** Temperaturna ovisnost magnetizacije spoja **3** u magnetskim poljima 1000 Oe i 10000 Oe

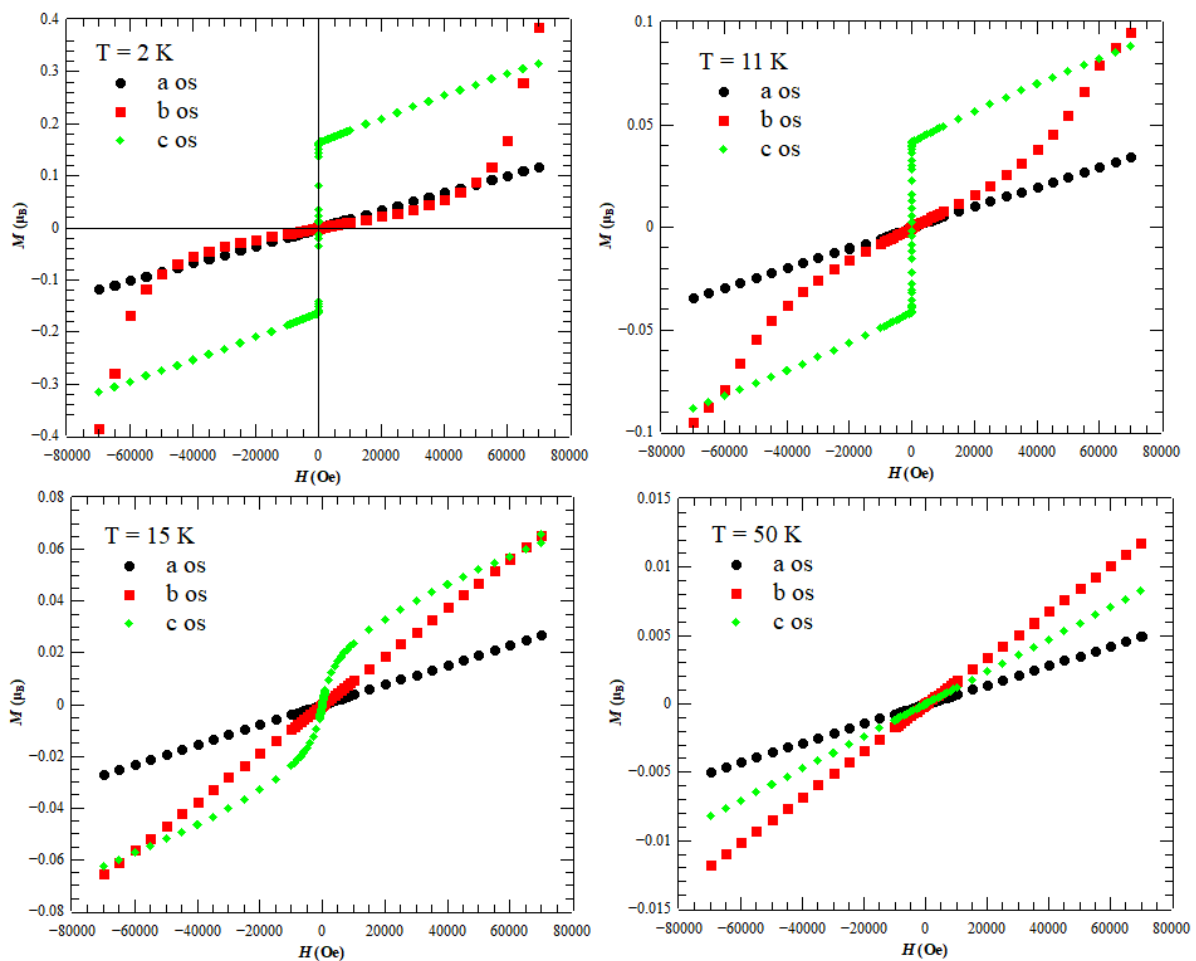
Spoj  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**) pokazuje vrlo neobično magnetsko ponašanje u većim magnetskim poljima. Naime, u polju 1000 Oe još uvijek se može uočiti magnetska anizotropija, ali oko temperature prijelaza počinje se nazirati maksimum koji ukazuje na antiferomagnetsko uređenje, ali samo duž kristalografske osi *b*, dok se spinovi teže magnetiziraju duž *a* osi, a lakše duž *c* osi. Fazni prijelaz je još uvijek vidljiv duž *b* osi. Ovakvo ponašanje nastavlja se i u polju od 10 000 Oe, s razlikom da fazni prijelaz polako nestaje duž *a* osi (slika 36.), dok se fazni prijelazi u magnetskom polju 70 000 Oe više ne mogu uočiti duž niti jedne kristalografske osi (slika 37.).



**Slika 37.** Temperaturna ovisnost magnetizacije spoja **3** u magnetskim poljima 1000 Oe i 70000 Oe

U ovom zanimljivom magnetskom uređenju jedan mogući scenarij je da su spinovi dominantno usmjereni duž *b* osi, a da su nekompenzirane komponente magnetskih momenata usmjerene duž *c* osi. No moguće su i složenije varijante obzirom da postoji drugih neobičnosti na izmjerenim ovisnostima.

Mjerenje ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju (slika 38.) potvrđuje zaključak o anizotropiji spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (3). Analizom ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju na temperaturi 2 K (slika 38 a)) uočava se da pri maksimalnom vanjskom magnetskom polju  $+H$  (70 kOe) magnetizacija iznosi manje od  $\mu = 3 \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$  (moment po jednom ionu kobalta(II)) za sva tri kristalografska smjera. Isključenjem vanjskog magnetskog polja  $+H$ , magnetizacija smjera  $a$  pada do vrijednosti magnetizacije  $\mu = 0,0012 \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$ , za  $b$  smjer  $\mu = 0,0007 \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$  i za  $c$  smjer  $\mu = 0,163 \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$ . Ukoliko se uključi vanjsko magnetsko polje u suprotnom smjeru ( $-H$ ), magnetizacija linearno opada do  $-70$  kOe za  $a$  smjer, a za  $c$  smjer naglo pada do  $-300$  Oe te nastavlja sporije padati. Ponovnim uključivanjem  $H$  dođemo do početne točke. Magnetska saturacija za jedan ion kobalta(II) spina  $S = 3/2$  iznosi oko  $3 \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$  ( $M_{\text{saturacija}} = gS$ ). Međutim, uočava se da niti pri poljima od 70 kOe magnetizacija ne postigne vrijednost  $3 \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$ , nego za  $a$  smjer iznosi  $\mu = 0,01 \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$ , za  $b$  smjer  $\mu = 0,4 \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$  i za  $c$  smjer  $\mu = 0,3 \mu_{\text{B}}/\text{Co}^{2+}$  što je još daleko od saturacijske vrijednosti.



**Slika 38.** Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju na temperaturi od 2 K, 11 K, 15 K i 50 K

O vrlo složenom magnetskom uređenju svjedoče i ovisnosti magnetizacije o vanjskom magnetskom polju ispod temperature prijelaza. Prvo što se može zaključiti jest da je kristalografska os  $c$  ustvari os lakog magnetiziranja, pri čemu treba imati na umu da se magnetiziraju nekompenzirane komponente magnetskih momenata iona, dakle okomite na same spinove. Nadalje, zajedno s  $M(T)$  krivuljama vidi se kako je  $b$  os smjer orijentacije spinova u antiferomagnetsku rešetku, koju se jačim poljem može preokrenuti u feromagnetsku, što može ukazivati na metamagnetsko ponašanje. Os  $a$  ostaje kao ona duž koje se nekompenzirane komponente spinova uopće ne žele orijentirati. Uočava se mijenjanje oblika krivulje pri 15 K što ukazuje na fazni prijelaz što odgovara zaključku analize  $M(T)$  krivulje. Porastom temperature do 50 K, polje nadjača spin-spin interakcije sva tri smjera zbog čega slijedi paramagnetsko ponašanje.



## 6. ZAKLJUČAK

Priređena su tri koordinacijska spoja bakra(II), mangana(II) i kobalta(II) perovskitne strukture sa molekulom gvanidinijsa na položaju A i formijatnim ligandom na položaju X:  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  (**1**),  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (**2**) i  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**). U svim spojevima susjedni metalni(II) kationi su premošteni preko formijatnih mostova te tako povezani stvaraju jednodimenzijski polimerni lanac koji se proteže duž različitih kristalografskih smjerova pritom stvarajući trodimenzijsku mrežu. U kubnim šupljinama trodimenzijske perovskitne strukture svih dobivenih koordinacijskih spojeva **1**, **2** i **3** na položaju A nalazi se molekula gvanidinijsa. Sve kristalne strukture  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  (**1**),  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (**2**) i  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**) stabilizirane su N–H···O vodikovim vezama koje se ostvaruju između atoma dušika molekula gvanidinijsa i atoma kisika formijatnih mostova. Neovisno o vrsti metalnog centra, u svim priređenim spojevima je uspješno sačuvana perovskitna kubna struktura tipa  $\text{ABX}_3$ . Za sve spojeve uspješno su priređeni jedinični kristali koji su dovoljno veliki i pravilne morfologije čime su omogućena daljnja istraživanja magnetskih i električnih svojstava na jediničnom kristalu. Pokazalo se da su kristalizacijski eksperimenti dali najbolje rezultate pri uvjetima sobne temperature, omjeru reaktanata 12:1:5 i korištenjem vode kao otapala.

Curie-Weissova prilagodba na eksperimentalne podatke za sve priređene spojeve vrlo dobro opisuje visokotemperaturno područje na kojem se pojavljuje paramagnetsko ponašanje. Hlađenjem prvotno dolazi do pojave jednodimenzijskog antiferomagnetskog lanca te pri najnižim temperaturama kada postane vidljivo i međudjelovanje lanaca dolazi i do trodimenzijskog magnetskog uređenja. Za spoj **1**, antiferomagnetski spinski lanac vidljiv je preko uspješnog modeliranja izmjerenih podataka Bonner-Fisherovom funkcijom sa i bez korekcije srednjeg polja. Za spojeve **2** i **3** nije bilo moguće koristiti Bonner-Fischerovu prilagodbu već samo Fisherovu prilagodbu koja je namijenjena za sustave u kojima je spin  $S > \frac{1}{2}$  te je njime također uspješno modeliran antiferomagnetski spinski lanac. Fazni prijelaz za spoj **2** uočen je tek pri mjerenju u slabijim magnetskim poljima (100 Oe). Za spoj  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**) može se hlađenjem uočiti nagli porast susceptibilnosti i daljnje zasićenje što naizgled odgovara faznom prijelazu feromagnetskog tipa. Oblik ZFC krivulja te Curie-Weissova, Bonner-Fischerova i Fischerova prilagodba ukazali su na činjenicu da sva tri spoja pokazuju paramagnetsko ponašanje pri višim temperaturama i antiferomagnetsko ponašanje pri nižim temperaturama. Pri najnižim temperaturama sva tri spoja uredi se u 3D antiferomagnetsko stanje, s temperaturama prijelaza 8 K za **1**, 9 K za **2** i 15 K za **3**. Histereza

je dodatno potvrdila ove pretpostavke te se može reći da spojevi  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  (**1**),  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (**2**) i  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**) u konačnici jesu slabi feromagnetni, odnosno antiferomagnetni čiji spinovi nisu u potpunosti antiparalelni, već su nagnuti pod nekim kutom. Rezultati iz ovog rada slažu se s prijašnjim detaljnim mjerenjima spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  (**1**)<sup>1,2,8</sup>. Magnetska istraživanja provedena isključivo na prahu za spojeve **2** i **3** su u skladu sa literaturnim podacima.<sup>8</sup> Međutim, u ovom radu su opširnije i detaljnije objašnjena magnetska svojstva spojeva **2** i **3** te je i prvi puta uspješno modelirana Fischerova prilagodba na eksperimentalne podatke koordinacijskog spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (**2**) čime je dobivena jakost magnetskog međudjelovanja duž spinskih lanaca i između njih.

Više uvida u prirodu uređenog stanja daju mjerenja magnetizacije u različitim smjerovima koja ukazuju da spojevi  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (**2**) i  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**) pokazuju veliku magnetsku anizotropiju. Za razliku od spoja **2**, kod spoja **3** može se uočiti ireverzibilna magnetizacija za sva tri kristalografska smjera, ali samo u malim poljima. Spoj **2** pokazuje antiferomagnetsko uređenje duž kristalografske osi *c* sa nagnutim spinovima u smjeru *ab* ravnine. U spoju **2** također je uočeno da je smjer teškog magnetiziranja duž *c* kristalografske osi što može biti posljedica spin-orbit vezanja, utjecaja izduljenih oktaedara i drugih mikroskopskih učinaka. Za razliku od spoja **2**, u spoju **3** os lakog magnetiziranja je duž *c* kristalografske osi za što su odgovorna jaka LS vezanja uobičajena za kobaltove ione te drugi mikroskopski učinci. Za razliku od spojeva **1** i **2**, kod spoja **3** uočeno je da se spinovi orijentirani u antiferomagnetsku rešetku u smjeru *b* osi mogu jačim poljem preokrenuti u feromagnetsku rešetku što može ukazivati na metamagnetsko ponašanje. Svakako za razumijevanje prirode i mikroskopskih uzroka ovakvih složenih magnetskih uređenja potrebno je provesti daljnja istraživanja drugim eksperimentalnim tehnikama, ali i teorijskim metodama.

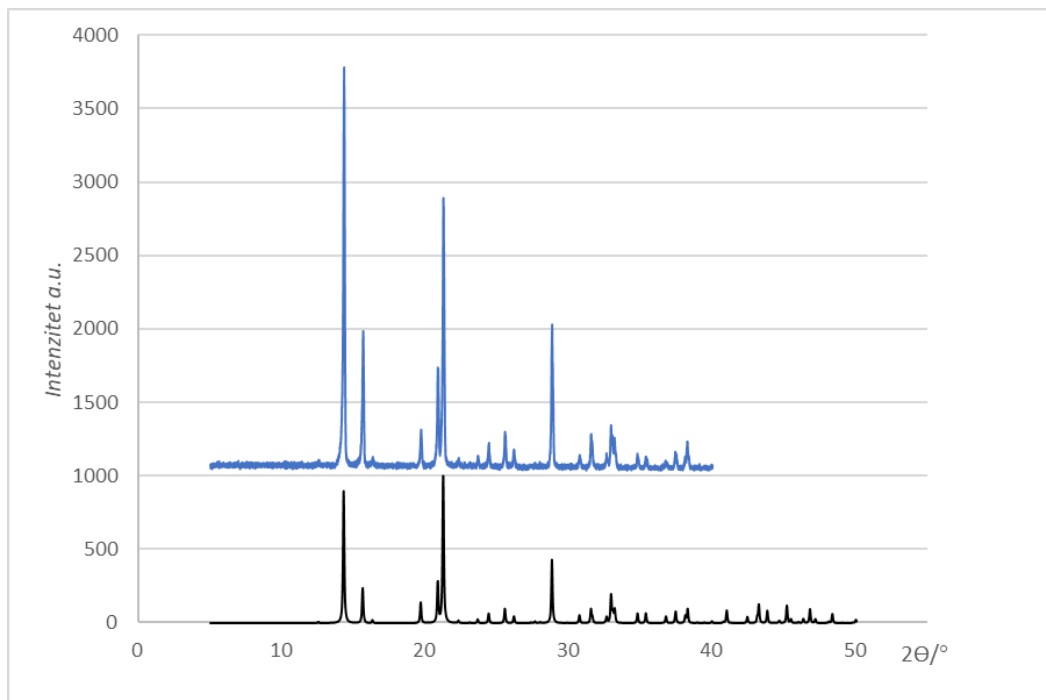
## 7. POPIS LITERATURE

1. P. Šenjug, J. Dragović, F. Torić, I. Lončarić, V. Despoja, K. Smokrović, E. Topić, I. Dilović, M. Rubčić i D. Pajić, *Materials*, 2021, 14, 1730
2. P. Šenjug, *Magnetska uređenja i magnoelektrični učinak u odabranim multiferoičnim metalo-organskim bakrovim perovskitima*, doktorski rad, 2022
3. W. Li, A. Stroppa, Z-M. Wang i S. Gao, *Hybrid Organic-Inorganic Perovskites*, Wiley-VCH.
4. Z. Yi, N. H. Ladi, X. Shai, H. Li, Y. Shen i M. Wang, *Nanoscale ADV.*, 2019, 1, 1276 - 1289
5. Y. Wu, D. M. Halat, F. Wei, T. Binford, I. D. Seymour, M. W. Gaultois, S. Shaker, J. Wang, C. P. Grey i A. K. Cheetham, *Chem. Eur. J.*, 2018, 24, 11308 - 11313
6. Y. Wu, S. Shaker, F. Brivio, R. Murugavel, P. D. Bistowe i A. K. Cheetham, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 16999 - 17002
7. W. Li, Z. Wang, F. Deschler, S. Gao, R. H. Friend i A. K. Cheetham, *Nat Rev Mater*, 2017, 2, 16099
8. K.-L. Hu, M. Kurmoo, Z. Wang i S. Gao, *Chem. Eur. J.*, 2019, 15, 12050 - 12064
9. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, *Acta Cryst.*, 2016, B72, 171-179
10. I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson i R. Taylor, *Acta Cryst.*, 2002, B58, 389-397.
11. I. E. Collings, J. A. Hill, A. B. Cairns, R. I. Cooper, A. L. Thompson, J. E. Parker, C. C. Tang i A. L. Goodwin, *Dalton Trans.*, 2016, 45(10), 4169 - 4178
12. M. Sánchez-Andújar, L. C. Gómez-Aguirre, B. Pato Doldán, S. Yáñez-Vilar, R. Artiaga, A. L. Llamas-Saiz, R. S. Manna, F. Schnelle, M. Lang, F. Ritter, A. A. Haghghirad, M. A. Señarís-Rodríguez, *CrystEngComm.*, 2014, 16, 3558–3566
13. Z. Wang, B. Zhang, T. Otsuka, K. Inoue, H. Kobayashi i M. Kurmoo, *Dalton Trans.*, 2004, 2209 - 2216
14. R. E. Marsh, *Acta Cryst.*, 1986, C42, 1327-1328
15. A. Ciupa, M. Mączka, A. Gağor, A. Pikul, E. Kucharska, J. Hanuza i A. Sieradzki, *Polyhedron*, 2015, 85, 137 - 143
16. X. Ma, J. Tian, H-Y. Yang, X. Li, *Journal of Solid State Chemistry*, 2013, 201, 172 - 177
17. Z. Wang, K. Hu, S. Gao i H. Kobayashi, *Adv. Mater.*, 2010, 22, 1526–1533.

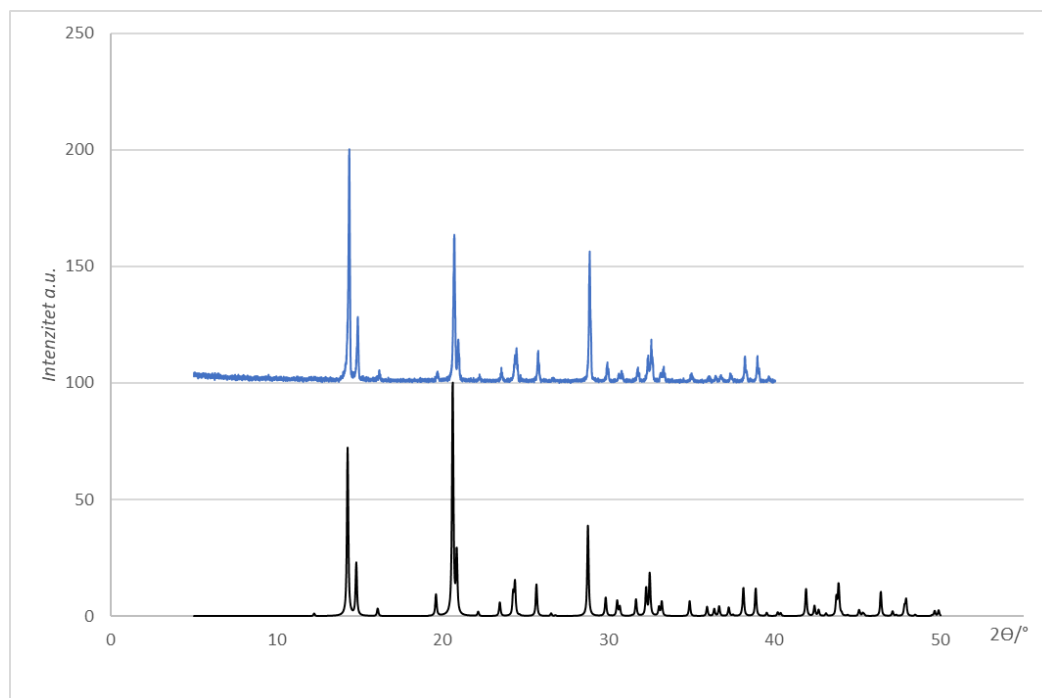
18. N. A. Spaldin, *Magnetic materials fundamentals and applications*, Cambridge University press, New York, 2010
19. M. S. Silberberg, *Chemistry: The molecular nature of matter and change*, 2nd edition, McGraw-hill, USA, 2000
20. S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2001
21. D. Grdenić, *Molekule i kristali*, školska knjiga, Zagreb, 2005
22. M. A. Omar, *Elementary Solid State Physics: principles and applications*, Pearson, 2016
23. A. G. Čabo, *Magnetska anizotropija sustava sa spinskim tetramerima CuSeO<sub>3</sub>*, diplomski rad, Zagreb, 2013.
24. N. Penić, *Supramolekulske arhitekture halogenidnih koordinacijskih spojeva bakra(II) saminskim i laktamskim derivatima pirazina i pirimidina*, diplomski rad, Zagreb, 2018
25. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, 2008, 41, 466-470
26. <https://www.qtiplot.com> (24. srpnja 2017.)
27. O. Kahn, *Molecular magnetism*, Wiley-VCH, 1992
28. L. Kanižaj, P. Šenjug, D. Pajić, L. Pavić, K. Malčanov i M. Jurić, *Materials*, 2020, 13, 5341

## 8. PRILOZI

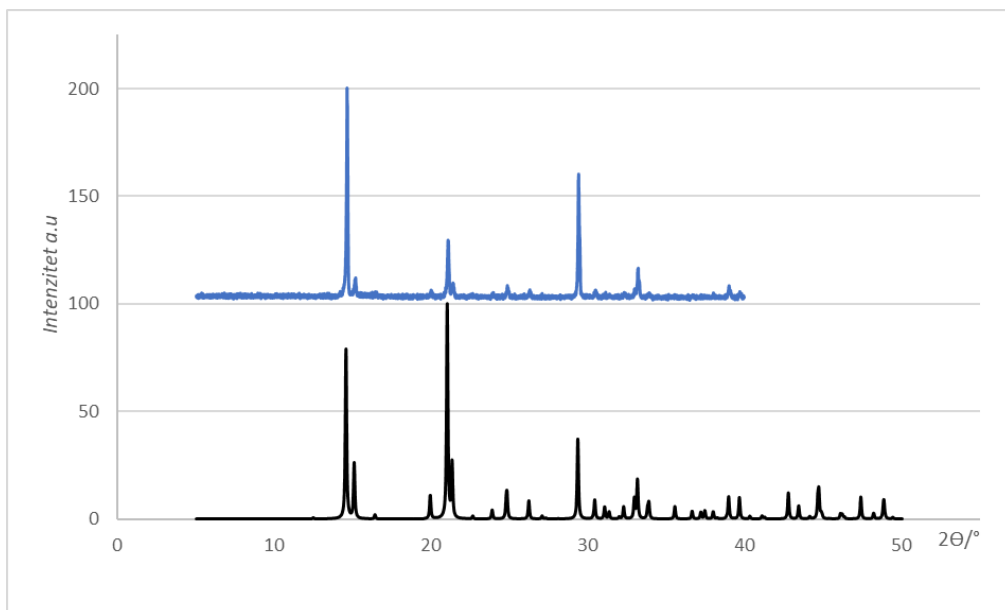
### 8.1. Difraktogrami



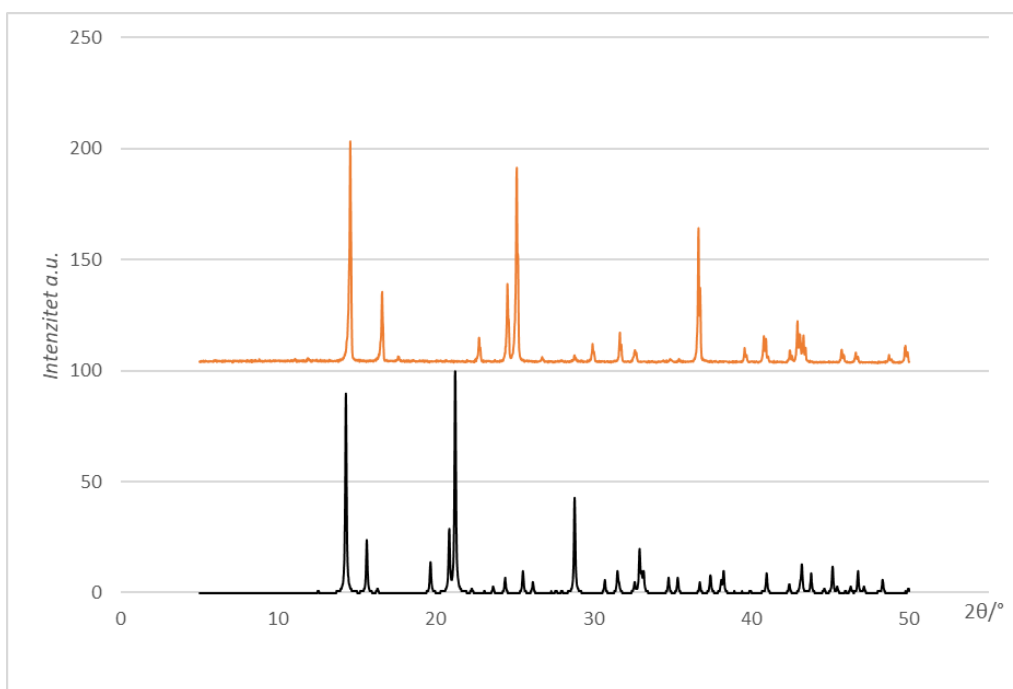
**Slika P1.** Uspoređeni difraktogrami praha spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  (**1**) – računati (crni) i eksperimentalni (produkt priređen otopinskom sintezom, plavi)



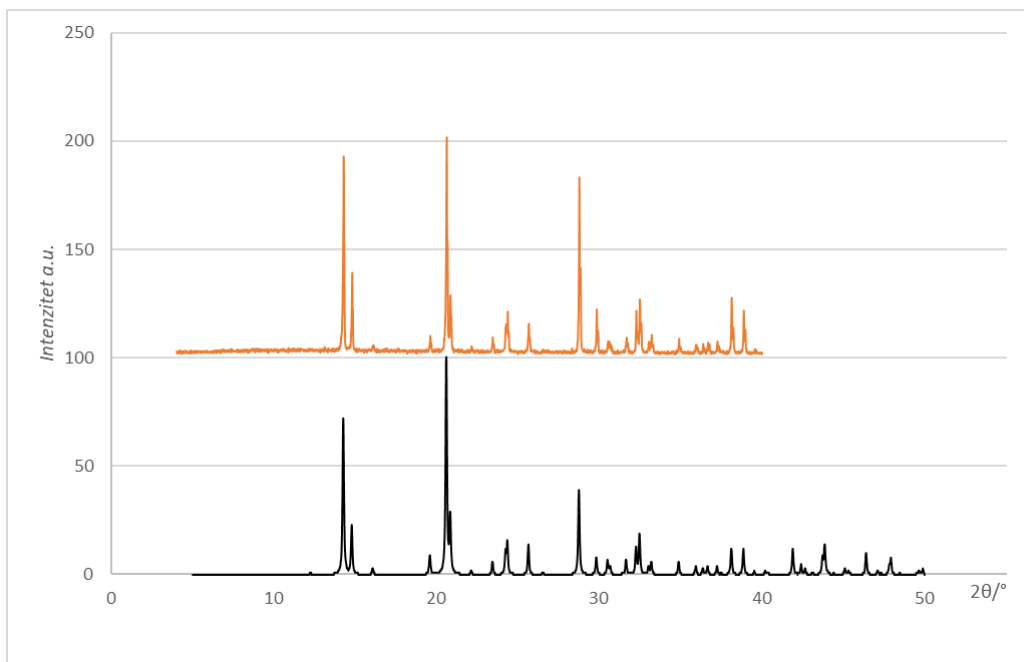
**Slika P2.** Uspoređeni difraktogrami praha spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (**2**) – računati (crni) i eksperimentalni (produkt priređen otopinskom sintezom, plavi)



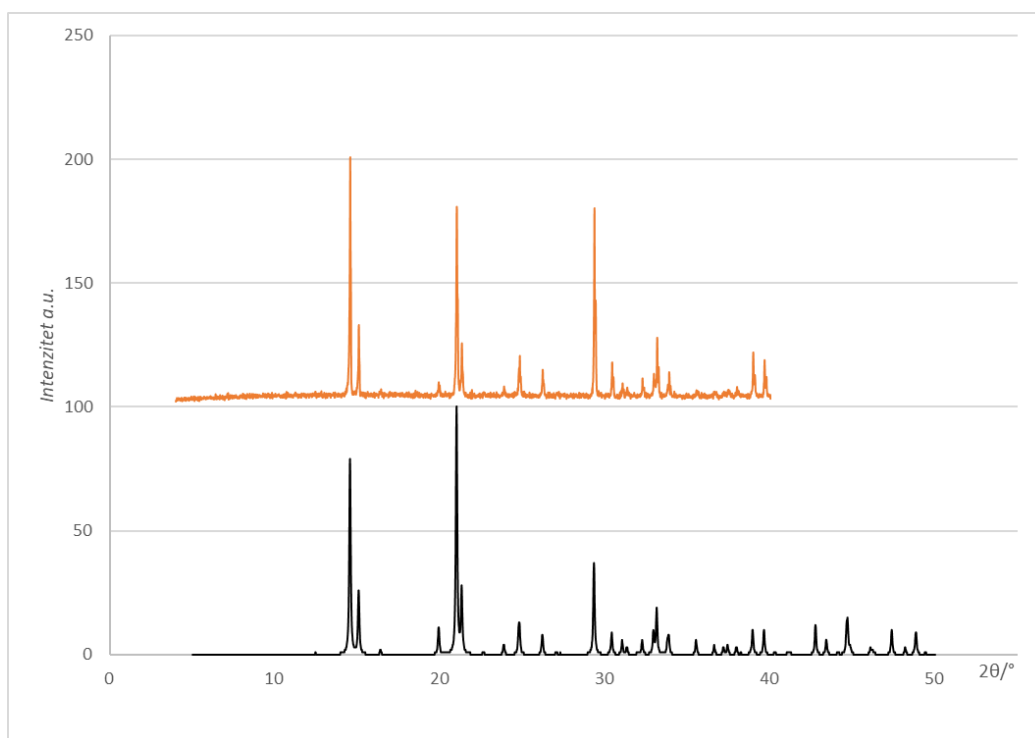
**Slika P3.** Uspoređeni difraktogrami praha spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**) – računati (crni) i eksperimentalni (produkt priređen otopinskom sintezom, plavi)



**Slika P4.** Uspoređeni difraktogrami monokristala spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Cu}(\text{HCOO})_3]$  (**1**) – računati (crni) i eksperimentalni (produkt priređen otopinskom sintezom, narančasti)



**Slika P5.** Uspoređeni difraktogrami monokristala spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  (**2**) – računati (crni) i eksperimentalni (produkt priređen otopinskom sintezom, narančasti)



**Slika P6.** Uspoređeni difraktogrami monokristala spoja  $[\text{C}(\text{NH}_2)_3][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$  (**3**) – računati (crni) i eksperimentalni (produkt priređen otopinskom sintezom, narančasti)

# SAŽETAK

## Priprava i anizotropna magnetska svojstva jediničnih kristala hibridnih metalo-organskih perovskita $[C(NH_2)_3][M^II(HCOO)_3]$ ( $M = Cu, Mn$ i $Co$ )

Jana Mužević

Zavod za eksperimentalnu fiziku, Fizički odsjek, Sveučilište u Zagrebu Prirodoslovno matematički fakultet, Bijenička cesta 32, 10000 Zagreb, Hrvatska

Metalo-organski perovskiti ( $ABX_3$ ) koji sadržavaju organska i anorganska svojstva veoma su popularni u znanosti materijala. HOIP-ovi imaju mnogo potencijala od kojih su obećavajuća razna magnetska i električna svojstva. Međutim, magnetska mjerenja većine metalo-organskih perovskita napravljena su samo na uzorcima praha zbog nedostataka strategija sintetiziranja jediničnih kristala s pravilnom morfologijom i koji su dovoljno veliki za magnetska mjerenja.

Za ovaj rad uspješno su sintetizirana tri metalo-organska perovskita koji sadržavaju metalni centar s kationom bakra(II), mangan(II) i kobalt(II) s formijatnim mostom na X položaju i molekulom gvanidinja na A položaju;  $[C(NH_2)_3][Cu(HCOO)_3]$  (**1**),  $[C(NH_2)_3][Mn(HCOO)_3]$  (**2**) i  $[C(NH_2)_3][Co(HCOO)_3]$  (**3**). Za sve navedene spojeve dobiveni su jedinični kristali pravilne morfologije koji su dovoljno veliki za daljnja električna i magnetska mjerenja. Također, za sve dobivene spojeve izmjerena je ovisnost magnetizacije o temperaturi  $M(T)$  i ovisnost magnetizacije o vanjskom magnetskom polju  $M(H)$  pomoću SQUID magnetometra u temperaturnom intervalu 1,8 K – 350 K. Ovisno o kristalnoj strukturi, krivulje magnetske susceptibilnosti opisane su za lančane spojeve tako da se koristila Fischerova metoda za lokalne spinove veće od  $\frac{1}{2}$  i Bonner-Fischerova metoda za lokalne spinove od  $\frac{1}{2}$ . Mjerenja magnetizacije duž različitih kristalografskih smjerova daju uvid u orijentacije spinova u ovim složenim magnetskim uređenim sustavima, te otvaraju niz pitanja motivirajućih za daljnja istraživanja

Ključne riječi: hibridni metalo-organski perovskiti  $ABX_3$ , formijatni most, sinteza jediničnog kristala, magnetska svojstva, slabi feromagnetizam, magnetska anizotropija



## SUMMARY

### Synthesis and anisotropic magnetic properties of single crystals of hybrid organic-inorganic perovskites $[C(NH_2)_3][M^II(HCOO)_3]$ ( $M = Cu, Mn$ and $Co$ )

Jana Mužević

Division for Experimental Physics, Department of Physics, University of Zagreb Faculty of Science, Bijenička cesta 32, 10000 Zagreb, Croatia

Metal-organic perovskites ( $ABX_3$ ) containing both organic and inorganic characteristics are highly popular in the science of materials. Hybrid organic-inorganic perovskites (HOIP) have many potentials, the most promising being the vast majority of magnetic and electric properties they hold. However, the magnetic properties of most perovskites have only been tested on powdered samples due to the lack of synthetic strategies for growing monocrystals with quality morphology large enough for measuring magnetic properties.

With this in mind, we have successfully synthesised three hybrid organic-inorganic perovskites containing a metal centre of copper(II), manganese(II) and kobalt(II) with the formate bridge on the X site and a guanidinium molecule on the A site;  $[C(NH_2)_3][Cu(HCOO)_3]$  (**1**),  $[C(NH_2)_3][Mn(HCOO)_3]$  (**2**) and  $[C(NH_2)_3][Co(HCOO)_3]$  (**3**). For all the compounds, monocrystals with quality morphology and large enough for measuring were obtained. Also, for all obtained compounds, temperature dependence of magnetization  $M(T)$  as well as the field dependence  $M(H)$  was measured using the SQUID magnetometer in the temperature range 1,8 K – 350 K. Depending on the crystal structure, the magnetic susceptibility was determined for chain compounds using Fischers approach for local spins larger than  $\frac{1}{2}$ , and Bonner-Fischer approach for local spins of  $\frac{1}{2}$ . Measurements of magnetization along different crystallographic directions provide insight into the orientations of spins in these complex magnetically ordered systems and raise a number of questions that motivate further research.

Keywords: hybrid organic-inorganic perovskites  $ABX_3$ , formate bridge, synthesis of monocrystals, magnetic properties, weak ferromagnetism, magnetic anisotropy

## ZAHVALE

*Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Damiru Pajiću na razumijevanju, strpljenju i pruženoj prilici za izradu ovog rada. Hvala Vam na mogućnosti korištenja Vašeg Laboratorija za istraživanja magnetskih i električnih pojava te što ste mi priuštili iskustvo rada na SQUID magnetometru.*

*Beskrajno sam zahvalna Nikolini na podršci, korisnim savjetima, strpljivosti te na odgovaranju na milijun i 800 pitanja od kojih su neka bila i glupa. Kao prijateljici, hvala ti što si me uputila na pravi put kad sam se osjećala izgubljeno (što je bilo češće nego što bih voljela priznati) i što me uvijek poslušas kad imam "ogromne" dileme vezane za moju budućnost. Hvala ti što si tu uz mene u dobrim i lošim trenucima. Neću zaboraviti naše lijepe uspomene pune smijeha i veselja. Bez tebe, ovaj rad ne bi bio napisan.*

*Hvala prof. dr. sc. Nevenu Žitomiru Barišiću na mogućnosti korištenja Vašeg predivnog Laboratorija za sintezu i pripravu uzoraka.*

*Velika zahvala Pavli Šenjugu na utrošenom vremenu i strpljenju tokom objašnjavanja rada SQUID magnetometra i tokom analize podataka.*

*Velika zahvala Ediju Topiću, mag. chem. na utrošenom vremenu tokom snimanja mojih kristala na Kemijskom Odsjeku. Hvala što ste imali strpljenja i što ste odvojili vrijeme kako biste mi objasnili sve što me zanimalo vezano za rendgensku difrakciju.*

*Posebna zahvala mami, tati, bratu i Alanu na podršci i na razumijevanju tokom pisanja ovog rada. Hvala Vam što ste vjerovali u mene, na svemu što ste mi priuštili i na svakoj ohrabrujućoj i utješnoj riječi.*

*Ekipi sa faksa, posebno Marini, Martini i Mariji, hvala Vam na podršci, lijepim uspomenama, druženjima i što ste mi uljepšali studiranje.*

*Hvala i svim mojim ostalim prijateljima na punom razumijevanju tokom cijelog mog studiranja. Hvala što ste bili strpljivi dok sam pisala ovaj rad i hvala Vam što ste tu uz mene i što se veselite sa mnom svim mojim uspjesima.*

## ŽIVOTOPIS

Jana Mužević rođena je 2000. godine u Zagrebu te se iste godine seli u Dubai gdje završava osnovnu školu Dubai English Speaking School (DESS) i dvije godine srednje škole Dubai English Speaking College (DESC). Paralelno sa školovanjem pohađala je glazbenu školu Dubai Music Chamber. Završila je 8 godina klavira, 5 godina violončela, 2 godine table (egipatski bubanj) i 1 godinu oboe, također je svirala u 3 orkestra. Uz školovanje i glazbenu školu bavila se natjecateljskim plivanjem gdje je postigla izvrsne rezultate. U Hrvatsku se vraća 2014. godine. Prvi razred srednje škole je pohađala u IV. gimnaziji te se u drugom razredu prebacila u V. gimnaziju, matematičko-informatički smjer. Nakon završene srednje škole 2018. godine, upisuje integrirani studij fizike i kemije na Prirodoslovno–matematičkom fakultetu u Zagrebu. Osim djelovanja u znanstvenom radu, Jana je aktivno sudjelovala u raznim događanjima popularizacije znanosti; na danu karijera PMF-a (WISE), Smotri Sveučilišta, Danu i noći Prirodoslovno-matematičkog fakulteta. Također, aktivni je član studentskog projekta *Feasyka – Physics Made Fun* s glavnim ciljem popularizacije znanosti u osnovnim i srednjim školama te među studentima.