

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Lovro Vrčec

Anizotropija paramagnetskog stanja
monokristala $(C_7H_{10}N_3O_2)[Co(NCS)_4] \cdot H_2O$

Zagreb, 2018.

Ovaj rad izađen je na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Laboratoriju za istraživanje magnetskih i električnih pojava, pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Damira Pajića, unutar projekta Hrvatske zaklade za znanost "Multiferoični i magnetoelektrični sustavi" (UIP-2014-09-8276). Predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2017./2018.

Popis i objašnjenje kratica korištenih u radu

ZFC (eng. Zero Field Cooled) - ohlađeno bez polja

FC (eng. Field Cooled) - ohlađeno u polju

SQUID (eng. Superconducting Quantum Interference Device) - supravodljivi kvantni interferometar

MPMS (eng. Magnetic Properties Measurement System) - komercijalni naziv korištenog SQUID magnetometra

CGS (eng. centimetre-gram-second) - sustav jedinica uobičajen u magnetizmu

Sadržaj

1	Uvod	1
1.1	Atomsko podrijetlo magnetizma	1
1.2	Magnetizam u materijalima	2
1.2.1	Dijamagnetizam	2
1.2.2	Paramagnetizam	3
1.2.3	Spontana magnetska uređenja	5
2	Mjerni postav i istraživani uzorak	7
2.1	Rad MPMS uređaja	7
2.1.1	Supravodljivi kvantni interferometar (SQUID)	7
2.1.2	Kontrola temperature	8
2.1.3	Kontrola magnetskog polja	9
2.2	Provedba mjerenja	10
2.2.1	Ovisnost magnetizacije o temperaturi	11
2.2.2	Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju	11
2.3	Mjereni uzorak	12
3	Rezultati i rasprava	14
3.1	Ovisnost magnetizacije o temperaturi	14
3.2	Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju	16
3.3	Magnetska anizotropija	16
3.4	Ovisnost susceptibilnosti o temperaturi	18
4	Zaključak	23
	Zahvale	24
	Literatura	25
	Sažetak	27
	Summary	28
	Životopis	29

1 Uvod

1.1 Atomsko podrijetlo magnetizma

Atomsko podrijetlo magnetizma najlakše se može objasniti zamišljanjem atom vodika koji se sastoji od jednog protona kao jezgre, i jednog elektrona koji oko te jezgre kruži. Orbitalno kruženje elektrona može se opisati magnetskim momentom koji je umnožak jakosti struje i površine petlje koju ta struja zatvara. Taj doprinos ukupnom magnetskom momentu sustava naziva se orbitalni magnetski moment. Drugi doprinos ukupnom magnetskom momentu je intrinzični magnetski moment elektrona, koji potječe od njegovog spina.

Formalniji, kvantnomehanički opis ovog problema kreće od Schrödingerove jednadžbe atoma vodika

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\Psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\Psi = E\Psi, \quad (1.1)$$

gdje je \hbar Planckova konstanta, m_e masa elektrona, r polumjer putanje po kojoj se elektron giba, Ψ funkcija sustava, a E potencijalna energija sustava. Rješenje te jednadžbe je kvantizirana valna funkcija koja ovisi o tri kvantna broja: glavnom kvantnom broju n , orbitalnom l i magnetskom m_l

$$\Psi_{nlm_l}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi). \quad (1.2)$$

Zbog sferne simetrije ovog problema valnu funkciju je moguće rastaviti na produkt radialne valne funkcije R koja ovisi o radijusu r i kutne valne funkcije Y , koja ovisi o dva prostorna kuta u sfernom koordinatnom sustavu, ϕ i θ .

Glavni kvantni broj određuje energijski nivo elektrona počevši od vrijednosti $n = 1$, orbitalni kvantni broj l određuje kutnu količinu gibanja

$$|L| = \hbar\sqrt{l(l+1)}, \quad (1.3)$$

a magnetski kvantni broj m_l određuje projekciju orbitalnog magnetskog momenta na z -os, te stoga poprima vrijednosti između $-l$ i l .

Iz jednadžbe (1.3) uočavamo da je kutna količina gibanja kvantizirana. To također

vrijedi i za magnetski dipolni moment elektrona u stanju l , koji iznosi

$$\mu_l = \mu_B \sqrt{l(l+1)}, \quad (1.4)$$

pri čemu je $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ Bohrov magneton.

Osim navedenih, postoje i kvantni brojevi koje Schrödingerova jednažba ne predviđa jer ne uzima u obzir relativističke efekte. Stoga nam Diracova jednažba, koja uzima u obzir i relativističke efekte, daje dva nova kvantna broja: spinski kvantni broj s i projekciju spina na z -os m_s . Ti su kvantni brojevi analogni kvantnih brojeva l i m_l , te stoga zaključujemo da za spinski magnetski moment vrijedi

$$\mu_s = g_e \mu_B \sqrt{s(s+1)}. \quad (1.5)$$

U ovoj jednažbi uveden je g_e koji označava giromagnetski faktor elektrona i iznosi 2.002319. Ukupni magnetski moment sustava iznosi

$$\mu = g_j \mu_B \sqrt{j(j+1)}, \quad (1.6)$$

gdje je $j = l + s$, a g_j Landeov g-faktor

$$g_j = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}. \quad (1.7)$$

1.2 Magnetizam u materijalima

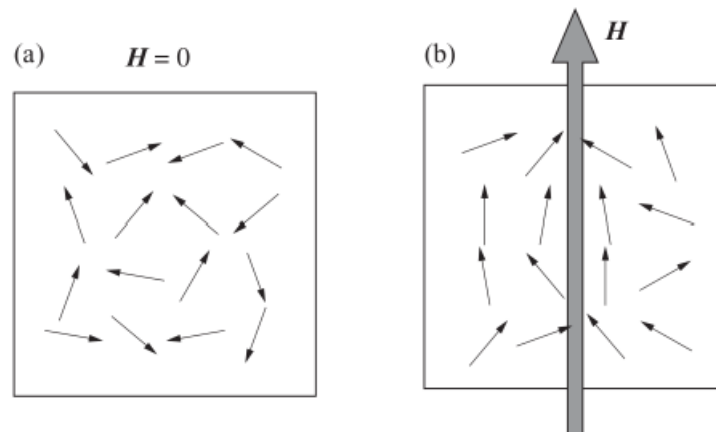
1.2.1 Dijamagnetizam

Stavimo li prethodno opisan atom u vanjsko magnetsko polje, dolazi do promjene u orbitalnom gibanju njegovog elektrona. Ta se pojava događa u svim atomima i naziva se dijamagnetski efekt, a objašnjava se pomoću Lenzovog pravila. Lenzovo pravilo kaže da se struja u nekoj petlji opire promjeni magnetskog toka kroz tu petlju. Uključimo li vanjsko magnetsko polje, magnetski tok kroz petlju opisanu putanjom elektrona se poveća te se stoga elektromagnetskom indukcijom generiraju dodatne struje koje nastoje poništiti to povećanje. Dijamagnetski efekt se opisuje pomoću dija-

magnetske susceptibilnosti, koja je dana formulom

$$\chi_d = -\frac{NZe^2}{6m_e c^2} \langle r^2 \rangle_{av}, \quad (1.8)$$

pri čemu je N broj atoma po jedinici volumena, Z broj elektrona u atomu, a $\langle r^2 \rangle_{av}$ srednja vrijednost kvadrata radijusa orbite elektrona u atomu. Unutar člana $\langle r^2 \rangle_{av}$ postoji slaba ovisnost o temperaturi, no ona se najčešće zanemaruje. Sam iznos dijamaagnetske susceptibilnosti je također veoma malen, oko 10^{-6} po jedinici volumena (u CGS sustavu), i u kombinaciji s nekim drugim magnetskim efektima se najčešće može zanemariti. Također možemo uočiti da je dijamaagnetska susceptibilnost uvijek negativna. U paramagnetskom stanju, koje je tema sljedećeg potpoglavlja, susceptibilnost će uvijek poprimiti vrijednosti veće od nule. Osim toga, postoje i materijali koji se ispod temperature prijelaza uređuju bez prisustva polja. Takva magnetska uređenja nazivamo feromagnetsko, ferimagnetsko i antiferomagnetsko.



Slika 1.1: Shematski prikaz magnetskih momenata u paramagnetskom materijalu (a) bez vanjskog magnetskog polja i (b) s vanjskom magnetskim poljem. Preuzeto iz [1].

1.2.2 Paramagnetizam

Paramagnetizam se javlja kod materijala čiji atomi imaju ukupni magnetski moment različit od nule. U takvom su materijalu magnetski momenti slabo međusobno vezani pa se zbog toplinske energije sustava orijentiraju u nasumičnim smjerovima. Primijenimo li na materijal vanjsko magnetsko polje, magnetski momenti se počinju usmjeravati u smjeru magnetskog polja i njihov udio ovisi o jakosti vanjskog polja. Takvo ponašanje vidljivo je na slici 1.1, gdje na (a) dijelu vidimo nasumično orijenti-

rane magnetske momente bez prisustva vanjskog polja, a na (b) dijelu usmjeravanje magnetskih momenata s prisustvom vanjskog magnetskog polja. Uobičajeno se iznos magnetske susceptibilnosti kreće između 10^{-3} i 10^{-5} (u CGS sustavu), što je znatno više od dijamagnetske susceptibilnosti. Također, za razliku od dijamagnetske susceptibilnosti, paramagnetska susceptibilnost može značajno ovisiti o temperaturi te je ta ovisnost opisana Langevinovom teorijom. Ona se temelji na tome da pomoću Boltzmannove distribucije izračunamo vjerojatnost da se magnetski moment nalazi na nekom kutu θ s obzirom na vanjsko magnetsko polje. Nadalje, svaki magnetski moment sa članom $\mu \cos\theta$ doprinosi magnetizaciji koja je paralelna s poljem. Pretpostavi li se da su prije uključivanja vanjskog polja sve orijentacije momenata jednako zaastupljene, dobiva se izraz za magnetizaciju

$$M = N\mu \left[\coth\left(\frac{\mu H}{k_b T}\right) - \frac{k_b T}{\mu H} \right] = N\mu L(\alpha), \quad (1.9)$$

gdje je $\alpha = \mu H/k_b T$, a $L(\alpha) = \coth(\alpha) - a/\alpha$ Langevinova funkcija, H vanjsko magnetsko polje, a k_B Boltzmannova konstanta. Za male vrijednosti parametra α , tj. za slaba vanjska polja ili visoke temperature, Langevinovu funkciju možemo razviti u Taylorov red. Zadržimo li samo prvi član razvoja, tada se za magnetsku susceptibilnost dobiva

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T}, \quad (1.10)$$

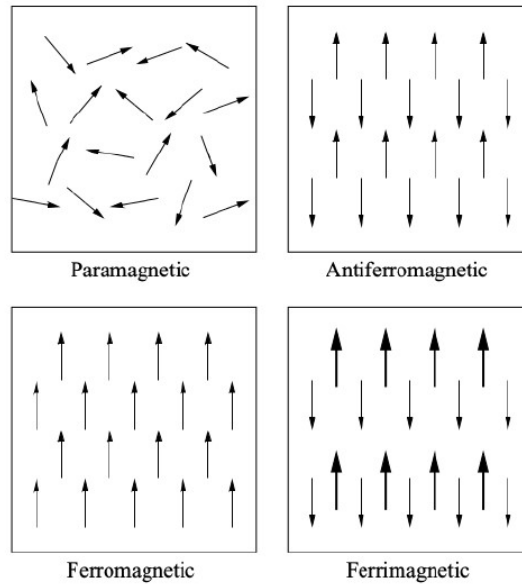
gdje je $C = N\mu^2/3k_B$ Curieva konstanta. Izraz 1.10 naziva se još i Curievim zakonom. Izraz za magnetizaciju sustava 1.9 izveden je klasičnim razmatranjem problema, kad magnetski dipolni moment može poprimiti bilo koju orijentaciju u prostoru. Međutim, magnetski dipolni moment je kvantiziran i može zauzimati samo određene orijentacije. U takvom, kvantnom slučaju, izraz za ukupnu magnetizaciju sustava postaje

$$M = NgJ\mu_B \left[\frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\alpha\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{\alpha}{2J}\right) \right] = NgJ\mu_B B_J(\alpha), \quad (1.11)$$

gdje je $B_J(\alpha)$ Brillouinova funkcija. Razvijemo li nju u Taylorov red te se zadržimo na prvom članu, dobiva se

$$\chi = \frac{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B T} = \frac{C}{T}. \quad (1.12)$$

Pritom valja napomenuti da Langevinova teorija pretpostavlja da su elektroni na atomima lokalizirani. Ta pretpostavka ne vrijedi za prijelazne metale, no oni su područje za sebe te nisu u fokusu ovog rada.



Slika 1.2: Prikaz raznih vrsta magnetskog uređenja. Gore lijevo - paramagnetsko, gore desno - antiferromagnetsko, dolje lijevo - feromagnetsko, dolje desno - ferimagnetsko uređenje. Preuzeto iz [1].

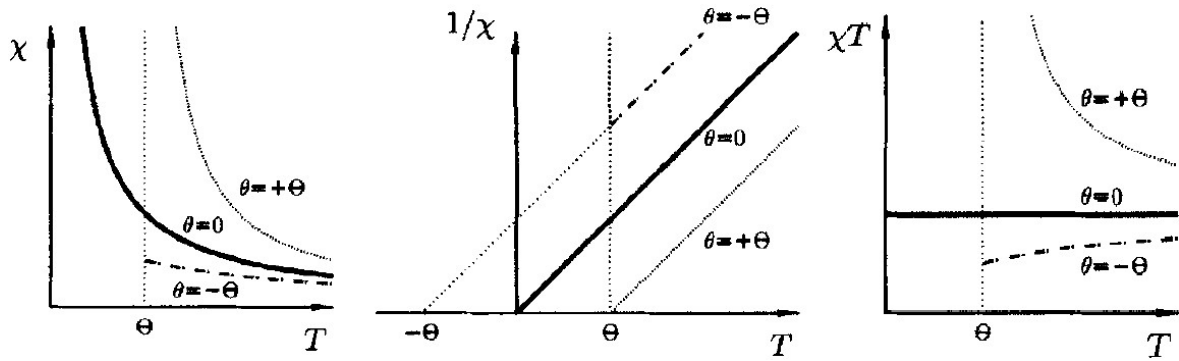
1.2.3 Spontana magnetska uređenja

Kao što je ranije spomenuto, neki materijali pokazuju spontano magnetsko uređenje ispod temperature prijelaza. Ukoliko se radi o feromagnetskom ili ferimagnetskom uređenju, susceptibilnost je dana s Curie-Weiss zakonom

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}, \quad (1.13)$$

pri čemu je T_c Curieva temperatura mjerena u Kelvinima. Ovaj zakon predviđa da kada feromagnetski ili ferimagnetski (Slika 1.2) sustav postigne Curievu temperaturu, dolazi do singulariteta u susceptibilnosti, a ispod te temperature sustav poprima spontano magnetsko uređenje. Ovaj izraz dobiven je uz pretpostavku postojanja unutarnjeg "molekularnog polja" koje je proporcionalno s magnetizacijom materijala, a stvaraju ga magnetski momenti atoma u materijalu.

U slučaju antiferromagnetskog uređenja (Slika 1.2), susceptibilnost je dana Néelovim zakonom



Slika 1.3: Prikaz susceptibilnosti na tri različita načina, za tri različita magnetska uređenja. Parametar $\theta = +\Theta$ označava feromagnet, $\theta = 0$ paramagnet, a $\theta = -\Theta$ antiferomagnet. **Lijevo:** Ovisnost $\chi(T)$. **Sredina:** Ovisnost $1/\chi(T)$. **Desno:** Ovisnost $\chi \cdot T(T)$. Preuzeto iz [6].

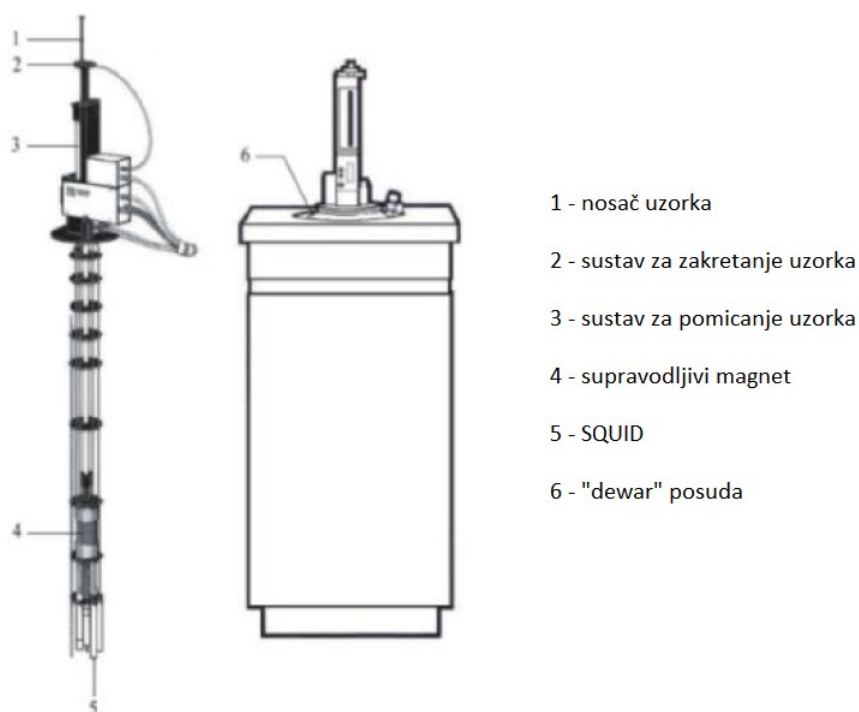
$$\chi = \frac{C}{T + T_N}. \quad (1.14)$$

Na slici 1.3 prikazane su krivulje susceptibilnosti za tri vrste magnetskog uređenja: paramagnetsko, feromagnetsko i antiferomagnetsko. Za paramagnetsko uređenje vrijedi $\theta=0$, što znači da se izraz svodi na 1.10. Kod feromagnetskog uređenja parametar θ je pozitivan, pa je na slikama stoga prikazan Curie-Weiss zakon 1.13, a antiferomagnetsko uređenje opisano je s θ manjim od nule i Neelovim zakonom 1.14.

Karakteristično ponašanje feromagnetskih i ferimagnetskih materijala u promjenjivom vanjskom magnetskom polju jest pojava histereze, tj. jednom kad pomoću vanjskog polja uspostavimo neku magnetizaciju, isključivanjem polja materijal ostane magnetiziran remanentnom magnetizacijom različitom od nule.

2 Mjerni postav i istraživani uzorak

Mjerni uređaj korišten za ovaj rad je komercijalni MPMS (Magnetic Property Measurement System) SQUID magnetometar, smješten u Laboratoriju za istraživanja magnetskih i električnih pojava na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta. Pritom se SQUID magnetometar koristi kao precizni strujno-naponski pretvarač koji omogućuje mjerenje magnetskog momenta materijala, a sam MPMS uređaj omogućuje istraživanje magnetskih pojava u rasponu od $1.7K$ do $400K$, a sa dodatkom i do $800K$ uz maksimalno magnetsko polje $5.5T$ u oba smjera. Shema MPMS uređaja prikazana je na Slici 2.1.



Slika 2.1: Prikaz MPMS SQUID magnetometra. Preuređeno iz [2].

2.1 Rad MPMS uređaja

2.1.1 Supravodljivi kvantni interferometar (SQUID)

SQUID je veoma osjetljiv magnetometar pomoću kojeg se mogu mjeriti mala magnetska polja. Čine ga dva paralelno spojena Josephsonova spoja. Britanski fizičar Brian David Josephson je pokazao da supravodljivi Cooperovi parovi elektrona mogu tunelirati kroz tanku izolatorsku barijeru, te je za to 1973. godine dobio i Nobelovu nagradu. Zatvorena petlja s dva Josephsonova spoja bit će jako osjetljiva na pro-

mjene magnetskog toka kroz nju, stoga će to omogućiti precizno bilježenje promjene magnetskog polja.

Princip rada SQUID-a može se matematički opisati pomoću valnih funkcija Cooperovih parova, odnosno, promatranjem dinamike valnih funkcija s obje strane barijere. Za navedeni problem imamo dvije vezane Schrödingerove jednadžbe:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = \mu_1 \psi_1 + K \psi_2, \quad (2.1a)$$

$$i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = \mu_2 \psi_2 + K \psi_1. \quad (2.1b)$$

Pritom K predstavlja matrični element prijelaza elektronskog para preko barijere, a μ_1 i μ_2 najniža energetska stanja na obje strane. Pretpostavit ćemo da rješenja diferencijalnih jednadžbi 2.1a i 2.1b imaju oblik:

$$\psi_1 = \sqrt{n_1} e^{i\theta_1}, \quad (2.2a)$$

$$\psi_2 = \sqrt{n_2} e^{i\theta_2}, \quad (2.2b)$$

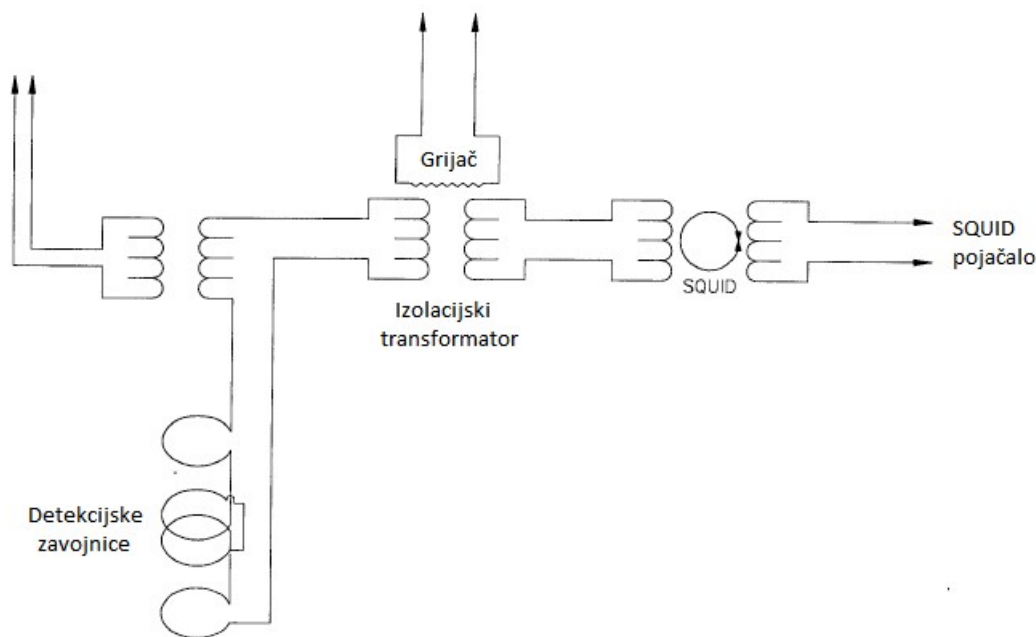
gdje su n_1 i n_2 gustoće Cooperovih parova s jedne i druge strane barijere, a θ_1 i θ_2 faze valnih funkcija. Uvrštavanjem pretpostavljenih rješenja 2.2a i 2.2b u diferencijalne jednadžbe 2.1a i 2.1b i rješavanjem dobivenog sustava, na kraju dobivamo izraz za maksimalnu struju koja je izlazni signal u SQUID-u

$$I_{ukupno} = I_0 \sin \delta_0 \cos \frac{e\Phi}{\hbar}. \quad (2.3)$$

Maksimalna vrijednost se pojavljuje kada tok magnetskog polja kroz petlju iznosi $\Phi = n\pi\hbar/e$, pri čemu je n prirodni broj, a $\pi\hbar/e$ elementarni magnetski tok koji iznosi $2.07 \cdot 10^{-15}$ Wb. Drugim riječima, magnetski tok je kvantiziran, a kvant toka magnetskog polja je elementarni magnetski tok. Zbog tako male vrijednosti magnetskog toka, SQUID omogućava izrazito precizno mjerenje promjena magnetskog polja ΔB .

2.1.2 Kontrola temperature

Većina magnetskih mjerenja odvija se na niskim temperaturama, stoga je u MPMS uređaju nužna kontrola željene temperature. Hlađenje se provodi pomoću hladnog plina helija koji se dobiva kontroliranim zagrijavanjem tekućeg helija. Taj plin putuje



Slika 2.2: Sustav u MPMS uređaju za mjerenje magnetskog momenta u smjeru vanjskog magnetskog polja. Preuređeno iz [3].

kroz kružnu cijev u sredini koje se nalazi komora s uzorkom koji proučavamo, pri čemu se temperaturna uniformnost postiže uzdužnim bakrenim cijevima. Kad sustav postavlja novu temperaturu, koristi način rada u kojem se komora velikom snagom zagrijava, odnosno hladi sve dok temperatura ne postigne vrijednost blisku željenoj. Nakon toga se sustav prebaci u način rada male snage te precizno namješta odabranu temperaturu.

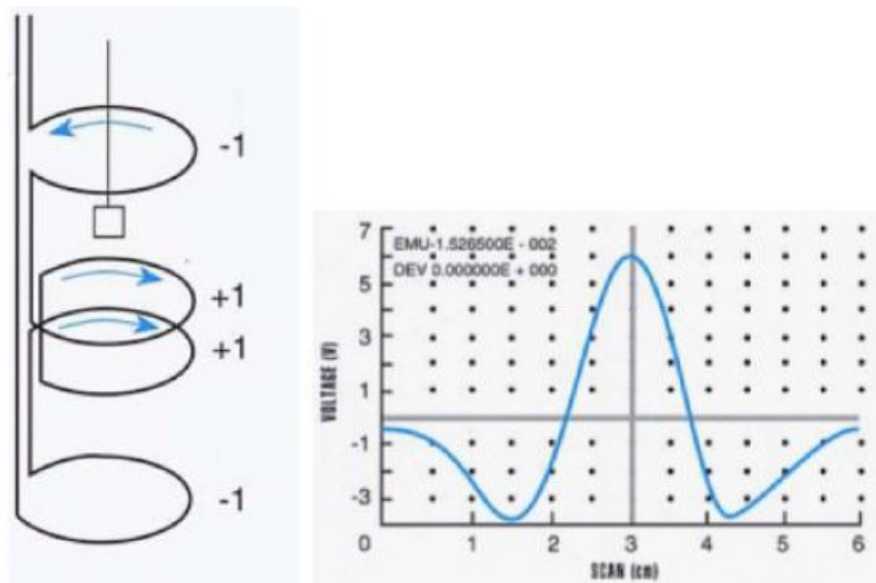
2.1.3 Kontrola magnetskog polja

Stalno magnetsko polje u MPMS uređaju se postiže stalnom strujom koja prolazi kroz supravodljivi magnet. Pri namještanju magnetskog polja na zadanu vrijednost, prvo se releje za promjenu struje namjesti na željeni polaritet, a izvor na struju koja je trenutno pohranjena u magnetu. MPMS će zatim premašiti struju potrebnu za postizanje željenog magnetskog polja te ju nizom oscilacija smanjujuće amplitude približavati traženom iznosu. Kada taj iznos bude postignut, krajevi magneta se spoje i on ostaje u perzistentnom modu, izvor se gasi, a polaritet releja se poništava.

Opisani način rada pri kojem struja premašuje željenu vrijednost te zatim oscilira oko nje pogodan je za smanjenje relaksacije magnetskog polja iz supravodiča. Naime, čim se postigne željeno magnetsko polje i napajanje se ugasi, magnetsko polje će

polako relaksirati prema ravnotežnom stanju. Te promjene se smanjuju na minimum korištenjem oscilirajućeg načina rada.

Drugi način rada je takozvani "No Overshoot Mode", u kojem su oscilacije potisnute te se magnetsko polje postavlja direktno. Ovakvim se načinom rada željeno magnetsko polje dulje uspostavlja nego oscilirajućim, no veoma je koristan pri mjerenju krivulje histereze nekog materijala jer je za takva mjerenja važno da uzorak ne bude izložen oscilacijama magnetskog polja.



Slika 2.3: **Lijevo:** detekcijske zavojnice. **Desno:** izlazni signal SQUID-a pri prolasku magnetskog dipola kroz gradiometar drugog reda. Preuređeno iz [2].

2.2 Provedba mjerenja

Mjerenja se vrše tako da se uzorak prvo u odgovarajućoj orijentaciji stavi u dugu plastičnu slamku koja se pomiče kroz središte detekcijske zavojnice u MPMS uređaju. Detekcijska zavojnica je induksijski povezana sa SQUID-om na koji se nastavlja jako precizni strujno naponski pretvarač i pojačalo. Zbog homogenosti plastične slamke njezin je utjecaj na mjerenja zanemariv. Detekcijska zavojnica je zapravo supravodljiva žica sa četiri navoja postavljena u konfiguraciju gradiometra drugog reda, što je prikazano na Slici 2.2. Središnja dva navoja namotana su u jednom smjeru, dok su dva vanjska navoja namotana u suprotnom smjeru. Promjer detekcijske zavojnice je 2.02 cm, a njena ukupna duljina je oko 3 cm. Ona se postavlja u središte supravodljivog magneta kako bi se osiguralo što homogenije polje. Moguće je da se

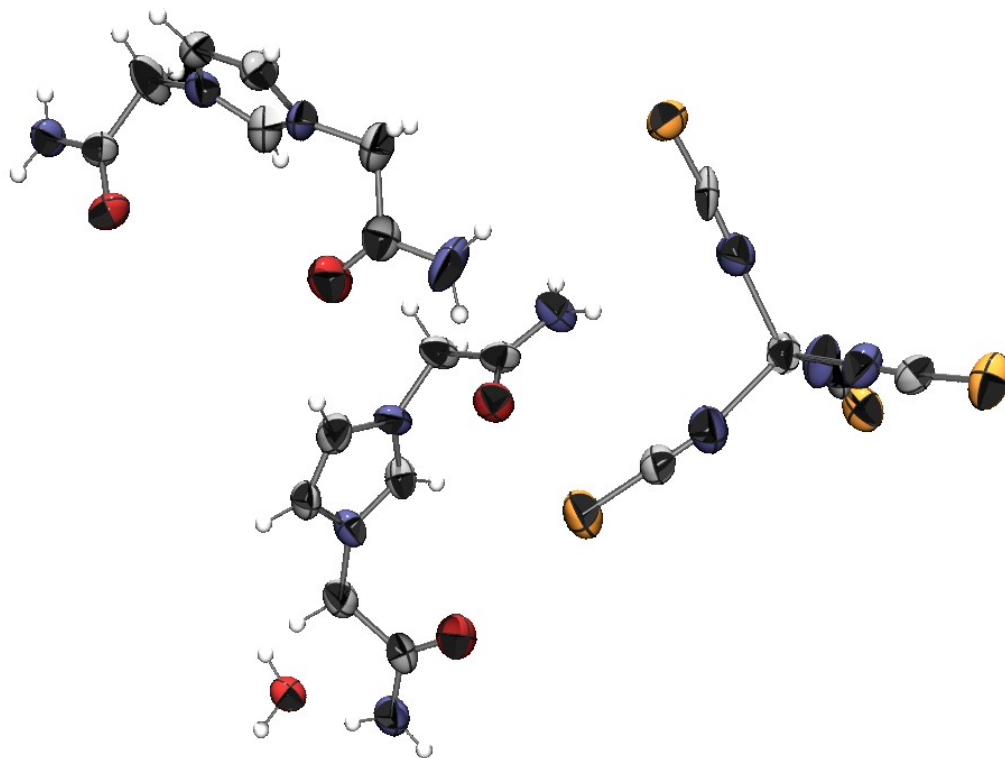
zbog relaksacije magneta pojave i dodatne inducirane struje koje bi se, u idealnom slučaju zavoja jednakih površina, poništile. Stoga se u praksi te dodatne inducirane struje eliminiraju zagrijavanjem jednog dijela zavojnice nakon svake promjene polja kako bi ona prestala biti suprovodljiva. Time se javlja omski otpor u zavojnici zbog kojeg inducirane struje brzo utrnju. Prolaskom uzorka kroz detekcijsku zavojnicu (Slika 2.3 lijevo) inducira se napon oblika prikazanog na Slici 2.3 desno. Pritom MPMS magnetometar za svaki signal radi nelinearnu prilagodbu funkcije koja bi se dobila prolaskom magnetskog dipola kroz detekcijsku zavojnicu i iz te prilagodbe izračunava magnetski moment.

2.2.1 Ovisnost magnetizacije o temperaturi

Magnetizaciju u ovisnosti o temperaturi možemo mjeriti na dva načina, FC i ZFC. FC (eng. *Field cooled*) se obavlja na način da se uzorak prvo iz paramagnetskog stanja ohladi na nisku temperaturu uz prisutnost magnetskog polja, nakon čega se zagrijava na sobnu temperaturu te se pritom mjeri magnetizacija. ZFC (eng. *Zero field cooled*) označava da se uzorak do niske temperature ohladi bez prisustva magnetskog polja, nakon čega se uključuje polje, uzorak se ponovno zagrijava i mjeri se magnetizacija. Ukoliko na nekom dijelu uočimo razdvajanje FC i ZFC krivulje, znači da je uzorak prošao kroz fazni prijelaz, da je došlo do zamrzavanja magnetskih momenata ili se pojavila neka druga vrsta ireverzibilnosti.

2.2.2 Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju

Osim ovisnosti magnetizacije o temperaturi, mjerit ćemo i ovisnost magnetizacije o magnetskom polju pri konstantnoj temperaturi. Pritom nastaju krivulje histereze koje se bitno razlikuju ovisno o magnetskom uređenju uzorka. Za materijale sa feromagnetskim uređenjem krivulje histereze su široke i imaju visoku vrijednost zasićenja M_S i veliku remanentnu magnetizaciju M_R , a moguće su i vrlo velike vrijednosti koercitivnog polja H_C . Za antiferomagnete i paramagnete krivulje nalikuju na pravce te ukazuju na malu vrijednost zasićenja.



Slika 2.4: Prikaz asimetrične jedinice kristalne strukture 1,3-bis(karbamoilmetil)imidazol-1-ijeva tetratiocijanatokobaltata. Teški atomi su prikazani pomoću termalnih elipsoida pri 50% vjerojatnosti. Vodikovi atomi su prikazani izotropno jer su postavljeni na izračunate položaje.

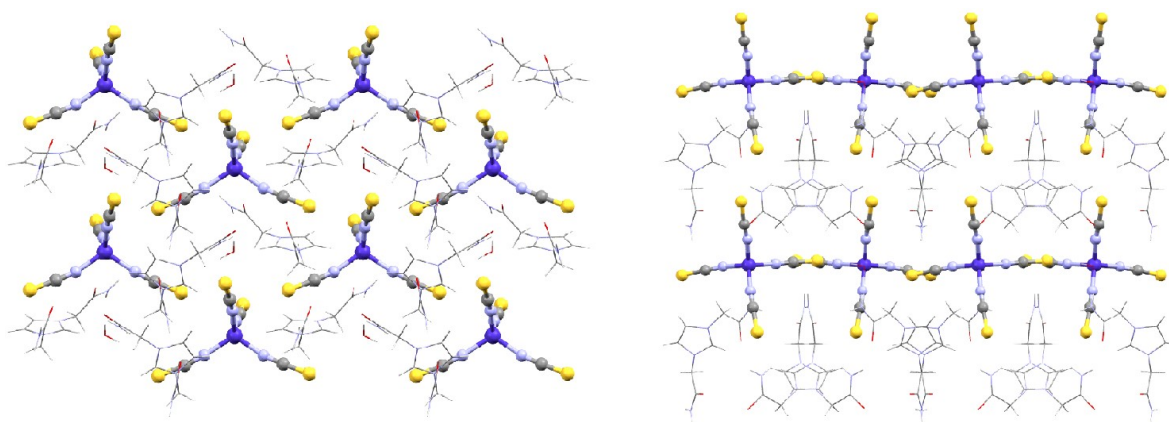
2.3 Mjereni uzorak

Kobalt, zajedno sa svojim spojevima, je jedan od materijala s najraznolikijim magnetskim svojstvima, te je zato već dugi niz godina goruća tema u fizici čvrstog stanja. Na primjer, za atome kobalta na supstratu od platine izmjerena je najveća magnetska anizotropija [8]. Također su se proučavali i klasteri kobalta na kojima su ispitana magnetska svojstva [12]. No, značaj kobaltonih spojeva je daleko veći od toga. Oni se učestalo koriste u katodama litij-ionskih baterija, slitinama od kojih se prave zrakoplovni motori te kao izvori gama zračenja koji se koriste u medicini.

Spoj koji u ovom radu proučavamo jest 1,3-bis(karbamoilmetil)imidazol-1-ijev tetratiocijanatokobaltat monohidrat, čija je kemijska formula $(C_7H_{10}N_3O_2)[Co(NCS)_4] \cdot H_2O$. Njegova kristalna struktura sastoji se od tetradara $Co(NCS)_4$ koji se slažu u lance te se ta struktura ponavlja kroz prostor. U ovom radu oslonit ćemo se na prijašnje analize kobaltonih spojeva sa tetraedarskom kristalnom strukturom, u kojima su ispitane strukturalna i magnetska svojstva kobaltonih spojeva [14] [16] te opisano cijepanje bez prisutnosti polja u metalnim kompleksnim spojevima [15]. U

ovom radu ispituje se magnetsko ponašanje monokristala u različitim smjerovima, a kao karakteristični smjerovi odabiru se osi rotacije drugog i trećeg reda lokalnog okruženja oblika tetraedra oko kobaltovih iona, odnosno digire i trigire. Digira je os koja prolazi kroz dva nasuprotna brida tetraedra, a trigira je os koja prolazi kroz vrh i težište tetraedra.

Uzorak je sintetiziran na Kemijskom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta kao kompleksan spoj punog kemijskog naziva 1,3- bis(karbamoilmetil) imidazol-1-ijev tetratiocijanatokobaltat monohidrat [?, sinteza] Postupak sinteze započinje tako da se u 10 mL destilirane vode otopi 291 mg kobaltova(II) nitrata heksahidrata, 400 mg kalijeva tiocijanata i 440 mg 1,3-bis(karbamoilmetil)imidazol-1-ijeva klorida. Smjesa se 15 minuta grije na 60 °C i profiltrira u posudicu za kristalizaciju. Nakon jednog tjedna dobiveni su jedinični kristali 1,3-bis(karbamoilmetil)imidazol-1-ijeva tetratiocijanatokobaltata. Na slici 2.4 može se vidjeti prikaz jedinice kristalne strukture, a na slici 2.5 vidimo kakvo pakiranje se postiže unutar dobivenog kompleksnog spoja. Slike su dobivene pomoću programskog paketa VESTA [7].

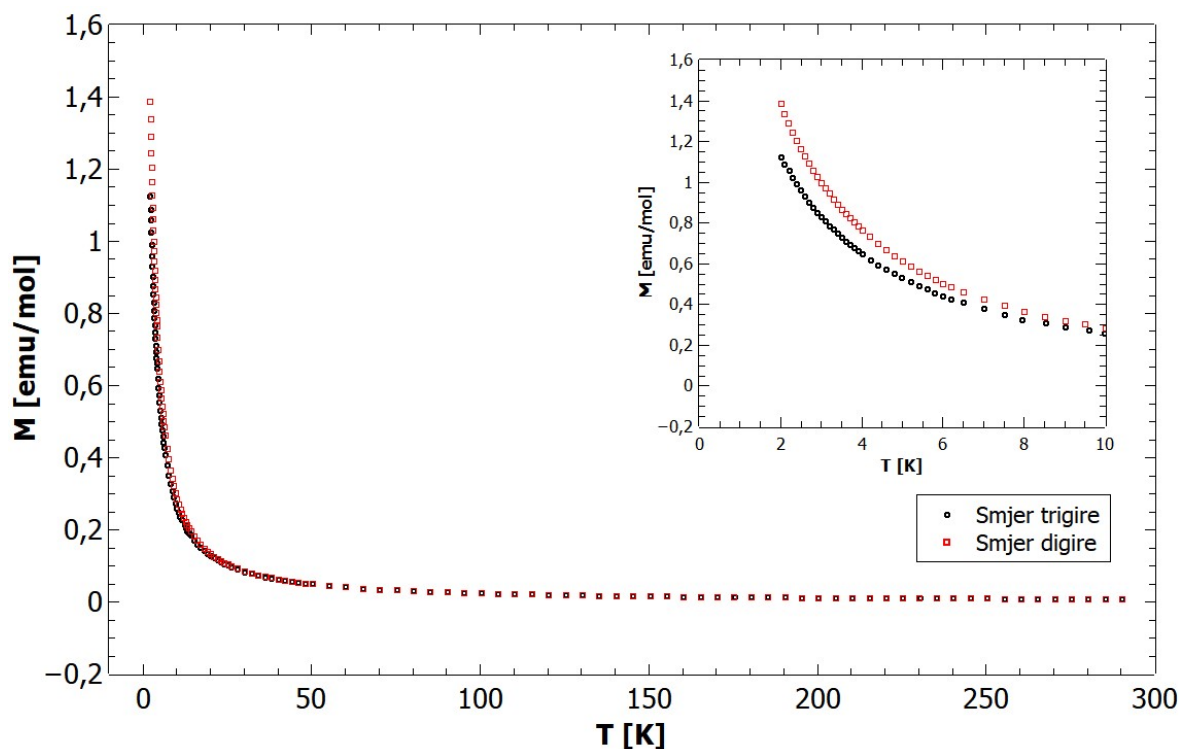


Slika 2.5: **Lijevo:** Prikaz pakiranja kationa i aniona u ravnine okomite na kristalografsku os a. Veze među atomima kationa i molekula otapala prikazane su linijama, dok su anioni prikazani modelom kuglica i štapića. **Desno:** Prikaz slojeva aniona i kationa duž kristalografske osi a. Veze među atomima kationa i molekula otapala prikazane su linijama, dok su anioni prikazani modelom kuglica i štapića.

3 Rezultati i rasprava

3.1 Ovisnost magnetizacije o temperaturi

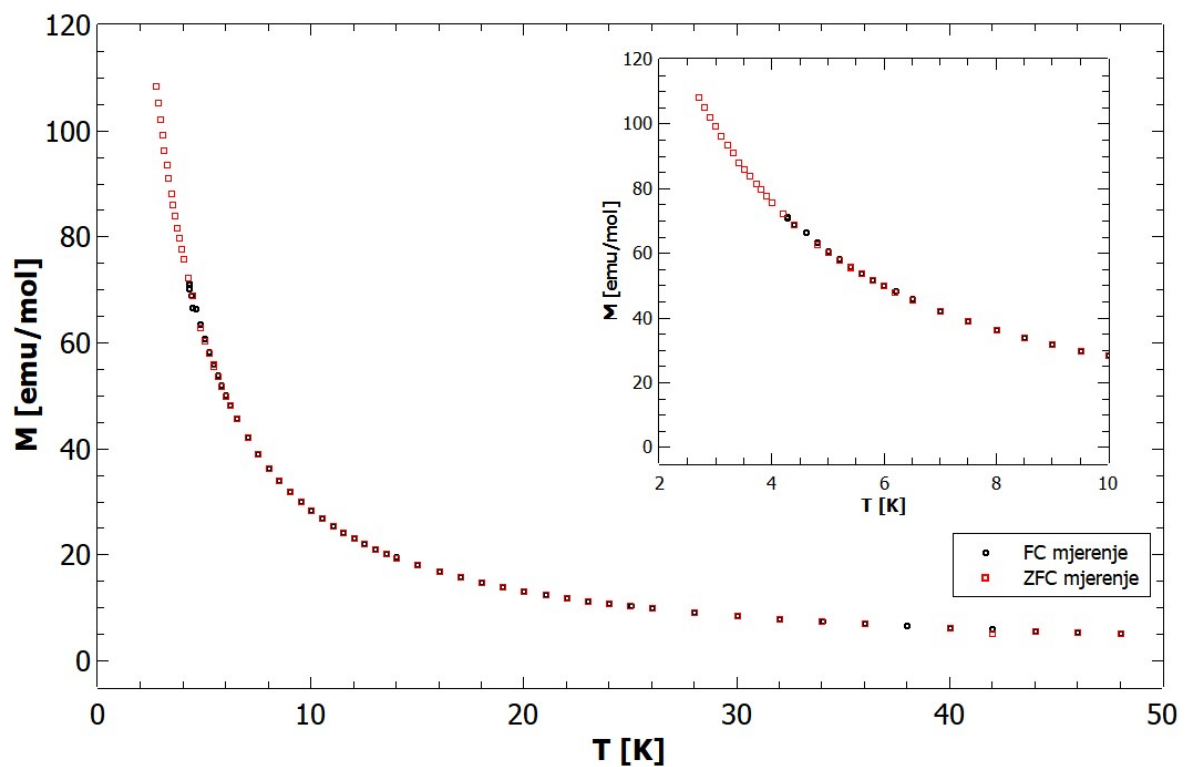
U prvom setu mjerenja proučavali smo ovisnost magnetizacije uzorka o temperaturi sustava. Magnetsko polje fiksirano je na 1000 Oe, a magnetizacija se mjerila u rasponu temperatura od 2 do 300 K. Slika 3.6 prikazuje usporedbu mjerenja magnetizacije u ovisnosti o temperaturi za dva smjera kristala, u smjeru digire i u smjeru trigire. Iz slike 3.6 mogli bismo zaključiti da je uzorak koji promatramo paramagnetičan. Pretpostavimo li da magnetizacija linearno ovisi o magnetskom polju, susceptibilnost dobivamo prema formuli 1.10, tj. dijeljenjem s magnetskim poljem, i usporedbom s grafovima na slici 1.3 uočili bismo da se poklapa sa paramagnetskim slučajem. Ova, i ostale slike koje prikazuju grafove mjerenih krivulja, obrađene su programskim paketom QtiPlot, [17].



Slika 3.6: Ovisnost magnetizacije o temperaturi na konstantnom magnetskom polju od 1000 Oe. Crno su prikazana mjerenja za orijentaciju magnetskog polja u smjeru triigire, a crveno za orijentaciju polja u smjeru digire. Na prozoru unutar grafa prikazana je uvećana regija grafa između 0 i 10 K.

No također možemo uočiti da, iako su svi uvjeti osim orijentacije, prilikom mjerenja bili jednaki, na niskim temperaturama magnetizacija postiže znatno više vrijed-

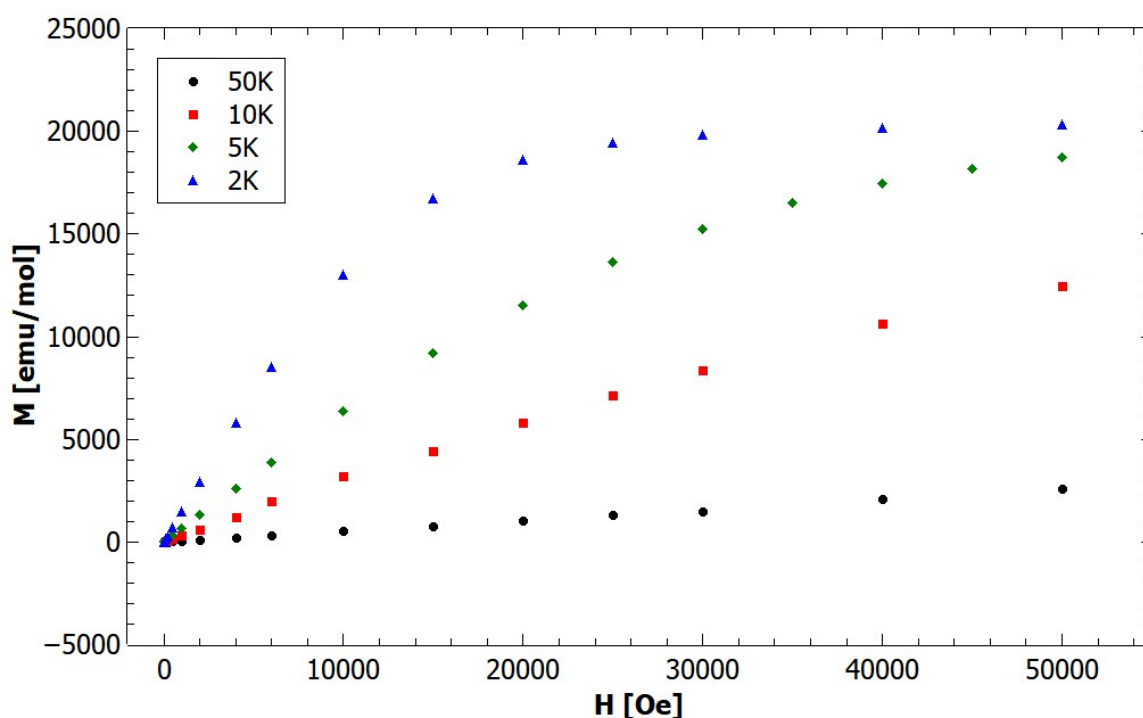
nosti za mjerenja u smjeru trigire, nego što ih postiže u smjeru digire. To pokazuje na mogućnost pojave anizotropije magnetskog ponašanja proučavanog uzorka. Do takvih razlika između dva smjera mjerenja može doći i od pojave faznog prijelaza, zamrzavanja magnetskih momenata ili neke druge vrste ireverzibilnosti. Kako bismo provjerili radi li se o faznom prijelazu materijala, izmjerili smo ZFC i FC krivulje. Na slici 3.7 crvenom bojom prikazana su mjerenja magnetizacije u ovisnosti o temperaturi za hlađenje bez prisustva magnetskog polja (ZFC), a crnom bojom krivulje mjerenja iste ovisnosti za hlađenje uz prisustvo magnetskog polja (FC). Na desnoj strani te slike vidi se da se magnetizacija u ta dva režima izuzetno dobro poklapa za istu temperaturu te stoga zaključujemo da uzorak koji mjerimo ne prolazi kroz fazni prijelaz. Dakle, odstupanja koja smo uočili u prvom setu mjerenja proizlaze iz anizotropije paramagnetskih svojstava kobaltovog tetratiocijanata.



Slika 3.7: Ovisnost magnetizacije o temperaturi na konstantnom magnetskom polju od 100 Oe u smjeru digire. Crvene točke predstavljaju ZFC mjerenje, a crne točke FC mjerenje. Na umetku unutar grafa prikazana je uvećana regija grafa između 2 i 10 K.

3.2 Ovisnost magnetizacije o magnetskom polju

Iduće je izmjerena ovisnost magnetizacije o magnetskom polju u smjeru digire. Na slici 3.8 može se vidjeti ta ovisnost za četiri temperature: 2K (plavo), 5K (zeleno), 10K (crveno) i 50K (crno). Uočavamo da je na 2 K magnetizacija približno linearno ovisna o magnetskom polju do otprilike 10000 Oe, dok je za ostale temperature ovisnost linearna čak i na višim poljima. Time smo opravdali pretpostavku da se nalazimo u režimu malih polja za mjerenja na 1000 Oe, te možemo koristiti izraz 1.10 za susceptibilnost.



Slika 3.8: Prikaz mjerenja ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju za četiri različite temperature: plavo - 2K, zeleno, 5K, crveno - 10K, crno - 50K.

3.3 Magnetska anizotropija

Magnetska anizotropija je ovisnost magnetskih svojstava materijala o orijentaciji u prostoru, [10]. To znači da su magnetska svojstva jače izražena u nekim smjerovima (tzv. lakim osima) nego u nekim drugima, to jest, da će se magnetski moment pokušati orijentirati paralelno s lakom osi kristala. Takva je orijentacija magnetskog momenta energijski najpovoljnija, jer se poklapa sa smjerom spontane magnetizacije. Dva smjera okomita na laku os su najčešće ekvivalentna i stvarna magnetizacija može imati komponentu u smjeru bilo koje od njih, što proizlazi iz simetrije kristala. Za

razliku od magnetski anizotropnih materijala, izotropni materijali su jednaki u svim smjerovima i njihov magnetski moment nema preferirani smjer.

Kvantnomehaničko podrijetlo anizotropije leži u relativističkim korekcijama Hamiltonijana, koje slamaју rotacijsku invarijantnost s obzirom na os kvantizacije spina [11]. Te su korekcije poznatije kao dipol-dipol interakcije i spin-orbit vezanje. Te su interakcije ključne u opisivanju feromagnetizma u dvodimenzionalnim sustavima, kao što su ultratanki filmovi. Osim ultratankih filmova, magnetska anizotropija pronalazi primjenu i u mnogim drugim aspektima znanosti i tehnologije.

Spin-orbit vezanje u materijalima uzrokuje dva fenomena. Prvi je anizotropija g -faktor, a drugi je cijepanje bez prisustva polja (eng. *zero-field splitting*), koje se javlja ako je spin osnovnog stanja veći od $1/2$. U većini slučajeva, g -faktor je bezdimenzionalna veličina koja opisuje magnetski moment i giromagnetski omjer atoma. U slučaju anizotropije on poprima različite vrijednosti za različite smjerove u prostoru, u većini slučajeva su podaci o magnetskim svojstvima zabilježeni i u srednjoj vrijednosti komponenti g -faktora, definiranoj kao

$$g^2 = (g_x^2 + g_y^2 + g_z^2)/3, \quad (3.4)$$

te stoga ovaj efekt nećemo zasebno proučavati.

Mnogo bitnije posljedice za anizotropiju paramagneta ima cijepanje energijskih razina bez prisustva polja, koje dovodi do cijepanja Zeemanovih komponenti, što dovodi do anizotropije magnetskih svojstava materijala. Ono je opisano Hamiltonijanom $\mathbf{H}_{ZFS} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$, gdje je \mathbf{D} simetričan tenzor s tragom nula. Uz pretpostavku da tenzori \mathbf{D} i \mathbf{g} imaju istu glavnu os, ukupni Hamiltonijan glasi:

$$\mathbf{H} = g_u \mu_B \mathbf{S}_u H_u + D[\mathbf{S}_z^2 - S(S+1)/3] + E(\mathbf{S}_x^2 - \mathbf{S}_y^2), \quad (3.5)$$

pri čemu indeks u označava smjer primjenjenog magnetskog polja. D i E su aksijalni i transverzalni parametri cijepanja bez prisustva polja, koji su s tenzorom \mathbf{D} povezani putem relacija:

$$D = 3D_{zz}/2, \quad (3.6a)$$

$$E = |D_{xx} - D_{yy}|/2. \quad (3.6b)$$

3.4 Ovisnost susceptibilnosti o temperaturi

Dosada smo zaključili da se u sustavu koji promatramo javlja anizotropija paramagnetskih svojstava za različite orijentacije monokristala u odnosu na magnetsko polje. Želimo li tu anizotropiju opisati i matematički, krećemo od Hamiltonijana danog izrazom 3.5. Prvo ćemo pokušati modelirati sustav za trigiru pod pretpostavkom da je parametar E puno manji od parametra D . Hamiltonijan se tada svodi na

$$\mathbf{H} = D\mathbf{S}_z^2 - D\frac{S(S+1)}{3} + g\mu_B\mathbf{S}_uH \quad (3.7)$$

Prikažemo li taj hamiltonijan u bazi spina $3/2$, dobivamo dijagonalnu matricu energije čije su svojstvene vrijednosti ujedno i energije sustava na različitim energijskim nivoima. Također, iskoristimo li pretpostavku o malim poljima, koju smo opravdali proučavajući ovisnost magnetizacije o magnetskom polju, energiju sustava možemo razviti u Taylorov red po polju:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}H + E_n^{(2)}H^2 + \dots \quad (3.8)$$

Pritom je $E_n^{(0)}$ energija bez prisustva magnetskog polja, a $E_n^{(1)}$ i $E_n^{(2)}$ su prvi i drugi Zeemanov koeficijent. Ovaj korak je ključan pri izvodu Van Vleckove formule za susceptibilnost

$$\chi = \frac{N_A \sum_n (E_n^{(1)2}/kT - 2E_n^{(2)}) \exp(-E_n^{(0)}/kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)}/kT)}, \quad (3.9)$$

gdje je N_A Avogradova konstanta, a sumira se po svim dozvoljenim stanjima [5]. Ona nam omogućuje da izračunamo susceptibilnost poznavajući samo energije sustava, što je prednost u odnosu na ranije korištene izraze za koje je bilo potrebno izračunati $\partial E_n / \partial H$. Situaciju dodatno olakšava činjenica da koeficijente $E_n^{(1)}$ i $E_n^{(2)}$ možemo izračunati pomoću računa smetnje.

Konačan izraz koji se dobije za slučaj zanemarivog parametra E , glasi [13]

$$\chi = \frac{N_A \mu_B^2 g^2}{4kT} \frac{1 + 9 \exp(-2D/kT)}{1 + \exp(-2D/kT)}, \quad (3.10)$$

i on se učestalo koristi u literaturi, iako često ne daje dobro poklapanje s izmjerenim podacima. Kod nas je ovom funkcijom modeliranje sustava bilo neuspješno, iz čega

zaključujemo da parametar E nije zanemariv.

Krenimo stoga od cijelog hamiltonijana danog izrazom 3.5, te ga zapišimo u bazi spina 3/2. Dobivena matrica energije u ovom slučaju nije dijagonalna. Traženjem svojstvenih vrijednosti nalazimo energije sustava, koje iznose

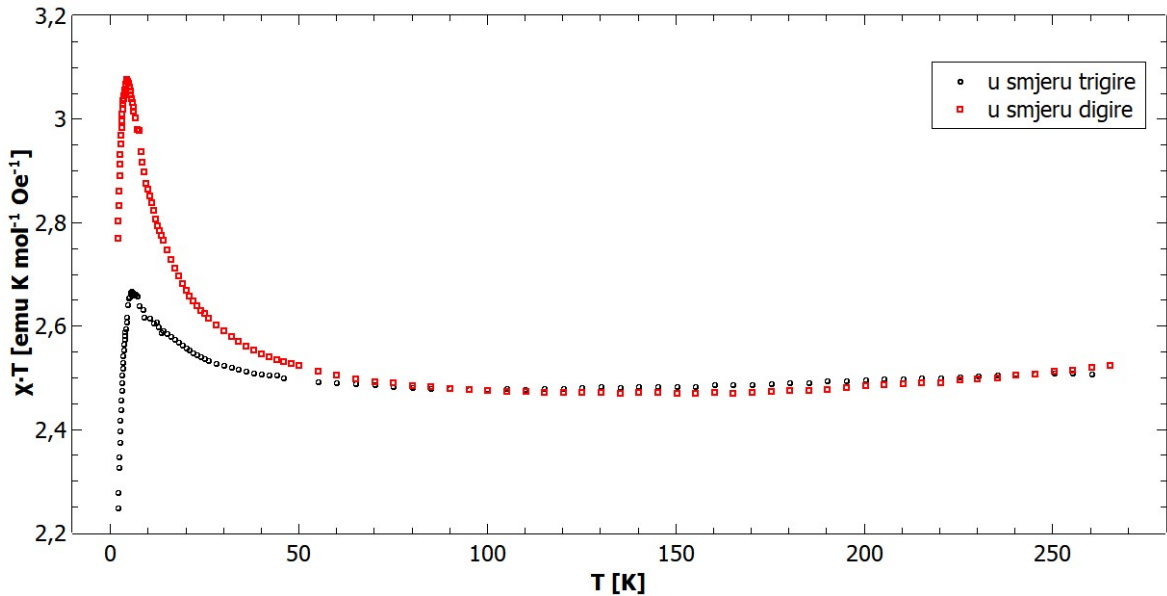
$$E_{1,2,3,4} = \frac{-4b \pm \sqrt{4b^2 - 8bD + D^2 + 3E^2}}{2}, \quad (3.11)$$

pri čemu smo uveli pokratu $b = \frac{g\mu_B H}{2}$. Energije E_1 i E_2 u brojniku imaju zbrajanje članova, a E_3 i E_4 oduzimanje. Razvojem u Taylorov red po b dolazimo do koeficijenata potrebnih za korištenje Van Vleckove formule, koja nam na kraju daje izraz

$$\chi = N_A \mu_B^2 g^2 \frac{\left(\frac{D}{\sqrt{D^2+3E^2}} + 1\right)^2 / kT + \frac{3}{4} \frac{D^2+E^2}{(D^2+3E^2)^{3/2}}}{1 + \exp\left(\frac{\sqrt{D^2+3E^2}}{2kT}\right)} + N_A \mu_B^2 g^2 \frac{\left(\frac{D}{\sqrt{D^2+3E^2}} - 1\right)^2 / kT - \frac{3}{4} \frac{D^2+E^2}{(D^2+3E^2)^{3/2}}}{1 + \exp\left(\frac{\sqrt{D^2+3E^2}}{2kT}\right)}. \quad (3.12)$$

Time smo došli do izraza pomoću kojeg ćemo opisati susceptibilnost uzorka za oba smjera mjerenja.

Na slici 3.9 vidi se usporedba $\chi \cdot T$ krivulja u ovisnosti o T za mjerenja u smjeru

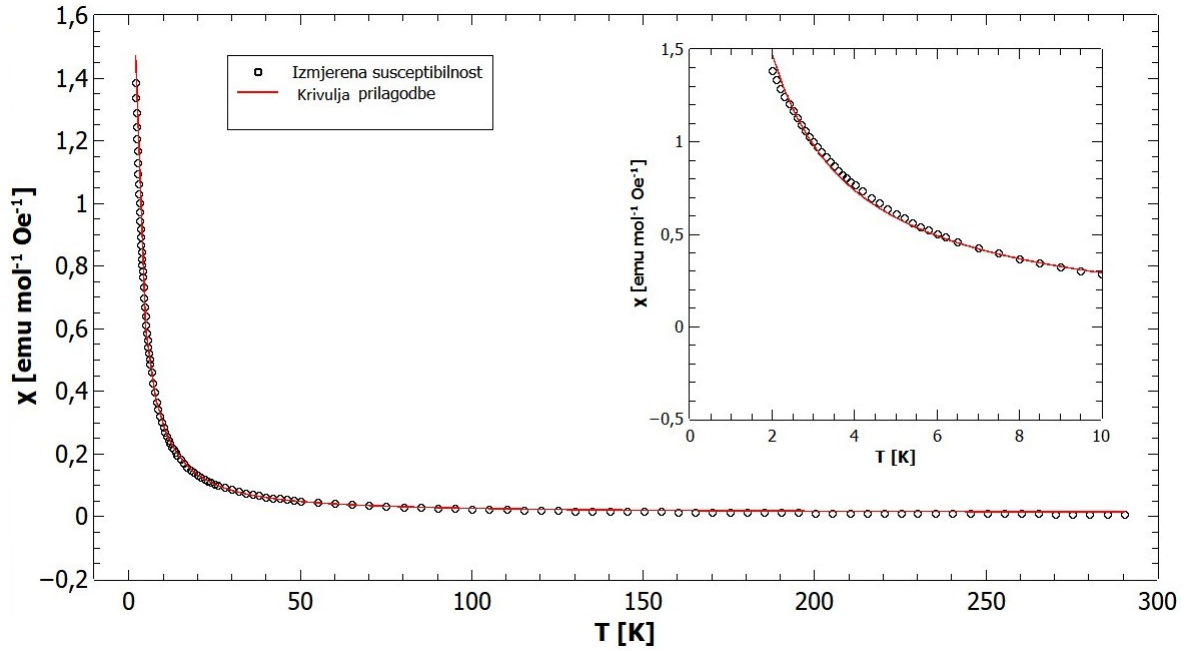


Slika 3.9: Prikaz mjerenja ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju za četiri različite temperature: plavo - 2K, zeleno, 5K, crveno - 10K, crno - 50K.

digire (crveno) i u smjeru trigire (crno). Uspoređivanjem sa slikom 1.3, za izotropni

paramagnetski materijal očekivali bismo horizontalni pravac. Šiljci koji su vidljivi na slici 3.9 nisu opisan niti jednim dosad spomenutim magnetskim uređenjem, no uzevši u obzir prijašnje diskusije zaključujemo da se radi o lokanoj anizotropiji paramagnetskog stanja.

Napokon možemo napraviti prilagodbu izvedene funkcije za susceptibilnost 3.12 na izmjerene podatke. Za mjerenja u smjeru digire, rezultati prilagodbe mogu se vidjeti na slici 3.10. Na umetku u slici 3.10 vidljivo je da, iako postoje manja odstupanja, krivulja prilagodbe jako dobro opisuje izmjerene podatke čak i na niskim temperaturama na kojima se javlja anizotropija paramagnetskog stanja. Funkciji prilagodbe 3.12 dodan je konstantni član koji modelira dijamagnetske doprinose susceptibilnosti, te je on označen s K . Parametri dobiveni prilagodbom funkcije 3.12 iznose:



Slika 3.10: Prikaz izmjerene ovisnosti susceptibilnosti χ o temperaturi i pripadna krivulja prilagodbe.

$$D = (0.85 \pm 0.10) \text{ K}, \quad R_D = 12\%, \quad (3.13)$$

$$E = (0.117 \pm 0.005) \text{ K}, \quad R_E = 4\%, \quad (3.14)$$

$$K = (-1.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} \frac{\text{emu}}{\text{mol Oe}}, \quad R_K = 17\%, \quad (3.15)$$

$$g = (2.22 \pm 0.03), \quad R_g = 1\%. \quad (3.16)$$

Pritom smo koeficijente D i E izrazili preko Boltzmannove konstante k_B , zbog čega

se mjere u kelvinima. Kod g-faktora uočavamo izuzetno malu pogrešku, a vrijednost mu je jako bliska onima koje se i inače pronalaze u literaturi za kobaltove ione u sličnom okruženju [14].

Ista prilagodba napravljena je i za mjerenja kada se smjer magnetskog polja poklapa s trigirom. Izmjerene vrijednosti i prilagodba za ovaj slučaj vidljivi su na slici 3.11. U umetku ponovno možemo vidjeti uvećan dio grafa za temperature od 0 do 10 K. Vidljivo je da je u ovom slučaju poklapanje bolje nego u prošlom. Očekuje se da kada se magnetsko polje poklapa sa smjerom vrha tetraedra, da glavni doprinos u hamiltonijanu 3.5 dolazi od aksijalnog člana tenzora D . Da je ta pretpostavka valjana, vidi se iz parametara dobivenih prilagodbom:

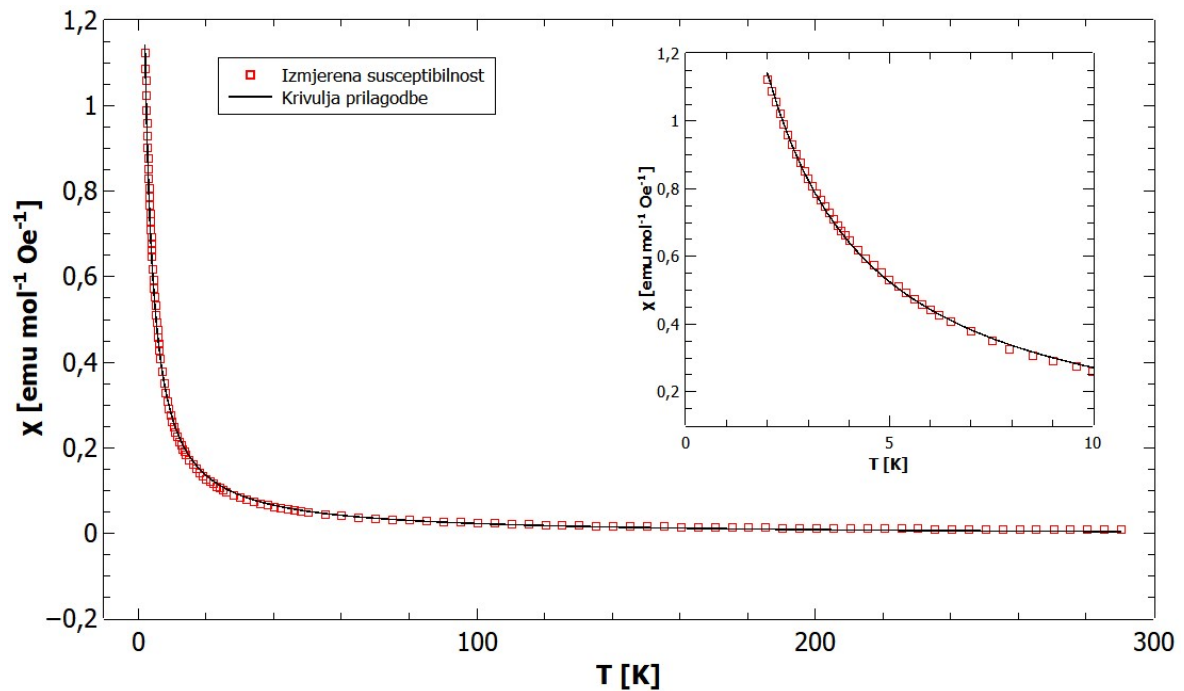
$$D = (1.54 \pm 0.06) \text{ K}, \quad R_D = 4\%, \quad (3.17)$$

$$E = (-0.113 \pm 0.003) \text{ K}, \quad R_E = 3\%, \quad (3.18)$$

$$K = (-6.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \frac{\text{emu}}{\text{mol Oe}}, \quad R_K = 5\%, \quad (3.19)$$

$$g = (2.07 \pm 0.04), \quad R_g = 2\%. \quad (3.20)$$

Ponovno uočavamo malu pogrešku i dobro poklapanje s očekivanim rezultatom za



Slika 3.11: Prikaz mjerenja ovisnosti magnetizacije o magnetskom polju za četiri različite temperature: plavo - 2K, zeleno, 5K, crveno - 10K, crno - 50K.

g-faktor. Osim toga, uočavamo i da je u slučaju za trigiru parametar E znatno manji

u odnosu na D , nego što je to bilo u slučaju digira, što znači da su o ovom slučaju transverzalni doprinosi tenzora \mathbf{D} manji nego u prethodnom. To se također poklapa s očekivanjima, a usporedbom s iznosima parametara iz drugih istraživanja u kojima su promatrani kromovi spojevi, uočavamo da svi parametri poprimaju fizikalne iznose, [14], [15], [16]. Zadnje što uočavamo jest da je parametar K negativan u obje prilagodbe. Njegov iznos je u skladu s empirijskim očekivanjima, što znači da on odgovara dijamagnetskom doprinosu svih elemenata sa sparenim spinovima, kako smo i pretpostavili.

4 Zaključak

Kobalt je danas jedan od metala s najraznolikijom primjenom u znanosti, industriji i medicini. Njegova raznolika magnetska svojstva osigurala su da bude u središtu pažnje već dugi niz godina. Stoga je u ovom radu također usmjerena pažnja na kromov spoj $(C_7H_{10}N_3O_2)[Co(NCS)_4] \cdot H_2O$, u nadi da ćemo rasvijetliti njegova komplicirana magnetska svojstva. Mjerenjem magnetizacije promatranog uzorka u ovisnosti o temperaturi, naivno bi se moglo zaključiti da se radi o spoju s izotropnim paramagnetskim uređenjem. Međutim, mjere li se magnetska svojstva ovog uzorka u dva različita smjera, uočava se da magnetsko uređenje nije izotropno. Kao referentni smjerovi odabrane su osi rotacije drugog i trećeg reda lokalnog tetraedarskog okruženja iona kobalta, to jest digire i trigire. Iz grafa na kojem su usporedno prikazana mjerenja kada se smjer magnetskog polja poklapa s digirom, odnosno trigirom, uočava se da na niskom temperaturama dolazi do značajnog odstupanja između dva skupa podataka. To odstupanje bi se moglo pripisati i faznim prijelazima materijala ili zamrzavanju magnetskih momenata, no proučavanjem ZFC i FC krivulja zaključuje se da se radi o lokalnoj anizotropiji paramagnetskog stanja, a ne o ostalim fenomenima. Iz mjerenja magnetizacije u ovisnosti o magnetskom polju uočava se linearnost do relativno jakih polja, što nam omogućuje korištenje Curievog zakona za susceptibilnost paramagneta. U želji da se uočena pojava egzaktnije matematički modelira, izveden je složeni matematički izraz za susceptibilnost u kojem se pojavljuju elementi tenzora koji opisuju anizotropiju sustava, a proizlaze iz cjepanja bez prisutnosti magnetskog polja. Izvedena jednadžba prilagođuje se izmjerenim podacima te se izračunavaju parametri prilagodbe. Svi parametri slažu se s vrijednostima iz literature iz čega se zaključuje da je magnetsko ponašanje kobaltovog spoja $(C_7H_{10}N_3O_2)[Co(NCS)_4] \cdot H_2O$ uspješno opisano i matematički modelirano. Ova analiza pokazala je da za proučavanu geometriju kobaltova okruženja nije potrebno uzimati jako spin-orit vezanje niti orbitalne doprinose magnetizaciji, te stoga omogućuje egzaktno tretiranje ovog sustava.

Zahvale

Želio bih zahvaliti svom mentoru izv. prof. dr. sc. Damiru Pajiću i Filipu Toriću, također iz Laboratorija za istraživanje magnetskih i električnih pojava na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, na savjetima i pomoći oko izrade ovog rada.

Također bih želio zahvaliti Kristini Smokrović i doc. dr. sc. Ivici Điloviću s Ke-mijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta za sintezu spoja, rješavanje kristalne strukture te pomoći oko razumijevanja te strukture.

Literatura

- [1] Spaldin, N.; *Magnetic Materials Fundamentals and Application*, 2nd ed. Cambridge Uni. Press, (2011)
- [2] McElfresh, M.; *Fundamentals of magnetism and magnetic measurement*, 1st ed. Purdue Uni, (1994)
- [3] *Magnetic Property Measurement System - Hardware Reference Manual*, Quantum Design, San Diego, CA, (1996)
- [4] Kittel, C.; *Introduction to solid state physics*, University of California, Berkley, 8th edition, (2005)
- [5] Kahn, O.; *Molecular Magnetism*, 1st ed. VCH Publishing, (1993)
- [6] Blundell, S.; *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, (2001)
- [7] VESTA programski paket, <http://jp-minerals.org/en/>
- [8] Gambardella, P., et al.; Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles, *Science*, 2003
- [9] Nelson, D., Ter Haar, L. W.; Single-crystal studies of the zero-field splitting and magnetic exchange interactions in the magnetic susceptibility calibrant mercury cobalt-thiocyanate (HgCo (NCS) 4), *Inorganic Chemistry*, 1993
- [10] Wikipedia, Magnetska naizotropija: https://en.wikipedia.org/wiki/Magnetic_anisotropy
- [11] Bruno, P.; *Physical Origins and Therotecial Models of Magnetic Anisotropy*, European Synchrotron Radiation Facility, 1993
- [12] Datta, S., Kabir, M.; Structure, bonding and magnetism in cobalt clusters, *arXiv:0707.3828*
- [13] Androš Dubraja, L., Jurić, M., Popović, J., Pajić, D., Krupskaya, Y., Kataev, V., Büchner, B., Žilić, D.; Magneto-structural correlations in oxalatebridged Sr(II)Cr(III) coordination polymers: structure, magnetization, X-band, and high-field ESR studies†, *Dalton Trans.*, 2018

- [14] Kowalkowska, D., et. al.; Structural, spectral and magnetic properties of Ni(II), Co(II) and Cd(II) compounds with imidazole derivatives and silanethiolate ligands, *CrystEngComm*, 2017
- [15] R. Boča, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, 248, 757–815.
- [16] M. R. Saber and K. R. Dunbar, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 12266; S. Gómez-Coca, D. Aravena, R. Morales and E. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, 289–290, 379–392; A. K. Bar, C. Pichon and J. P. Sutter, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, 308, 346–380.
- [17] Programski paket QtiPlot, <https://www.qtiplot.com/>
- [18] Smokrović, K., Đilović, I.; Rad u pripremi

Sažetak

Lovro Vrčec:

Anizotropija paramagnetskog stanja monokristala $(C_7H_{10}N_3O_2) [Co(NCS)_4] \cdot H_2O$

Kobalt je jedan od materijala u prirodi s najraznolikijom magnetskim svojstvima, te je stoga našao primjenu u brojnim granama znanosti, industrije i medicine. U ovom radu proučena su i matematički modelirana magnetska svojstva kromova spoja $(C_7H_{10}N_3O_2) [Co(NCS)_4] \cdot H_2O$. Izmjerena magnetizacija u ovisnosti o temperaturi ponaša se različito ako je mjerena u različitim smjerovima. Odabrani su smjerovi koji odgovaraju osima rotacije drugog i trećeg reda lokalnog tetraedarskog okruženja iona kobalta. Sva mjerenja ukazuju na anizotropiju paramagnetskog stanja. Stoga smo pristupili modeliranju temperaturnih ovisnosti susceptibilnosti koristeći spinski Hamiltonijan koji uključuje aksijalni i transverzalni parametar anizotropije, koji potječu od cijepanja bez prisutnosti magnetskog polja. Izvedena relacija veoma dobro opisuje provedena mjerenja, a parametri su u skladu s literaturom za slične sustave.

Ključne riječi: Kobalt, paramagnetizam, susceptibilnost, anizotropija

Summary

Lovro Vrčec:

Anisotropy of paramagnetic state of $(C_7H_{10}N_3O_2) [Co(NCS)_4] \cdot H_2O$

Cobalt is one of materials in nature with most diverse magnetic properties and has many applications in science, engineering and medicine. In this work magnetic properties of $(C_7H_{10}N_3O_2) [Co(NCS)_4] \cdot H_2O$ have been investigated and mathematically modeled. Measured temperature dependence of magnetization behaves differently if measured in different directions. Chosen directions are those of axes of the second and the third order of rotation symmetry of localized tetrahedral surroundings of cobalt ions. All the measurements show anisotropy of the paramagnetic state. Thus, we have modeled temperature dependence of susceptibility by using spin Hamiltonian that includes the axial and transversal parameters of anisotropy, which originate from zero-field splitting. Derived equation very accurately describes measurements, and all parameters are in accordance with those from other literature for similar systems.

Keywords: Cobalt, paramagnetism, susceptibility, anisotropy

Životopis

Lovro Vrček rođen je 24.12.1994. u Varaždinu. Tamo je završio I. gimnaziju Varaždin. 2013. godine je najbolje u državi riješio maturu iz matematike te je nagrađen od strane Ministarstva znanosti i obrazovanja. Upisao Istraživačku fiziku na Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, čiji je redovni student pete godine, s prosjekom ocjena 4.95 i 272 ostvarena ECTS boda. 2015. i 2016. godine primao je stipendiju grada Varaždina, a 2017. sveučilišnu stipendiju. Od 2016. godine paralelno studira na Fakultetu elektrotehnike i računarstva, gdje je trenutno redovni student druge godine, s prosjekom ocjena 4.80 i 129 ostvarenih ECTS bodova.