

INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. HENRYKA NIEWODNICZAŃSKIEGO
POLSKIEJ AKADEMII NAUK



Rozprawa doktorska

Oleksandr Pastukh

**Badania własności strukturalnych, optycznych i
magnetycznych nowych materiałów kompozytowych na
bazie nanostruktur krzemionkowych**

Promotor: dr hab. Łukasz Laskowski

Promotor pomocniczy: dr inż. Piotr Konieczny

Kraków, 2021

Składam serdeczne podziękowania:

*Panu dr hab. Łukaszowi Laskowskiemu, za opiekę naukową,
duże wsparcie, wielką życzliwość i wszechstronną pomoc
okazaną w trakcie realizacji pracy,*

*Panu dr inż. Piotrowi Koniecznemu, za opiekę nad pomiarami
magnetycznymi, przekazaną wiedzę oraz cenne dyskusje,*

*Pani dr Magdalenie Laskowskiej, za wspólną syntezę materiałów,
cenne uwagi oraz wszelką udzieloną pomoc.*

*Szczególnie dziękuję mojej żonie Svitlanie oraz moim Rodzicom
za cierpliwość, ogromne wsparcie i wiarę we mnie.*

Streszczenie

W dzisiejszych czasach nanomateriały kompozytowe szybko wkraczają do świata nauki i ze względu na swoją wielofunkcyjność (połączenie unikalnych właściwości każdego z nano-wymiarowych komponentów) znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach techniki i produkcji. Ta szybko rozwijająca się dziedzina badań wymaga jednak wyszukanych metod dla zaprojektowania i zsyntetyzowania nowych materiałów o założonych właściwościach oraz precyzyjnych technik eksperymentalnych do ich badania i interpretacji wyników.

Głównym celem niniejszej rozprawy była synteza nowych materiałów kompozytowych na bazie nanostruktur krzemionkowych, analiza ich własności strukturalnych, magnetycznych i optycznych. Badany materiał to sferyczne nanocząstki krzemionkowe z zakotwiczonymi na ich powierzchni magnetykami molekularnymi Mn_{12} -stearate. Takie molekuly posiadają unikalne własności magnetyczne na poziomie molekularnym a ich depozycja na powierzchni otwiera ogromne możliwości zastosowania takich układów do tworzenia pamięci magnetycznych o dużej gęstości, urządzeń spintronicznych i kwantowych. Opracowana metoda syntezy opierała się na chemicznym kotwiczeniu molekuł magnetycznych na powierzchni krzemionki za pomocą grup kwasu propylowo-węglowego. Dodatkowo, zastosowanie grup trimetylsilanowych pozwoliło na kontrolowaną separację magnetyków molekularnych na powierzchni. W celu potwierdzenia poprawności otrzymanych po syntezie materiałów zostały przeprowadzone badania ich morfologii i struktury oparte na połączeniu mikroskopii elektronowej (SEM, TEM), analizy elektrochemicznej (DPASV) oraz spektroskopii Ramana. Badania mikroskopowe wykazały obecność molekuł Mn_{12} -stearate, zakotwiczonych na powierzchni podczas gdy badania spektroskopowe potwierdziły zachowanie ich struktury po depozycji. Co więcej, dokładna analiza obrazów TEM pozwoliła na oszacowanie rozmiaru pojedynczych molekuł oraz sposobu ich kotwiczenia do powierzchni. Badania własności magnetycznych za pomocą magnetometru SQUID potwierdziły zachowanie głównych charakterystyk magnetycznych (histerezy w krzywych $M(H)$, powolnych relaksacji oraz obecność kwantowego tunelowania magnetyzacji). Dodatkowo, zbadano zmiany we właściwościach magnetycznych próbek w zależności od poziomu separacji molekuł i sposobu ich kotwiczenia do powierzchni. Właściwości optyczne materiałów kompozytowych były badane poprzez pomiar składowej harmonicznej światła drugiego i trzeciego rzędu. W ostatniej części pracy pokazano możliwości modyfikacji badanych nanomateriałów kompozytowych poprzez strukturalne zmiany w procesie dekompozycji termicznej. W wyniku czego uzyskano nowy materiał kompozytowy na bazie nanosfer krzemionkowych, posiadający zwiększone własności nieliniowo-optyczne.

Abstract

Nowadays, nanocomposite materials rapidly enter the world of science and, due to their multifunctionality (combination of unique properties of each nanodimensional component), use in many fields of technology and production. However, this constantly growing field of research often requires sophisticated methods for designing and synthesizing new materials with tailored properties and precise experimental techniques for their study and interpretation of the results.

The main aim of this dissertation was the synthesis of new composite materials based on silica nanostructures, as well as the analysis of their structural, magnetic and optical properties. The investigated materials are spherical silica nanoparticles possessing *Mn₁₂-stearate* single-molecule magnets anchored to the surface. Such molecules possess unique magnetic properties at the molecular level. Their deposition on the surface opens up huge possibilities of using such nanocomposites to implement high-density magnetic storage, spintronic and quantum computing applications. The proposed synthesis procedure of such materials was based on the chemical anchoring of magnetic molecules to the silica surface with propyl-carbonic acid groups. Additionally, the use of trimethylsilane groups allowed for the controlled separation of single-molecule magnets on the surface. In order to confirm the correctness of the synthesis, the studies of materials morphology and structure were carried out based on the combination of electron microscopy (SEM, TEM), electrochemical analysis (DPASV), and Raman spectroscopy. Microscopy observations revealed the presence of *Mn₁₂-stearate* molecules anchored to the surface, while spectroscopy investigation confirmed the preservation of their structure after deposition. Moreover, precise analysis of the TEM images allowed for the estimation of the size and shape of individual molecule-magnets and the way of their anchoring to the surface. The study of magnetic properties performed on a SQUID magnetometer confirmed the preservation of main magnetic characteristics (hysteresis in $M(H)$ loops, slow magnetic relaxations and the presence of quantum tunneling of magnetization) in composite materials. In addition, changes in the magnetic properties of the samples depending on the level of separation of the molecules and the way of their anchoring to the surface were investigated. The optical properties of the composite materials were investigated by measuring the generation of second and third-order harmonic components of the light. Finally, the possibilities of structural modifications of the studied composite nanomaterials by the thermal decomposition process were shown. As a result, a novel spherical silica-based composite material possessing enhanced nonlinear optical properties was obtained.

Spis treści

Wykaz stosowanych skrótów	11
Wstęp	13
1 Magnetyki molekularne	17
1.1 Główne właściwości i cechy magnetyków molekularnych	18
1.2 Aktualny stan badań magnetyków molekularnych i ich zastosowania . . .	23
1.3 Depozycja magnetyków molekularnych na powierzchniach	27
2 Nanostruktury krzemionkowe	31
2.1 Główne rodzaje krzemionki nanostrukturalnej	31
2.1.1 Sferyczne nanocząstki krzemionkowe	31
2.1.2 Mezoporowate struktury krzemionkowe	36
2.2 Chemiczna modyfikacja powierzchni krzemionki	39
2.3 Zastosowanie krzemionki nanostrukturalnej jako substratu do depozycji molekuł	41
3 Synteza struktur krzemionkowych i ich funkcjonalizacja magnetykami molekularnymi	45
3.1 Opis odczynników	45
3.1.1 TEOS	45
3.1.2 BNTES	47
3.1.3 CITMS	48
3.2 Synteza sferycznych nanocząstek krzemionkowych o średnicy 300 nm . .	49
3.3 Przygotowanie magnetyków molekularnych $Mn_{12}-st$	50
3.4 Depozycja molekuł $Mn_{12}-st$ na powierzchni sferycznych nanocząstek krze- mionkowych	52
3.5 Opis uzyskanych materiałów kompozytowych	58
4 Wyniki badań oraz ich dyskusja	61
4.1 Charakterystyka strukturalna	61

SPIS TREŚCI

4.1.1	Pomiar powierzchni właściwej metodą analizy sorpcji azotu	61
4.1.2	Skaningowa mikroskopia elektronowa	64
4.1.3	Transmisyjna mikroskopia elektronowa	65
4.1.4	Różnicowa impulsowa anodowa woltamperometria strippingowa	72
4.1.5	Spektroskopia Ramana	78
4.2	Statyczne i dynamiczne własności magnetyczne	83
4.2.1	Własności magnetyczne sferycznych nanocząstek krzemionkowych zawierających magnetyki molekularne $Mn_{12}-st$	85
4.2.2	Wpływ starzenia na właściwości magnetyczne magnetyków molekularnych $Mn_{12}-st$ na powierzchni krzemionki	104
4.2.3	Własności magnetyczne molekuł $Mn_{12}-st$ osadzonych wewnątrz mezoporowatej krzemionki	107
4.3	Własności optyczne	112
5	Perspektywy optymalizacji własności badanego nanokompozytu poprzez post-syntezyzowe modyfikacje strukturalne	121
5.1	Wyniki badań strukturalnych i składu chemicznego	123
5.2	Wyniki badań własności magnetycznych	125
5.3	Wyniki badań nieliniowych własności optycznych	126
	Podsumowanie	131
	Bibliografia	135

Wykaz stosowanych skrótów

AC	prąd przemienny (ang. <i>alternating current</i>)
BET	metoda Brunauera-Emmetta-Tellera
BNTES	trietoksyilan butronitrylu (ang. <i>butyronitrile triethoxysilane</i>)
CITMS	silan chlorotrimetylowy (ang. <i>chlorotrimethylsilane</i>)
DC	prąd stały (ang. <i>direct current</i>)
DPASV	różnicowa impulsowa anodowa woltamperometria strippingowa (ang. <i>differential pulse anodic stripping voltammetry</i>)
FTO	tlenek cyny domieszkowany fluorem (ang. <i>fluorine-doped tin oxide</i>)
FC	chłodzenie z przyłożonym polem magnetycznym (ang. <i>field cooling</i>)
GS	stan podstawowy (ang. <i>ground state</i>)
JT	zniekształcenie Jahna-Tellera
MCM-x	krzemionka typu Mobil Composition of Matter numer x
MSHG	generacja drugiej harmonicznej indukowana magnetyzacją (ang. <i>magnetization-induced second harmonic generation</i>)
NBO	nie-mostkujący atom tlenu (ang. <i>non-bridging oxygen</i>)
NLO	optyka nieliniowa (ang. <i>nonlinear optics</i>)
NMR	spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
QTM	kwantowe tunelowanie magnetyzacji (ang. <i>quantum tunneling of magnetization</i>)
SBA-x	krzemionka typu Santa-Barbara Amorphous numer x
SE	elektrony wtórne (ang. <i>secondary electrons</i>)
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>scanning electron microscopy</i>)
SHG	generacja drugiej harmonicznej (ang. <i>second harmonic generation</i>)
SMM	magnetyk molekularny (ang. <i>single-molecule magnet</i>)
SQUID	magnetometr z nadprzewodzącym interferometrem kwantowym (ang. <i>Superconducting Quantum Interference Device</i>)
STP	warunki standardowe (ang. <i>standard temperature and pressure</i>)
TA	stan wspomagany termicznie (ang. <i>thermally assisted</i>)

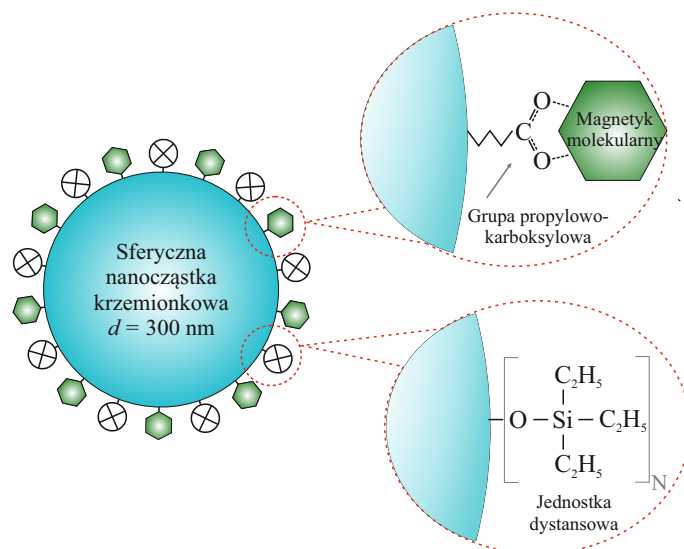
TEM	transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. <i>transmission electron microscopy</i>)
TEOS	ortokrzemian tetraetylu (ang. <i>tetraethyl orthosilicate</i>)
THG	generacja trzeciej harmonicznej (ang. <i>third harmonic generation</i>)
TMOS	ortokrzemian tetrametylu (ang. <i>tetramethyl orthosilicate</i>)
TPOS	ortokrzemian tetrapentyłu (ang. <i>tetrapentyl orthosilicate</i>)
XAS	absorpcja rentgenowska (ang. <i>X-ray absorption spectroscopy</i>)
XMCD	magnetyczny dichroizm kołowy w zakresie promieniowania rentgenowskiego (ang. <i>X-ray magnetic circular dichroism</i>)
XNLD	naturalny liniowy dichroizm rentgenowski (ang. <i>X-ray natural linear dichroism</i>)
ZFC	chłodzenie bez przyłożonego pola magnetycznego (ang. <i>zero-field cooling</i>)
ZFS	rozszczipienie w polu zerowym (ang. <i>zero field splitting</i>)

Wstęp

W ostatnich latach dziedzina nanomateriałów kompozytowych przyciąga coraz większe zainteresowanie wśród naukowców i inżynierów. Wykorzystanie różnych struktur nanowymiarowych jako elementów budulcowych umożliwia projektowanie i wytwarzanie nowych materiałów o zaplanowanych właściwościach fizycznych i chemicznych. Perspektywa aplikacyjna nanokompozytów opiera się na ich wielofunkcyjności — możliwości realizacji unikalnych kombinacji właściwości, nieosiągalnych w przypadku tradycyjnych materiałów. Ponadto, połączenie dwóch lub więcej materiałów o wymiarach w nanoskali, przy zachowaniu najlepszych cech każdego z nich, otwiera niemal nieograniczone możliwości ich praktycznych zastosowań.

Synteza właściwego materiału nanokompozytowego często napotyka wiele wyzwań. Obejmują one kontrolę nad rozkładem wielkości i rozproszenia nano-wymiarowych składników, a także zrozumienie roli i zdolności łączenia każdego ze składników, które mają różne właściwości fizykochemiczne w postaci objętościowej. Biorąc pod uwagę wymagania i potrzeby nowych technologii, naukowcy opracowują różne strategie syntezy nanomateriałów kompozytowych, które mogłyby spełniać kilka funkcji jednocześnie i mieć wiele zastosowań.

Materiały nanokompozytowe zazwyczaj składają się z nieorganicznego (ang. *host*) ciała stałego zawierającego składnik organiczny (ang. *guest*), lub mogą składać się z dwóch lub więcej składników nieorganicznych/organicznych z ograniczeniem, że co najmniej jeden z nich jest w nano skali. Takie nanostrukturalne składniki mogą być prezentowane w nanokompozytach w postaci zerowymiarowej (np. klastry, kropki kwantowe), jednowymiarowej (np. nanorurki, nanopręty), dwuwymiarowej (np. nanofilmy, nanowarstwy) i trójwymiarowej (np. materiały porowate czy wielowarstwowe). Ogólnie rzecz biorąc, materiały nanokompozytowe mogą wykazywać różne właściwości mechaniczne, elektryczne, optyczne, elektrochemiczne, magnetyczne i strukturalne niż każdy z ich poszczególnych składników. Ponadto, oprócz ogólnych właściwości poszczególnych komponentów w nanomateriale kompozytowym ważną rolę w zwiększeniu charakterystyk całego układu odgrywają ich interfejsy. Bardzo często szczególne właściwości kompozytów wynikają z połączenia i interakcji ich składników.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie proponowanego materiału kompozytowego na bazie krzemionki

Przedmiotem niniejszej pracy jest synteza nowego wielofunkcyjnego materiału nanokompozytowego, szczegółowe badanie jego struktury, właściwości magnetycznych i optycznych. Wytwarzanie takiego materiału opiera się na funkcjonalizacji powierzchni materiału nośnikowego grupami kotwiczącymi w celu depozycji poszczególnych molekuł. Jako grupy aktywne do zakotwiczenia na powierzchni zastosowano magnetyki molekularne. Związki te posiadają unikalne właściwości magnetyczne, takie jak wysoki spin stanu podstawowego i powolne relaksacje magnetyczne. Organizacja i separacja takich nano-objektów na powierzchni jest tematem wielu nowoczesnych badań i ambitnym celem na pograniczu magnetyzmu molekularnego i elektroniki spinowej. Jako materiał nośnikowy dla realizacji tego celu wybrane zostały nanostruktury na bazie krzemionki, w szczególności sferyczne nanocząstki krzemionkowe. Duża powierzchnia właściwa tego materiału zawiera liczne jednostki hydroksylowe i pozwala na łatwą ich wymianę określonymi grupami kotwiczącymi. Stosując procedurę funkcjonalizacji za pomocą grup propylowo-karboksylowych możliwe jest uzyskanie pożądanego materiału nanokompozytowego — sferycznych nanocząstek krzemionkowych zawierających magnetyki molekularne osadzone na powierzchni (Rys. 1). Co więcej, taki materiał kompozytowy pozwala na kontrolę dystrybucji osadzonych na powierzchni molekuł za pomocą tzw. grup dystansowych. W wyniku tego, istnieje możliwość bezpośredniej obserwacji poszczególnych magnetyków molekularnych na powierzchni oraz badania ich struktury, właściwości magnetycznych i optycznych. Oprócz tego, obróbka termiczna otrzymanego materiału daje możliwość modyfikacji jego struktury, a co za tym idzie uzyskania przez materiał nowych właściwości, takich jak nieliniowe własności optyczne.

Podsumowując, tezę realizowanej pracy można sformułować następująco: *istnieje*

możliwość syntezy nowego materiału nanokompozytowego opartego na krzemionce sferycznej posiadającego magnetyki molekularne zakotwiczone na powierzchni z zachowaniem ich struktury i właściwości magnetycznych. Co więcej, taki nanokompozyt pozwala na kontrolowaną separację zakotwiczonych molekuł, a także modyfikacje ich struktury w celu uzyskania nowych unikalnych właściwości.

Praca jest zorganizowana w następujący sposób. W pierwszym rozdziale pracy omówione zostały magnetyki molekularne, ich właściwości i możliwości depozycji na powierzchni. Przegląd nanostruktur krzemionkowych jako podłoża materiału nanokompozytowego został przedstawiony w rozdziale drugim. Przeanalizowano również powierzchnię właściwą krzemionki i możliwości jej modyfikacji. Procedura syntezy nanomateriału kompozytowego została opisana w trzecim rozdziale pracy. W rozdziale czwartym omówiono wyniki badań struktury, właściwości magnetycznych i optycznych otrzymanych kompozytów na bazie nanostruktur krzemionkowych. Ostatni piąty rozdział pracy jest poświęcony opisowi modyfikacji materiału kompozytowego poprzez dekompozycję termiczną i badaniu jego własności strukturalnych, magnetycznych i nieliniowo-optycznych.

Rozdział 1

Magnetyki molekularne

W dzisiejszych czasach nanotechnologia jest perspektywnym i szybko rozwijającym się polem badań, przyciągającym coraz większe zainteresowanie komercyjnych podmiotów. Intensywny rozwój nowych materiałów technicznych jest często powiązany z dziedziną nanostruktur. Projektowanie całkowicie nowych materiałów w nanoskali wymaga jednak zastosowania niekonwencjonalnych i skomplikowanych podejść oraz metod syntezy. Najprostszą taką metodą jest miniaturyzacja typu „top-down”, która odnosi się do uzyskania mniejszych kawałków tradycyjnych materiałów objętościowych. Może to jednak skutkować niedoskonałością struktury powierzchni i znacznymi uszkodzeniami materiału. Alternatywą jest podejście typu „bottom-up”, które odnosi się do tworzenia nanomateriału „od dołu”, czyli z poszczególnych atomów. Taka metoda jest bardziej skomplikowana, jednak w tym przypadku powstałe nanostruktury mają mniej defektów, bardziej jednorodny skład chemiczny i większe szanse na pożądane cechy.

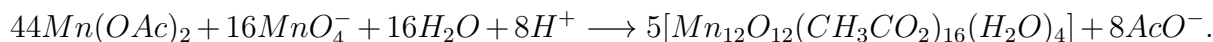
Jedną z najważniejszych gałęzi w nanotechnologii jest stosowanie obiektów o właściwościach magnetycznych. Do wytwarzania materiału magnetycznego w nanoskali również stosowane są różne podejścia. W metodzie typu „top-down” zmniejszenie rozmiaru obiektu magnetycznego powoduje załamanie modelu wielodomenowego, w momencie gdy promień cząstki staje się porównywalny z rozmiarem ścian domenowych [1]. Wtedy, do opisanego namagnesowania systemu należy zastosować model jednodomenowy. Jednak poprzez dalsze zmniejszanie rozmiaru cząstek model jednodomenowy również ulega załamaniu [2], ponieważ energia bariery w dwóch stanach namagnesowania staje się porównywalna z energią cieplną (o czym świadczą swobodne fluktuacje namagnesowania, analogiczne do obserwowanych w materiałach paramagnetycznych). Niestety, powoduje to duże komplikacje dla praktycznych zastosowań [3]. Ciekawymi kandydatami prezentującymi alternatywne podejście (typu „bottom-up”) są tak zwane magnetyki molekularne (ang. *single-molecule magnets*, SMMs) [4]. Są to obiekty nanometryczne, posiadające ogromną wszechstronność pod względem składu chemicznego i struktury które wykazują

unikalne własności magnetyczne na poziomie molekularnym. Zastosowanie poszczególnych molekuł magnetycznych otwiera ogromne możliwości realizacji elementów pamięci magnetycznej o rekordowej gęstości zapisu, kubitów w informatyce kwantowej lub elementów spintroniki molekularnej [5].

1.1 Główne właściwości i cechy magnetyków molekularnych

Główna idea magnetyków molekularnych opiera się na możliwości zastosowania pojedynczych molekuł, których właściwości magnetyczne pozwoliłyby zachowywać się jak magnesy objętościowe (ang. *bulk magnets*) [6]. W tym przypadku właściwości magnetyczne pochodzą głównie od pojedynczych molekuł, na które silny wpływ ma struktura chemiczna molekuly [7].

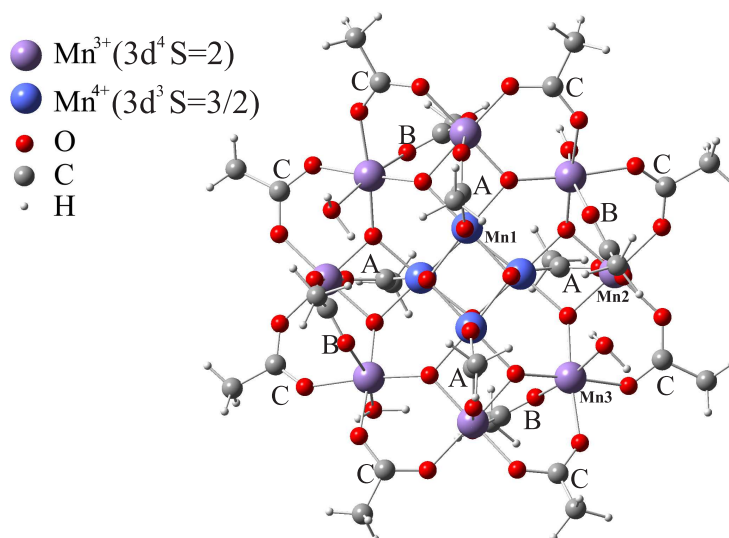
Pierwszy magnetyk molekularny, $[Mn_{12}O_{12}(CH_3CO_2)_{16}(H_2O)_4] \cdot 2CH_3COOH \cdot H_2O$ (Mn_{12} -acetate albo Mn_{12} -ac) został uzyskany jako nieoczekiwany produkt reakcji Mn^{2+} i MnO_4^- w obecności kwasu octowego przez T. Lisa w 1980 r. [8]:



Chociaż właściwości magnetyczne tego związku zostały zbadane znacznie później [9, 10], przez długi czas pochodne Mn_{12} -ac odgrywały centralną rolę w dziedzinie magnetyzmu molekularnego i zostały podstawą ogromnej części aktualnej wiedzy na temat zachowań magnetyków molekularnych. Przyjrzyjmy się bardziej szczegółowo strukturze takiego związku. Rdzeń Mn_{12} -ac zawiera osiem jonów manganu $Mn(III)$ i cztery jony manganu $Mn(IV)$ połączone mostkującymi atomami tlenu, uzyskując strukturę podobną do dysku z krystalograficzną symetrią molekuly S_4 (Rys. 1.1). W takim związku cztery jony $Mn(IV)$ znajdują się w strukturze tzw. kubanu, otoczonego pierścieniem z ośmiu jonów $Mn(III)$. Wszystkie te jony manganu można podzielić na trzy niezależne typy, z których każdy ma koordynację oktaedryczną (z 6 atomami (ligandami) rozmieszczonymi symetrycznie wokół):

- cztery jony Mn1, odpowiadające Mn^{4+} , są skoordynowane z pięcioma jonami tlenu i jednym tlenem octanu (grupy octanowej);
- cztery jony Mn2, odpowiadające Mn^{3+} , są skoordynowane z dwoma jonami tlenu i czterema tlenami octanu;
- cztery jony Mn3, odpowiadające Mn^{3+} , są skoordynowane z dwoma jonami tlenu, trzema tlenami octanu i molekułą wody.

Rdzeń molekuly (część wewnętrzna) jest utrzymywany razem przez dwanaście jonów tlenu O^{2-} (ligandy mostkujące μ_3) i szesnaście octanów AcO^- (ligandy mostkujące μ_2),

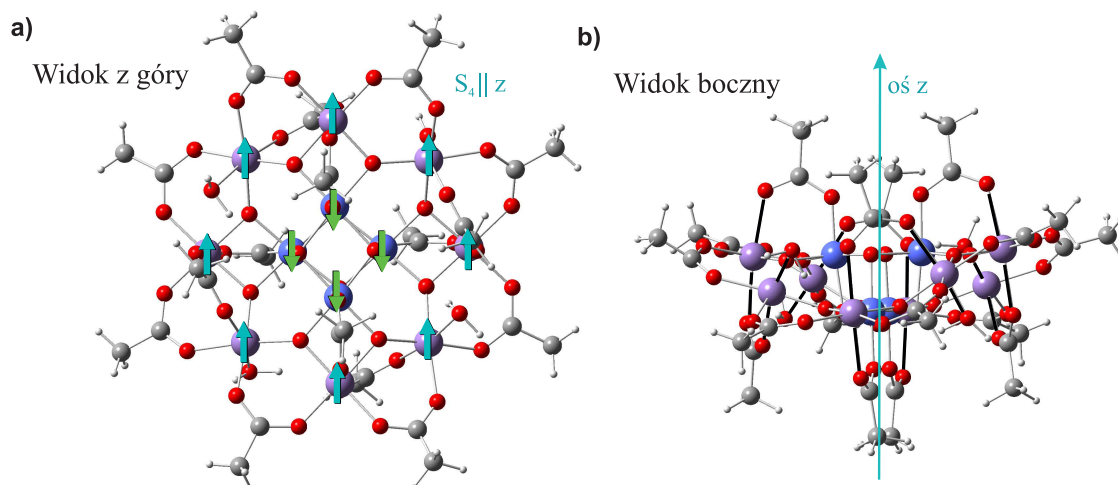


Rys. 1.1. Struktura klastra $[Mn_{12}O_{12}(CH_3CO_2)_{16}(H_2O)_4]$ w Mn_{12} -ac pokazana wzdłuż osi S_4

podczas gdy cztery molekuly wody zapewniają terminalną ligację z co drugim jonom Mn^{3+} . Mostki octanowe (ang. *acetate bridges*) dzielą się na trzy różne chemiczne grupy, oznaczone A, B i C (patrz Rys. 1.1). Typ A zapewnia osiową ligację par $Mn^{4+} - Mn^{3+}$, typ B zapewnia osiową ligację par $Mn^{3+} - Mn^{3+}$, typ C zapewnia równikowy mostek par $Mn^{3+} - Mn^{3+}$ (w tym kontekście pojęcia osiowy i równikowy odnoszą się do dyskopodobnego kształtu molekuly). Klaster $Mn_{12}O_{12}$ otoczony jest powłoką z ligandów kwasu octowego, która tworzy „tarczę” z grup organicznych i zapobiega bliskiemu kontaktowi rdzenia magnetycznego z sąsiednimi molekułami oraz zabezpiecza przed wpływem środowiska.

Jak już wspomniano, bistabilność magnetyczna molekuly Mn_{12} -ac wynika wyłącznie z wewnątrz molekularnych oddziaływań magnetycznych (ang. *intramolecular interactions*). Oddziaływanie jonów w tym związku ma charakter nadwymienny (ang. *superexchange interaction*) tworzony poprzez mostki tlenowe. W wyniku takiego sprzężenia powstaje duży spin stanu podstawowego równy $S = 10$, jaki można opisać następująco: cztery jony $Mn^{4+}(3d^3)$ o spinie $S = 3/2$ są sprzężone ferromagnetycznie dając całkowity spin $S = 6$, pozostałe osiem jonów $Mn^{3+}(3d^4)$ o $S = 2$ są również sprzężone ferromagnetycznie ze sobą dając całkowity spin $S = 16$. Ostatecznie, jony Mn^{3+} są antyferromagnetycznie sprzężone z wewnętrznym kubanem jonów Mn^{3+} , dając całkowity spin równy $S = 16 - 6 = 10$ [9, 10, 11] (Rys. 1.2a).

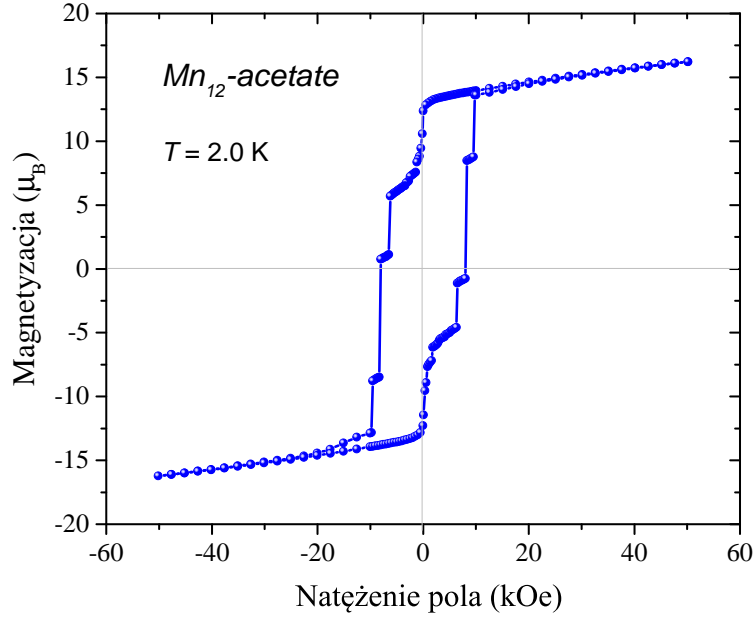
Ważną rzeczą determinującą własności magnetyczne tego związku jest to, że osiem jonów Mn^{3+} wykazuje tzw. zniekształcenie Jahn-Tellera (JT) spowodowane tetragonalnym wydłużeniem [12]. Wydłużone wiązania $Mn - O$ obejmują wyłącznie octan osiowy



Rys. 1.2. Struktura Mn_{12} -ac pokazująca orientacje spinów atomów Mn (a) oraz pozycje wydłużonych osi $Mn(III)$ Jahn-Tellera, zaznaczone jako pogrubione czarne wiązania (b)

(A, B) i ligandy wody, w taki sposób że osie JT są zasadniczo współliniowe z unikalną osią molekularną S_4 (Rys. 1.2b). Wydłużona oś jonów $Mn2$ tworzy kąt 11° z osią tetragonalną, a $Mn3$ — kąt 37° . Takie specyficzne ułożenie osi JT ma istotne konsekwencje dla właściwości magnetycznych: wartość tych kątów determinuje wysokość bariery dla reorientacji namagnesowania. Jony Mn^{3+} w takim przypadku powodują powstanie w układzie anizotropii łatwej osi (ang. *easy-axis anisotropy*). Ponieważ osiem osi JT tych jonów mogą być uznane za współliniowe, lokalne anizotropie sumują się i określają ogromną anizotropię typu Isinga (ang. *Ising-type anisotropy*) w stanie podstawowym. Momenty magnetyczne wtedy zostają zorientowane preferencyjnie wzdłuż osi tetragonalnej i znacznie mniej — prostopadle do niej.

Najbardziej charakterystyczną cechą magnetyków molekularnych jest występowanie histerezy magnetycznej w niskiej temperaturze [10]. Jednak w przeciwieństwie do klasycznych magnetyków z uporządkowaniem dalekiego zasięgu, histereza magnetyczna wynika tutaj z właściwości każdej pojedynczej molekuly. Takie zachowanie jest potwierdzone pomiarami rozcieńczonych próbek jakie eliminują wpływ jakiegokolwiek potencjalnego sprzężenia między molekułami dzięki ekranowaniu magnetycznemu dostarczanemu przez organiczne ligandy otaczające rdzeń klastra [7, 13]. Tak więc pojawiająca się pętla histerezy przypomina zachowanie magnetyczne materiałów ferromagnetycznych, ale podstawy fizyczne są zupełnie inne. Co ważniejsze, w kształcie pętli histerezy magnetycznej (Rys. 1.3) obserwowane są ostre schodki, które są oznaką występowania tzw. zjawiska kwantowego tunelowania magnetyzacji (ang. *quantum tunneling of magnetization*, QTM) [14, 15]. Aby zrozumieć naturę zjawiska QTM, przyjrzyjmy się najpierw struktu-



Rys. 1.3. Histereza magnetyczna molekuly $Mn_{12}-ac$

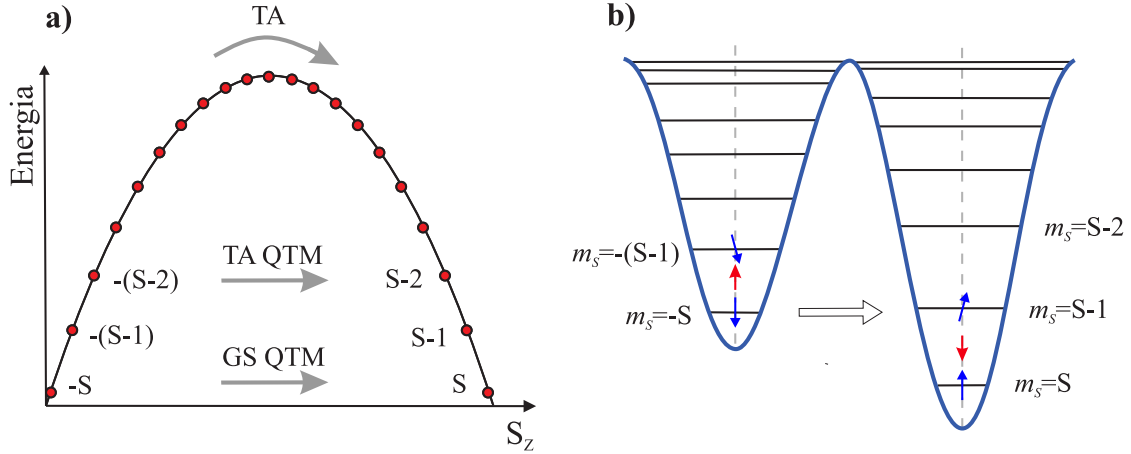
rze energetycznej magnetyka molekularnego ze spinem stanu podstawowego $S = 10$. W przybliżeniu, taki układ spinowy można opisać następującym hamiltonianem [5]:

$$H = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) + BS_z^4 + g\mu_B S_z B_z, \quad (1.1)$$

gdzie S_x , S_y , S_z są operatorami spinowymi (oś z jest łatwą osią namagnesowania, oś x nazywana jest osią trudną (ang. *hard axis*), a oś y jest osią pośrednią (ang. *intermediate axis*), D jest parametrem osiowego rozszczepienia w polu zerowym (ang. *zero-field splitting*, ZFS), E jest członem anizotropii rombowej drugiego rzędu, B jest członem anizotropii podłużnej czwartego rzędu, a ostatnim jest człon energii Zeemana. Duża anizotropia magnetyczna układu powoduje osiowe rozszczepienie w polu zerowym (ZFS), które prowadzi do rozszczepienia stanu $S = 10$ na $2S+1 = 21$ poziomów energetycznych (ZFS usuwa degenerację multipletu S), z których każdy charakteryzuje się liczbą kwantową projekcji spinowej, m_s , gdzie $-S \leq m_s \leq S$. Z przybliżeniem, biorąc pod uwagę tylko pierwszy człon hamiltonianu (1.1) poziomy energii mogą być podane jako:

$$E(m_s) = Dm_s^2, \quad (1.2)$$

gdzie dla $Mn_{12}-ac$ parametr osiowego rozszczepienia w polu zerowym $D \sim -0.66$ K [16, 17]. Znak D jest bardzo istotny, ponieważ określa rodzaj anizotropii magnetycznej związanej z multipletem S . Ujemny znak D oznacza obecność anizotropii łatwej osi, co prowadzi do powstania bariery energetycznej między orientacją momentu magnetycznego pojedynczej molekuly $Mn_{12}-ac$ w kierunkach „spin-up” ($m_s = -10$) i „spin-down” ($m_s = 10$). Struktura poziomów energii wynikająca z równania (1.2) może być przedsta-



Rys. 1.4. Poziomy energii magnetyka molekularnego $Mn_{12}-ac$ względem S_z (a) i kąta θ (b). Pokonanie bariery energetycznej może nastąpić poprzez aktywację termiczną (ang. *thermally-assisted*, TA) lub poprzez tunelowanie kwantowe w stanie podstawowym (ang. *ground state*, GS QTM) lub w stanie wspomaganym termicznie (ang. *thermally assisted*, TA QTM)

wiona jako zależność od funkcji S_z (Rys. 1.4a), lub być opisana za pomocą tzw. „double-well” diagramu jako funkcja kąta półklasycznego θ ($S_z = S \cos(\theta)$, na odciętej $S \gg 1$) (Rys. 1.4b). W polu zerowym obie studnie potencjału (stany $m_S = -10$ i $m_S = +10$) są jednakowo wypełnione bez wypadkowej magnetyzacji. W przypadku gdy temperatura będzie dostatecznie niska i zastosowane zostanie pole H_z , stan $m_S = -10$ będzie jedynym wypełnionym, a namagnesowanie osiągnie wartość nasycenia. Po usunięciu pola system musi wrócić do równowagi termicznej (połowa cząsteczek musi pokonać barierę, aby osiągnąć stan podstawowy). W wyniku tego obserwuje się relaksację magnetyzacji.

Taki proces relaksacji przypisuje się sprzężeniu układu spinowego z drganiami sieci krystalicznej, co pozwala na przejście od stanów $|S\rangle$ do $|S\pm 1\rangle$. W wyniku tego, odwrócenie magnesowania jest termicznie aktywowane i stanowi schodkowy proces prowadzony przez oddziaływania spin-fonon. Czas relaksacji zatem można opisać przez prawo Arrheniusa, gdzie efektywną barierą energetyczną jest różnica energii między stanami $m_S = S$ a stanem z najwyższą energią:

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{U_{eff}}{k_B T}}, \quad (1.3)$$

gdzie współczynnik wynosi $\tau_0 \sim 10^{-7}$ s, a efektywna bariera energetyczna osiąga wartość $U_{eff}/k_B \sim 60$ K dla $Mn_{12}-ac$ [10]. Powoduje to „zamrożenia” momentu magnetycznego (spinu) poniżej tzw. temperatury blokowania, która wynosi $T_B \sim 3.1$ K dla $Mn_{12}-ac$ [14]. Wynika z tego również, że im niższa temperatura, tym wolniejszy proces relaksacji, a poniżej pewnego punktu (~ 2 K dla $Mn_{12}-ac$) osiąga nawet 50 lat i słabo zależy od temperatury [18]. Należy zwrócić uwagę, że poniżej temperatury T_B , układ nie będzie miał

czasu na osiągnięcie stanu równowagi w czasie pomiaru i w wyniku tego podczas pomiarów magnetostacyjnych $M(H)$ będzie obserwowane pojawienie się koercji i magnetyzacji remanencji.

Jednak to, co czyni magnetyki molekularne wyjątkowymi układami magnetycznymi, to współistnienie klasycznych i kwantowych mechanizmów odwracania spinu. Oprócz opisanego powyżej procesu aktywowanego termicznie, odwrócenie spinu w magnetykach molekularnych może również nastąpić poprzez kwantowe tunelowanie magnetyzacji (patrz Rys. 1.4a). W momencie gdy dwa stany leżące po przeciwnych stronach bariery mają tę samą energię i są zmieszane kwantowo-mechanicznie (ang. *quantum-mechanically admixed*), bezpośrednie przejście „pod barierą” jest możliwe. W wyniku tego obserwowane są schodki na pętli histerezy (patrz Rys. 1.3). Z fizycznego punktu widzenia można pomyśleć o pewnym zniekształceniu, które usuwa symetrię osiową. Sytuacja ta odpowiada powstaniu anizotropii w płaszczyźnie xy lub, jak to się często nazywa, anizotropii poprzecznej (ang. *transverse anisotropy*), którą w przypadku hamiltonianu (1.1) odpowiada członu $E(S_x^2 - S_y^2)$. Natura tunelowania magnetyzacji w magnetykach molekularnych jest nadal kwestią aktywnych badań, jednak uważa się, że oddziaływanie poprzeczne, może być zapewnione przez składowe o niskiej symetrii pola krystalicznego lub przez pole magnetyczne dostarczane przez jądra atomów lub przez sąsiednie molekuly [4]. Należy zauważyć, że tunelowanie kwantowe może zachodzić nie tylko pomiędzy najniższymi stanami (GS QTM), ale także pomiędzy parami zdegenerowanych stanów wzbudzonych (TA QTM) [19]. Relaksacja zachodzi wtedy „najkrótszą drogą” — w zasadzie molekula może nie potrzebować przekraczania maksimum bariery nawet w stosunkowo wysokich temperaturach, ale może tunelować z niższego poziomu [20].

Podsumowując, można wyszczególnić cechy, którym magnetyki molekularne zawdzięczają swą atrakcyjność. Są to:

- reprezentują podejście typu „bottom-up” do materiałów magnetycznych w nanoskali;
- w niskich temperaturach wykazują histerezę magnetyczną i powolną relaksację namagnesowania czysto molekularnego pochodzenia;
- posiadają wysoki spin stanu podstawowego;
- mają dużą anizotropię magnetyczną;
- pokazują efekty kwantowego tunelowania magnetyzacji.

1.2 Aktualny stan badań magnetyków molekularnych i ich zastosowania

Związki koordynacyjne zaliczane do klasy magnetyków molekularnych mogą wykazywać ogromną różnorodność pod względem swojej struktury. Po odkryciu $Mn_{12} - ac$

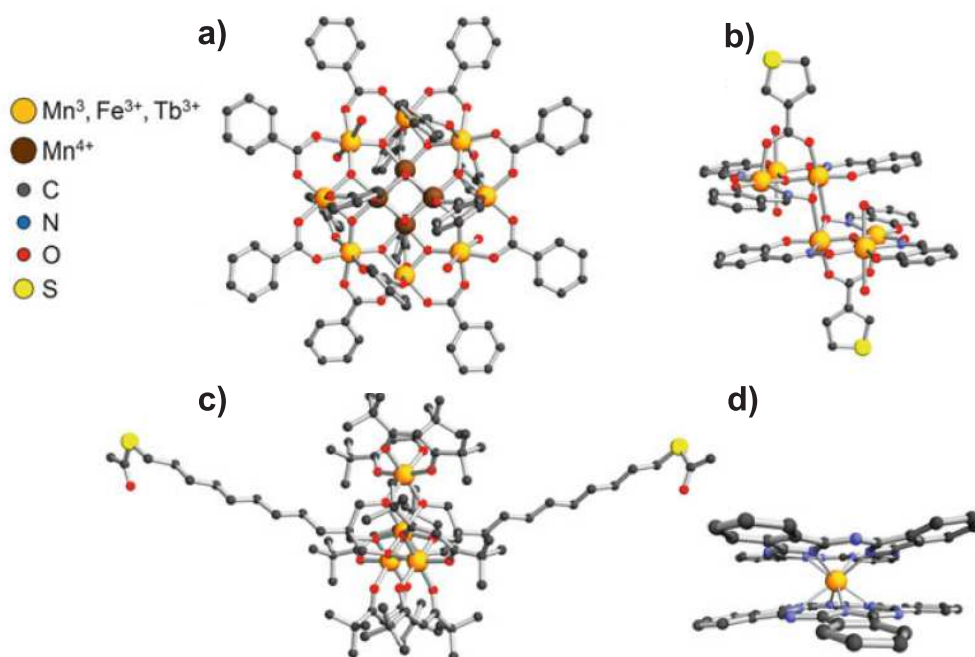
zsyntetyzowanych zostało wiele nowych pochodnych tej molekuly oraz innych rodzin magnetyków molekularnych. Wykorzystując w syntezie różne jony metali oraz organiczne lub nieorganiczne ligandy mostkujące, możliwe jest tworzenie związków jednordzeniowych jak również i klastrów wielordzeniowych. Jednak, w przeciwieństwie do predykcyjnych zasad syntezy w chemii organicznej, otrzymanie magnetyków molekularnych o dużym spinie stanu podstawowego jest bardzo trudnym zadaniem [21]. Zarówno charakter i siła oddziaływań magnetycznych w takich układach zależy od rodzaju zastosowanych jonów metalu, ich wzajemnego ułożenia, ligandów mostkujących oraz modyfikacji ich geometrii [22].

Do projektowania i syntezy nowych materiałów nanomagnetycznych opartych na klastrach molekularnych o dużym spinie stanu podstawowego, oprócz wysokospinowych jonów manganu (II) i manganu (III) są również często używane jony żelaza (III) (o $S = 5/2$). Z tego punktu widzenia, drugą po Mn_{12} molekułą, która była intensywnie badana pod kątem magnetyzmu molekularnego była $[Fe_8O_2(OH)_{12}(tacn)_6]Br_8(H_2O)_9$ ($tacn = 1,4,7$ – triazacyklononan) lub po prostu Fe_8 [23]. Kompleks Fe_8 również ma stan podstawowy $S = 10$, ale posiada niższą (trójskośną) symetrię. Chociaż z tego powodu Fe_8 lepiej nadaje się do badania wpływu efektów kwantowych na dynamikę namagnesowania, to trudno jest chemicznie modyfikować jego strukturę, przez słabą stabilność w roztworze [24, 25]. Innymi dobrze zbadanymi magnetykami molekularnymi na bazie żelaza (III) były czterordzeniowe klastry o wzorze $Fe_4(OCH_3)_6(dpm)_6$ (gdzie $Hdpm$ – *dipivaloylmetan*) [26]. Kompleks Fe_4 ma stan podstawowy o $S = 5$ (U_{eff}/k_B około 16 K) i wykazuje cechy magnetyzmu molekularnego poniżej 1 K. Inną często badaną klasą, wykazującą zachowanie SMM w stosunkowo wysokiej temperaturze, są struktury o wzorze $[Mn_4(\mu_3 - O)_3(\mu_3 - X)]^{6+}$, gdzie X jest jodem mono-ujemnym, takim jak F^- , Cl^- , Br^- , N_3^- itd. [27]. Klastry tego typu charakteryzują się dobrze izolowanym spinem stanu podstawowego $S = 9/2$ i nie posiadają tunelowania w polu zerowym [28, 29], co ma kluczowe znaczenie dla zastosowań praktycznych. Jednak bardziej istotnym celem zastosowań magnetyków molekularnych pozostaje osiągnięcie wyższych barier energetycznych i przez pewien czas żaden z nowo odkrytych kompleksów nie przekroczył bariery energetycznej uzyskanej w $Mn_{12}-ac$ ($U_{eff}/k_B = 61$ K). Dopiero w 2006 r. wyższą wartość bariery anizotropii, $U_{eff}/k_B = 74.4$ K, odkryto dla innego kompleksu dodekamanganu, $[Mn_{12}O_{12}(O_2CCH_2Br)_{16}(H_2O)_4]$ [30]. Wkrótce po tym odkryciu okazało się, że kompleks o wzorze $[Mn_6O_2(Et-sao)_6(dmbz)_2(EtOH)_6]$ (Mn_6 – *dimethylbenzoate* lub $Mn_6 - dmbz$) wykazuje nawet większą wartość bariery ($U_{eff}/k_B = 86.4$ K) z temperaturą blokowania ~ 4.5 K [31].

Główną strategią na tej drodze było również zwiększenie całkowitego spinu molekuly, ponieważ bariera energetyczna zależy od S^2 (dla magnetyków molekularnych z całkowitym

S w stanie podstawowym) [32]. Na przykład, wspomniany powyżej związek (Mn_6-dmbz) wykazuje ujemną wartość D podobną do Mn_{12} , ale ma nieco większy spin stanu podstawowego ($S = 12$) [31, 33]. Kompleks Mn_{19} , $[Mn_7^{II}Mn_{12}^{III}O_8(N_3)_8(Hbhmmp)_{12}(MeCN)_6]Cl_2$ [$H2bhmmp = 2.6-bis(hydroxymethyl)-4-methylphenol$], ma spin stanu podstawowego $S = 83/2$, ale niską temperaturę blokowania 0.5 K, co wynika z jego niskiej anizotropii magnetycznej [34]. Dużą uwagę zwrócono również na modulację anizotropii magnetycznej w magnetykach molekularnych na bazie lantanowców (ang. *lanthanide-based SMMs*) [35], pośród których $[Tb_2(\mu - N_2^{3-})]$, zajmuje szczególne miejsce ponieważ ma on wartość $U_{eff}/k_B = 326$ K, z histerezą magnetyczną obserwowaną przy 14 K [36]. Najnowsze badania wskazują na możliwość syntezy nowych magnetyków molekularnych na bazie lantanowców o jeszcze bardziej znakomitych właściwościach, takich jak $U_{eff}/k_B > 1000$ K [37]. Takie związki są siedmiokoordynacyjne z pięciokątnymi dwupiramidalnymi geometriami koordynacyjnymi z silnymi osiowymi polami krystalicznymi [38, 39] lub są $[DyCp_2^R]^+$ kationami (gdzie Cp^R jest podstawionym ligandem cyklopentadienyłowym), gdzie silne osiowe pole krystaliczne zapewnia ligandy cyklopentadienyłowe [40, 41, 42]. Na ten czas nie ma przykładów innych geometrii koordynacyjnych które mogłyby pozwalać na tak wysokie U_{eff} . Inną wspólną cechą większości tych magnetyków molekularnych jest to, że są one wrażliwe na powietrze i wilgoć i wymagają wysokich umiejętności syntetycznych do przygotowania i obsługi. Najnowsze badania pokazują możliwość wytworzenia oktanuklearnego kompleksu manganu, $[Mn_8^{III}(\mu_4 - O)_4(L)_4(OMe)_4(OAc)_4(OCH_2CH_2NH_3)_4]$ [$H_2L = 3 - (dimetoksymetyl) - 2 - kwas hydroksybenzoesowy$], z rozszerzonym rdzeniem w postaci kubanu wykazującego zachowanie SMM ze spinem stanu podstawowego $S = 16$ [43]. Struktury molekularne niektórych magnetyków molekularnych przedstawiono na Rys. 1.5.

Takie unikalne właściwości magnetyków molekularnych, jak długi czas relaksacji magnetyzacji w niskiej temperaturze i duże bariery anizotropii, prowadzą do dużego zainteresowania możliwością manipulowania i wykorzystania pojedynczych atomów i molekuł do realizacji nanourządzeń [5]. Możliwość dostosowania ich funkcjonalności w skali molekularnej sprawia, że nanomagnes molekularne są interesujące do zastosowań w technologiach informacyjnych, gdzie walka o ekstremalną miniaturyzację jest szczególnie istotną. Z tego punktu widzenia, magnetyki molekularne, łącząc zalety skali molekularnej z właściwościami objętościowych materiałów magnetycznych, wyglądają atrakcyjnie jako narzędzia do przechowywania informacji o dużej gęstości. Ze względu na duże pole koercji, namagnesowanie magnetyka molekularnego przy zerowym polu może być dodatnie lub ujemne, w zależności od historii próbki. Dlatego w zasadzie możliwe jest przechowywanie informacji w jednej bistabilnej molekule i uzyskanie pamięci magnetycznej o niezwykle dużej gęstości [45]. Jeszcze większym wyzwaniem jest kontrola i wykorzystywanie właściwo-



Rys. 1.5. Struktura niektórych magnetyków molekularnych: $Mn_{12}-bz$ (a), Mn_6-th (b), Fe_4C_9 (c) i $TbPc_2$ (d) [44]. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości

ści kwantowych w molekularnych klastrach spinowych, które mogą pozwolić na kodowanie informacji kwantowych za pomocą molekuł i, ze względu na ich długie czasy koherencji [46], wykorzystywać magnetyki molekularne do obliczeń kwantowych [47, 48]. Ponadto ich molekularna natura prowadzi do atrakcyjnych efektów kwantowych zarówno w statycznych i dynamicznych właściwości magnetycznych. Bogata fizyka stojąca za zachowaniem magnetycznym daje interesujące efekty, takie jak ujemne przewodnictwo różnicowe (ang. *negative differential conductance*) i całkowite tłumienie prądu (ang. *complete current suppression*) [49, 50], które można zastosować w elektronice. Kolejną zaletą jest to, że słabe sprzężenie spin-orbita i interakcje nadsztywne w molekułach organicznych mogą zachować spójność spinową (ang. *spin-coherence*) w czasie i odległości znacznie dłużej niż w przypadku konwencjonalnych metali lub półprzewodników. Wreszcie, specyficzne funkcje takie jak zmiana własności magnetycznych za pomocą światła odpowiedniej częstotliwości czy pola elektrycznego mogą również być stosowane w molekułach [6]. Bistabilność magnetyczna lub możliwość przełączania przez bodźce zewnętrzne pozwalają imitować w skali molekularnej podstawowe operacje powszechnie stosowane w komputerach. Co więcej, włączenie molekuł magnetycznych w odpowiednie obwody elektroniczne pozwala na wytwarzanie nowatorskich urządzeń spintronicznych [51, 52, 53].

1.3 Depozycja magnetyków molekularnych na powierzchniach

Nawet przy tak wysokim potencjale zastosowań, realizacja nanourządzeń opartych na magnetykach molekularnych wymaga możliwości manipulowania pojedynczymi atomami i molekułami oraz ich wykorzystania jako jednostek oddzielnych (a nie w postaci objętościowej). Pierwszy krok w tym kierunku wymaga osadzenia i separacji obiektów magnetycznych na powierzchniach w taki sposób, aby można było badać ich indywidualne zachowanie za pomocą sondy lokalnej [54]. Realizacja tego zadania napotkała już wiele trudności i wymagała wielkich wysiłków, głównie ze względu na wymaganą wysoką stabilność kompleksów molekuł wielordzeniowych. Ponadto właściwości oddzielnych molekuł mogą znacznie różnić się od ich właściwości w strukturze objętościowej. Efekty środowiskowe są również ważne w magnetykach molekularnych i mogą prowadzić do stopniowego zaniku histerezy, gdy steryczny lub elektroniczny wpływ podłoża, np. przewodzących powierzchni, staje się znaczny [55, 56].

Dlatego główne zadania na drodze badania poszczególnych magnetyków molekularnych i ich możliwych zastosowań to:

- znalezienie odpowiedniego materiału podłoża do organizacji magnetyków molekularnych na jego powierzchni, który pozwoli na scharakteryzowanie właściwości poszczególnych molekuł;
- opracowanie wydajnej procedury chemicznej pozwalającej na osadzanie i separację molekuł magnetycznych z zachowaniem ich struktury i właściwości.

W pierwszych badaniach poświęconych osadzaniu magnetyków molekularnych na powierzchni jako podłoże stosowano powierzchnie złota [57, 58]. Główną zaletą złota jest to, że filmy i kryształy złota po odpowiedniej obróbce mogą wykazywać czyste i atomowo płaskie powierzchnie $Au(111)$ o szerokości około stu nanometrów. Ponadto złote powierzchnie wykazują dobrze znaną reaktywność w stosunku do grup funkcyjnych zawierających „miękkie” atomy donorowe (tiołany, fosfiny itp.). Różne kompleksy magnetyków molekularnych z grup Mn_{12} i Fe_4 były zaprojektowane specjalnie do bezpośredniego osadzania na złocie [45, 57, 59, 60, 61, 62]. Wszystkie te pochodne zawierały grupy tioacetylowe, tiometylowe lub tiofenowe, ponieważ wolne tiole natychmiast reagują z metalowymi rdzeniami. Jednak pomimo udanych prób osadzania takich magnetycznych molekuł na powierzchni i użycia czułych technik pomiarowych, fakt, że one zachowują molekularną histerezę magnetyczną po „podłączeniu” do powierzchni, nie zawsze był oczywisty. Wczesniejsze badania wykazały, że kompleksy Mn_{12} osadzone na złocie ulegają systematycznej redukcji, przy jednoczesnym zanikaniu histerezy magnetycznej [56]. Co więcej, nawet wykorzystanie warstw z Mn_{12} na powierzchni nie wykazuje histerezy, prawdopodobnie z

powodu odkształceń strukturalnych [63]. Ze względu na silną anizotropię magnetyków molekularnych, kontrola orientacji molekuly przy osadzaniu na powierzchni jest również kluczowa dla uzyskania dobrze zdefiniowanej odpowiedzi magnetycznej, szczególnie w przypadku kompleksów Mn_{12} [64, 65]. Aby przezwyciężyć takie trudności, podjęto próby selekcji i chemicznej modyfikacji innych molekuł magnetycznych, które były by bardziej stabilne po osadzeniu. Śmigło-podobna struktura molekularna układów Fe_4 daje możliwość modyfikacji ich struktury za pomocą trójnożnych ligandów (ang. *tripodal ligands*), pozwalając na przetwarzanie przez odparowanie termiczne [66]. Stosunkowo niedawno wykazano możliwość zachowania histerezy magnetycznej przy zakotwiczeniu na powierzchni złota magnetyka molekularnego Fe_4 stosując grupy tiolanowe [45, 61].

Opisane powyżej podejścia można rozszerzyć na bardziej technologicznie stosowne substraty, a także inne kompleksy magnetyków molekularnych. Na przykład, układy oparte na lantanowcach [67] były przedmiotem wielu badań w dziedzinie nauki o powierzchni i spintroniki molekularnej [68]. W ostatnich badaniach wykazano zachowanie właściwości magnetycznych po chemicznym szczepieniu na powierzchni jednego z najbardziej obiecujących i szeroko przebadanych magnetyków molekularnych na bazie Ln , neutralnego kompleksu $TbPc_2$, (patrz Rys.1.5d). Pokazano, że taki związek może być z powodzeniem zakotwiczony na nanorurkach węglowych [69], złocie [70], tlenku magnezu [71], powierzchni ferromagnetycznej Ni [72] i grafenie [73]. Osadzanie molekuł $TbPc_2$ na powierzchni $Si(100)$ poprzez reakcję hydrosililowania pokazuje zachowanie magnetyzmu molekularnego ze zwiększoną histerezą magnetyczną [74]. Wśród innych magnetyków molekularnych opisano także osadzanie Cr_7Ni na złocie i wysoko zorientowanym graficie pirolitycznym [75, 76]. Niedawno pokazano możliwość sprzężenia magnetycznego z powierzchnią $Fe_3O_4(111)$ w anizotropowych magnetykach molekularnych na bazie Co^{II} i Ni^{II} [77]. Opisane powyżej badania pokazują, że chociaż własności magnetyczne molekuł na powierzchni w dużej mierze odpowiadają ich właściwościom w postaci objętościowej, jednak podobne badania bardzo często wymagają zaawansowanych, najnowocześniejszych metod charakteryzacji elektronicznej i magnetycznej (XAS, XMCD, XNLD) oraz bardzo niskie temperatury (poniżej 1 K) do obserwacji bistabilności magnetycznej.

Jak wykazano powyżej, osadzanie magnetyków molekularnych na powierzchniach stanowi zupełnie nowe wyzwanie, które w większości przypadków wymaga zastosowania niekonwencjonalnych strategii chemicznych i nowoczesnych technik badawczych. Należy wziąć pod uwagę również wiele nowych wynikających efektów, takich jak zmniejszenie oddziaływań międzymolekularnych i efektów gęstego upakowania, a także możliwe zniekształcenie pola krystalicznego wokół centrów metali, co prowadzi do różnych modyfikacji właściwości magnetycznych, aż do ich całkowitego wygaszenia.

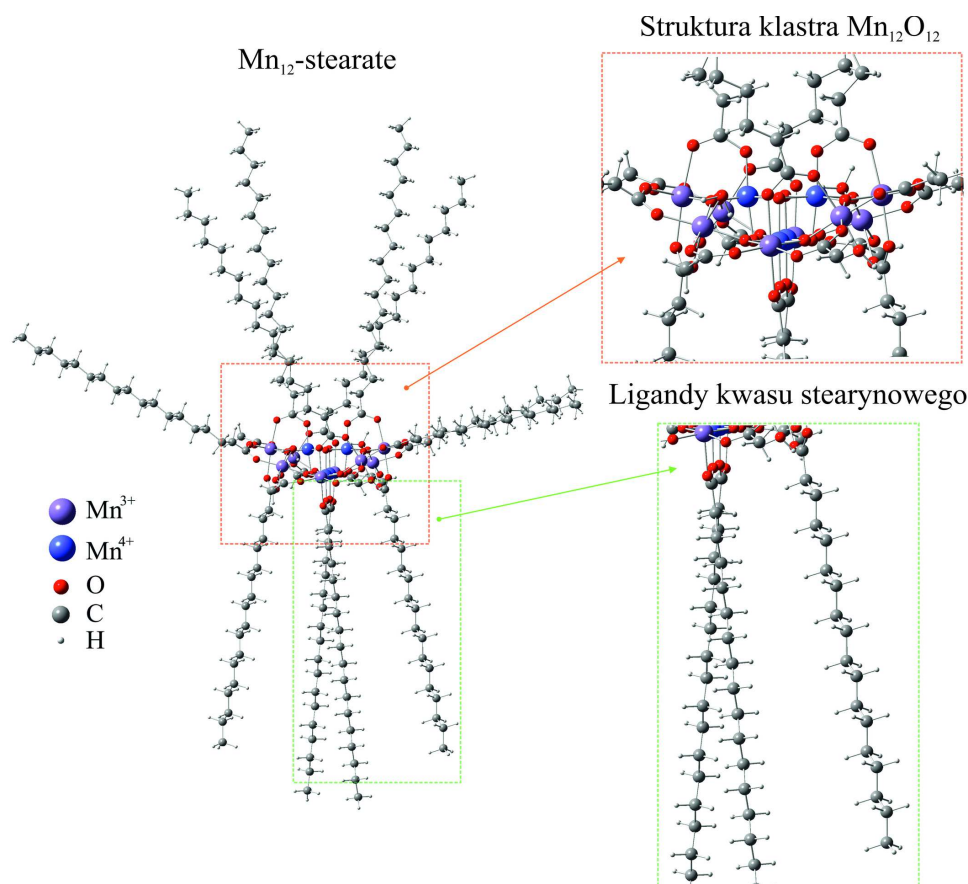
Mając to na uwadze, w ramach niniejszych badań należało zsyntetyzować odpowiedni

substrat, zdolny do zakotwiczenia i separacji molekuł magnetycznych oraz opracować nową, łatwą i wydajną strategię chemiczną osadzania magnetyków molekularnych na takiej powierzchni. Jako materiał do osadzania wybrano największą i najczęściej badaną kategorię magnetyków molekularnych — molekuły magnetyczne na bazie jonów manganu. Taka klasa molekuł z prototypem $Mn_{12}-ac$ pełni jedną z centralnych ról w dziedzinie magnetyzmu molekularnego, posiadając takie zalety jak: względna łatwość wytwarzania analogów karboksylanowych prototypu Mn_{12} , a także jego innych wersji zredukowanych; duży spin centrów manganu na ich różnych stopniach utlenienia i ujemna anizotropia magnetyczna sześciokoordynacyjnych jonów $Mn(III)$ z wydłużeniem Jahna-Tellera; stabilność kompleksów Mn w warunkach aerobowych i dostępność wielu soli/kompleksów manganu, które można zastosować jako materiały wyjściowe.

Jednym z najważniejszych wyzwań związanych z osadzaniem magnetyków $Mn_{12}-ac$ na powierzchni jest to, że taka struktura jest praktycznie nierozpuszczalna w żadnym rozpuszczalniku za wyjątkiem acetonitrylu, ale w tym rozpuszczalniku Mn_{12} jest niestabilny i może ulec degradacji w krótkim czasie. Taka chemiczna i magnetyczna „kruchosc” sprawia, że oddzielenie poszczególnych molekuł tego związku jest trudnym zadaniem, nawet przy użyciu zaawansowanych metod. Zakotwiczenie takich molekuł na powierzchni może jednak być realizowane przez modyfikacje ich zewnętrznych powłok organicznych. Na szczęście klaster $Mn_{12}-ac$ łatwo ulega reakcjom wymiany ligandów przy stosowaniu odpowiednich karboksylanów lub innych ligandów dwukleszczowych (czyli wiążących się z jonom centralnym przez dwa atomy donorowe). Całkowite zastąpienie grup AcO było szeroko wykorzystywane w celu uzyskania nowych pochodnych homokarboksylanów, takich jak $[Mn_{12}O_{12}(O_2CPh)_{16}(H_2O)_4]$ (Mn_{12} -benzoesan) [78] — drugi magnetyk molekularny z rodziny Mn_{12} , odkryty po $Mn_{12}-ac$. Do tej pory zostało zsyntezowano ponad 60 analogów prototypu $Mn_{12}-ac$ [79].

W związku z tym, w celu zachowania właściwości wyjściowego związku i uczynienia go bardziej stabilnym pod względem osadzania się na powierzchni, należy wykonać opisaną powyżej procedurę substytucji ligandów (ang. *ligand substitution*), polegającą na zmianie ligandów kwasu octowego w $Mn_{12}-ac$. W tym celu część wewnętrzną $Mn_{12}O_{12}$ w tym związku można pokryć kwasem stearynowym ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$) zawierającym hydrofobowe łańcuchy alkilowe. Otrzymany magnetyk molekularny, zwany Mn_{12} -stearate (lub Mn_{12} -st), ma wyższą stabilność ze względu na zewnętrzne, masywne ligandy, wyższą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych i odporność na redukcję katalizowaną wodą [80]. Co więcej, pokrycie klastra Mn_{12} długimi łańcuchami karboksylanowymi skutkuje zachowaniem właściwości magnetycznych, które są charakterystyczne dla wyjściowego układu $Mn_{12}-ac$ [81, 82].

Odpowiednio do danych literaturowych, kompleks $Mn_{12}-st$ ma następujący wzór



Rys. 1.6. Struktura molekularna $Mn_{12}-st$ z powiększonymi obrazami klastra $Mn_{12}O_{12}$ i ligandów stearynowych

strukturalny: $[Mn_{12}O_{12}(CH_3(CH_2)_{16}CO_2)_{11}(CH_3CO_2)_5] \cdot 2CH_3COOH \cdot 4H_2O$ [80], a jego struktura została przedstawiona na Rys. 1.6. Jak widać, taka magnetyczna molekula ma taką samą strukturę rdzenia (części wewnętrznej) jak w kompleksie $Mn_{12}-ac$, podczas gdy zewnętrzne ligandy zostały wymienione na kwas stearynowy. Takie magnetyki molekularne zostaną wykorzystane w niniejszych badaniach jako jeden ze składników nanomateriału kompozytowego. Istotną kwestią pozostaje jednak znalezienie odpowiedniego materiału substratu do zakotwiczenia molekuł $Mn_{12}-st$, który da możliwość zachowania własności magnetycznych w molekułach po osadzeniu oraz pozwoli na łatwe badanie otrzymanego nanokompozytu. To prowadzi nas do następnego rozdziału pracy, który będzie poświęcony nanostrukturalnym formom krzemionki jako substratu dla molekuł magnetycznych.

Rozdział 2

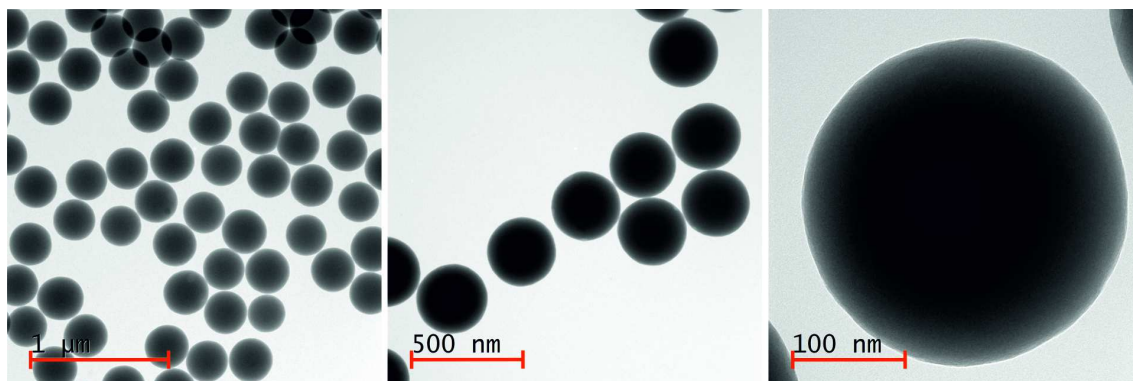
Nanostruktury krzemionkowe

Krzemionka lub dwutlenek krzemu, SiO_2 , wydaje się być idealnym substratem do depozycji magnetyków molekularnych ze względu na swoje własności diamagnetyczne i doskonale właściwości mechaniczne. Większość z tych cech wynika z tetra-połączonych wiązań kowalencyjnych. Elastyczność geometryczna tetrahedrycznych bloków budulcowych w krzemionkach umożliwia stosunkowo łatwą syntezę, podczas gdy kompozycja struktury jest chemicznie całkiem stabilna. Jednak zwykła forma krzemionki nie pasuje do stosowania jako materiał substratu. Dzieje się tak głównie ze względu na duże rozmiary pojedynczych ziaren, które zapewniają małą powierzchnię właściwą [83]. W swojej pierwotnej postaci, nawet z jednostkami kotwiczącymi, krzemionka nie może unieruchomić znacznej liczby molekuł lub atomów. Jednak nowe właściwości fizyczne i zastosowania otwierają się dla nanostrukturalnych form dwutlenku krzemu o pożądanej wielkości, morfologii i składzie chemicznym. Podstawowa morfologia takich struktur jest prawie bezpośrednio związana z ich zastosowaniem jako nanoskalowych materiałów nośnikowych z łatwym potencjałem funkcjonalizacji powierzchni.

2.1 Główne rodzaje krzemionki nanostrukturalnej

2.1.1 Sferyczne nanocząstki krzemionkowe

Zwykła krzemionka stała się rewolucyjnym materiałem po raz pierwszy w latach sześćdziesiątych, kiedy Werner Stöber przedstawił procedurę wytwarzania nanostrukturalnego SiO_2 [84]. Do dziś ta metoda tzw. chemii mokrej otrzymywania nanocząstek krzemionki o kontrolowanej i jednorodnej wielkości pozostaje najpopularniejszym podejściem syntetycznym. Dzięki tej metodzie możliwe stało się wytwarzanie cząstek krzemionki o średnicach od 30 do 2000 nm w zależności od warunków i proporcji reagentów [84, 85, 86, 87]. Powstałe sferyczne nanocząsteczki krzemionki mają znacznie większą powierzchnię wła-



Rys. 2.1. Obrazy TEM sferycznych nanocząstek krzemionki przygotowane według zoptymalizowanego protokołu Stöbera

ściwą niż zwykła krzemionka o dużej objętości.

Pierwszą próbę uzyskania nanokrzemionki o jednolitym rozkładzie wielkości podjął w 1956 roku Kolbe. Według niego [88], jednorodną sferyczną krzemionkę można otrzymać w reakcji tetraetylu ortokrzemianu (ang. *tetraethyl orthosilicate*, TEOS) w roztworze alkoholu z wodą w obecności określonych zasad. Autor podkreśla znaczenie wysokiej czystości odczynników dla pomyślnego syntezy. Niestety prezentowana reakcja nie była powtarzalna i nie doprowadziła do powstania jednorodnej nanokrzemionki. Był to jednak punkt wyjścia dla Stöbera i jego współpracowników do opracowania skutecznej metody wytwarzania sferycznej nanokrzemionki. W reakcji przedstawionej w oryginalnym artykule [84], jako katalizator sprzyjający tworzeniu się kulistych cząstek zastosowano amoniak. Krzemionka powstała w wyniku hydrolizy alkilokrzemianów, a następnie kondensacji kwasu krzemowego w roztworach alkoholowych. Autorzy wykorzystali ortokrzemian tetrametylu (ang. *tetramethyl orthosilicate*, TMOS) i ortokrzemian tetrapentyli (ang. *tetrapentyl orthosilicate*, TPOS) jako prekursorzy krzemionki oraz różne kombinacje wody i alkoholi (propanol, n-butanol, etanol i metanol). W zależności od składu reagentów otrzymywano różne nanocząstki o różnych rozkładach wielkości. Najszybciej przebiegała reakcja w przypadku użycia metanolu, a najwolniejsza w obecności n-butanolu. Uzyskana wielkość cząstek w porównywalnych warunkach była najmniejsza w metanolu, a największa w n-butanolu. W przypadku stosowania wyższych alkoholi rozkład wielkości cząstek był szerszy niż w przypadku etanolu i metanolu. Jeśli chodzi o prekursorzy krzemionki, reakcja TMOS była szybsza i skutkowała mniejszymi cząstkami krzemionki niż TPOS. Systematyczne badanie wpływu początkowego składu zolu na powstałe nanocząstki można znaleźć w ich oryginalnym artykule [84]. Zoptymalizowany protokół Stöbera prowadzi do wytworzenia jednorodnych nanocząstek krzemionki, jak przedstawiono na Rys. 2.1.

Praca Stöbera została rozszerzona przez Bogusha [89], który zoptymalizował stężenie odczynników, co doprowadziło do powstania monodispersyjnych cząstek krzemionki.

Autorzy zastosowali różne proporcje między etanolem, amoniakiem, wodą i TEOSem. Ponadto przetestowano różne warunki temperaturowe pod kątem właściwości powstałych nanocząstek. Uzyskany rozmiar nanocząstek dostosowano od 50 do 800 nm. Najmniejsze odchylenie standardowe rozmiarów uzyskano dla średniej wielkości większej niż około 300 nm. Dla maksymalnego osiągalnego rozmiaru często uzyskiwano szeroki lub multimodalny rozkład wielkości cząstek. Wpływ temperatury badano w zakresie od 9 do 55°C. Wyniki wykazały, że wielkość cząstek zmniejsza się monotonicznie wraz ze wzrostem temperatury. Co ciekawe, szybkość mieszania nie wpłynęła na uzyskany materiał.

Dla zadanej temperatury 25 °C i zakresów stężeń 0.1–0.5 M TEOS, 0.5–17.0 M H_2O i 0.5–3.0 M NH_3 autorzy ustalili równanie na średnicę otrzymanych cząstek krzemionkowych w następującej postaci (d jest w nanometrach, a stężenia odczynników podano w mol/L):

$$d = A[H_2O] \cdot 2 \exp(-B[H_2O])^2. \quad (2.1)$$

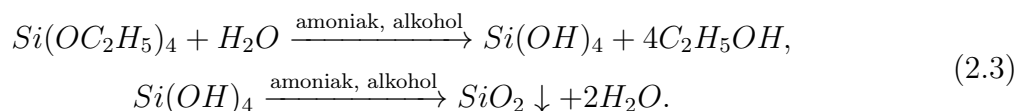
W równaniu (2.1) stałe są:

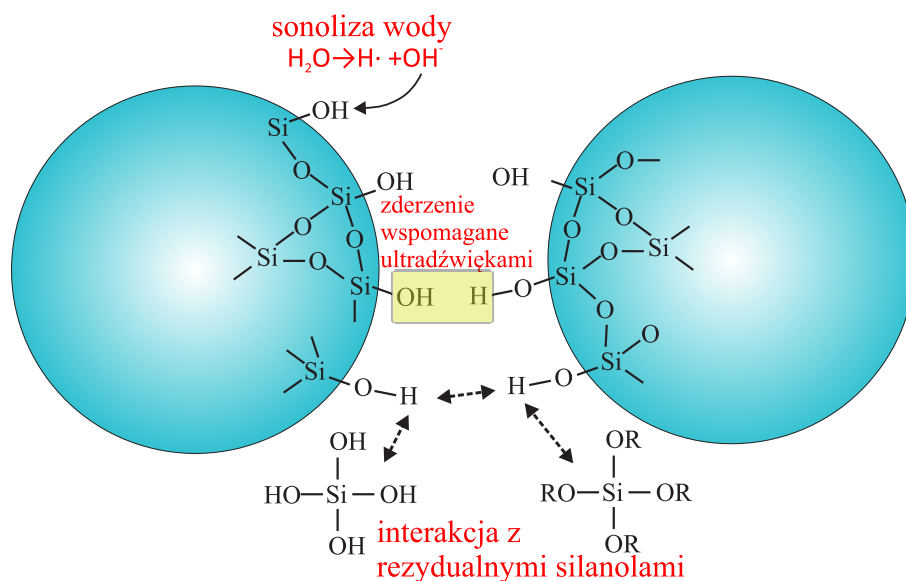
$$\begin{aligned} A &= [TEOS]^{1/2}(82 - 151[NH_3] + 1200[NH_3]^2 - 366[NH_3]^3), \\ B &= 1.05 + 0.523[NH_3] - 0.128[NH_3]^2. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Podjęmowano próby uzyskania większych cząstek krzemionki (> 800 nm) przy jednorodnym rozkładzie ich rozmiarów [90]. Dokonano tego poprzez zapobieganie tworzeniu się wtórnych cząstek podczas wytrącania się zolu. Osiągnięto to dzięki powolnemu dodawaniu reagenta i odpowiedniej szybkości mieszania. Co ciekawe, dodatek większych objętości TEOSu (niż zakładane przez Stöbera) również skutkowało dużymi cząstkami o jednakowej wielkości [87].

Zostało również opisane w literaturze jak wpływa na powstającą krzemionkę sferyczną poziom mieszania ultradźwiękowego [91]. Użycie homogenizatora ultradźwiękowego podczas reakcji wpływa na wielkość cząstek w następujący sposób: cząstki zwiększają się pod wpływem ultradźwięków bardziej niż przy mechanicznym mieszaniu. Ponadto mieszanie ultradźwiękowe wywołuje aglomerację cząstek. Jest to interesujący efekt który został zbadany przez autorów na podstawie zderzeń między kulami wspomaganych ultradźwiękami, jak pokazano na Rys. 2.2.

Ogólnie rzecz biorąc, produkcja monodispersyjnych sferycznych cząstek koloidalnej krzemionki następuje po reakcjach:





Rys. 2.2. Proponowany mechanizm aglomeracji sfer krzemionkowych poprzez zderzenia wspomagane ultradźwiękami

Przedstawione powyżej kroki chemiczne mają jednak charakter ogólny i można je traktować jako uproszczenie. Prawdziwy mechanizm powstawania sferycznych cząstek krzemionkowych jest bardziej złożony. Do dziś nie ma zgody co do mechanizmu powstawania cząstek w roztworze Stöbera. Pierwszą próbę wyjaśnienia tego mechanizmu i opracowania mechanistycznych modeli wzrostu cząstek podjęto w 1988 r. Zaproponowano dwa skrajne modele: dodatek monomeru i model kontrolowanej agregacji.

Model dodawania monomeru został zaproponowany przed modelem kontrolowanej agregacji przez Matsoukasa i współpracowników [92, 93]. Na podstawie wyników eksperymentalnych autorzy sformułowali kilka ważnych wniosków:

- szybkość hydrolizy kontroluje proces wzrostu krzemionki nawet przy wysokich stężeniach wody do ortokrzemianów;
- szybkości reakcji są większe w metanolu niż w etanolu;
- cząsteczki rosną większe w etanolu niż w metanolu w tych samych warunkach;
- amoniak zwiększa szybkość reakcji i sprzyja tworzeniu się większych cząstek;
- niskie stężenie wody sprzyja tworzeniu się większych cząstek, ale nadmiar wody ma odwrotny skutek.

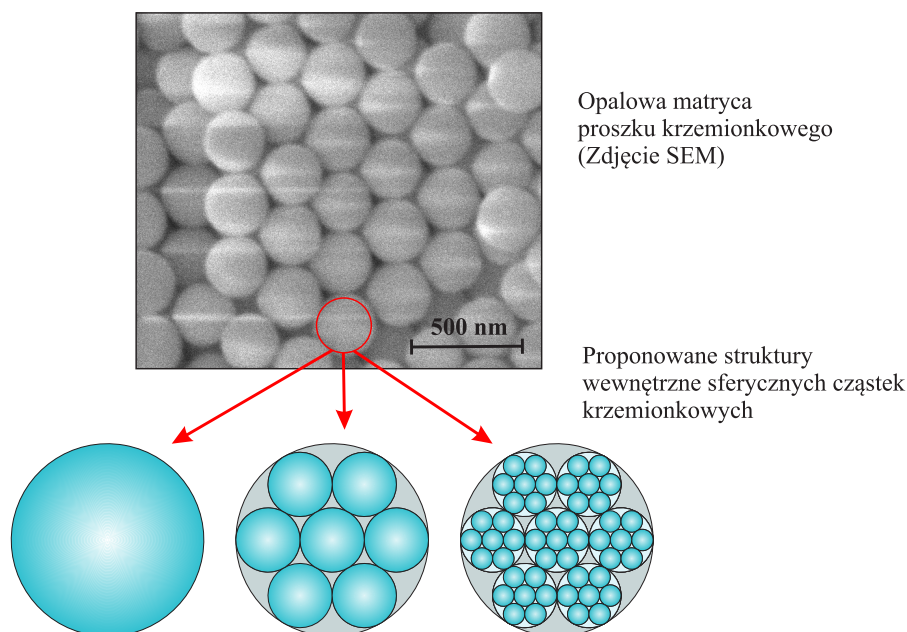
Autorzy doszli do wniosku, że wzrost cząstek charakteryzuje się okresem inkubacji, podczas którego zachodzi zarodkowanie [92]. Dalszy wzrost krzemionki uzależniony jest od dodatku zhydrolizowanych monomerów na powierzchni oligomerów. Powstawanie ziaren i wzrost kulek krzemionki zostały szczegółowo opisane w [93]. Taki model został uznany za poprawny i dobrze dopasowany do wyników eksperymentalnych przedstawionych w [87].

W modelu kontrolowanej agregacji [89] autorzy na podstawie wyników eksperymentalnych przedstawili trzy podstawowe ustalenia prowadzące do postulowanego mechanizmu:

- mechanizm wzrostu jest samoostrzący (ang. *self-sharpening*) — małe cząsteczki rosną szybciej niż duże cząsteczki;
- mechanizm wzrostu nie zmienia się dramatycznie podczas reakcji — gęstość cząstek krzemionki i ich zewnętrzna morfologia są niezależne od wielkości cząstek;
- rosnące cząstki muszą w pewnym momencie osiągnąć stabilność koloidalną, aby osiągnąć monodispersyjność.

Na tej podstawie autorzy postulowali, że wzrost cząstek następuje przede wszystkim poprzez mechanizm agregacji. Następnie monodispersyjność występuje z powodu zależności od wielkości szybkości agregacji (prawdopodobieństwo agregacji między dwiema cząstkami o tej samej wielkości maleje, gdy cząstki rosną). Zgodnie z teorią Deryagina-Landau-Verweya-Overbeeka [94], odpychający potencjał międzycząstkowy ma swój początek w ładunkach związanych z powierzchniami cząstek. Na tej podstawie można wywnioskować, że jądra krzemionki utworzone w roztworze przesyconym są koloidalnie niestabilne, a zatem ulegają agregacji. Ponieważ mechanizm wzrostu jest samoostrzący, rozkład wielkości cząstek przesuwa się w kierunku większych cząstek. Jednocześnie większe cząstki nie aglomerują ze sobą i z mniejszymi cząstkami. Uzyskuje się dyspersję quasi jednorodną. Mechanizm ten został dalej rozwinięty w innym artykule Bogusha [95, 96]. Wstępne badania struktury cząstek przeprowadzono w 1988 r. [89]. Pomiar gęstości materiału wykazały obecność mikroporów wewnątrz cząstek. Obliczona porowatość materiału wynosiła 11–15%. To stwierdzenie było istotne dla wyjaśnienia mechanizmu powstawania sferycznej krzemionki i jej nanostruktury. Zmniejszenie porowatości zachodziło przez ogrzewanie w temperaturze 800 °C przez 3 godziny lub dłużej w powietrzu [97].

Dalszy rozwój mechanizmu powstawania krzemionki został przedstawiony w literaturze [98, 99] wraz ze szczegółową analizą struktury krzemionki sferycznej. Jako punkt wyjścia autorzy rozważają opalową strukturę zarówno proszku, jak i jego wewnętrzną architekturę (model) [100], jak pokazano na Rys. 2.3. Uważa się, że porowatość wynika wyłącznie z ośmiościennych pustych przestrzeni. Przedstawione w literaturze porowatości mierzone dla sferycznych cząstek krzemionki o różnych średnicach [89, 101] nie wskazują na żaden konkretny model. Autorzy doszli do wniosku, że cząstki krzemionki mogą mieć różną strukturę i gęstość w zależności od ich wielkości. Ponadto autorzy ustalili, że duże cząstki mogą zawierać rdzeń centralny złożony z cząstek pierwotnych otoczonych kilkoma warstwami cząstek wtórnych mniejszych niż rdzeń [99]. Sferyczne cząstki krzemionki, otrzymane w wielostopniowej metodzie Stöbera – Fink – Bohna [98], charakteryzują się bardziej złożoną strukturą składającą się ze stałego rdzenia krzemionkowego i kilku warstw cząstek wtórnych (<100 nm) oddzielonych przez stałą powłokę. Jednak

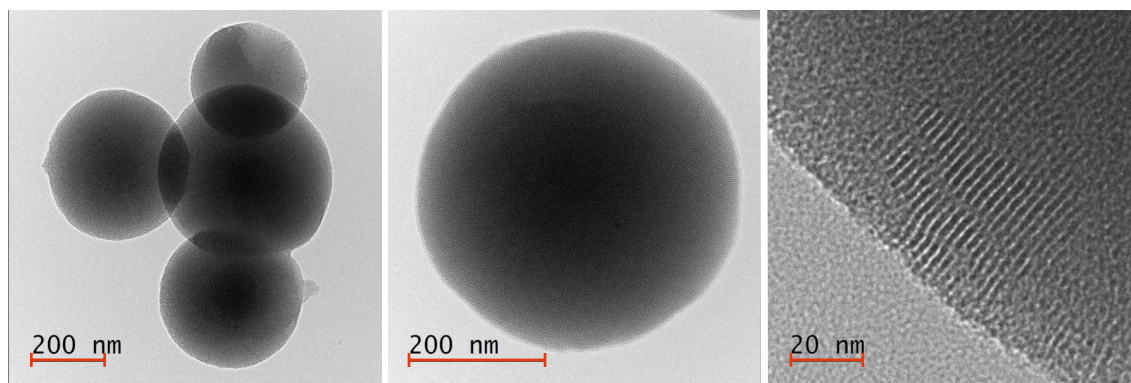


Rys. 2.3. Możliwe modele budowy wewnętrznej struktury (opalowej matrycy) sferycznych cząstek dwutlenku krzemu

nawet do tej pory, naukowcy nie są zgodni co do dokładnej struktury krzemionki Stöbera ani mechanizmu jej powstawania. Przedstawione modele wymagają jeszcze weryfikacji eksperymentalnej i jest to istotne zadanie współczesnej nauki.

2.1.2 Mezoporowate struktury krzemionkowe

Spośród innych nanostrukturalnych form krzemionki najbardziej obiecującą i perspektywiczną jest krzemionka porowata. Porowate materiały na bazie krzemionki należą do dużej grupy materiałów nieorganicznych, które mają strukturę otwartych porów i charakteryzują się dużą powierzchnią. Na podstawie klasyfikacji IUPAC (ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) [102] porowate krzemiany są klasyfikowane na podstawie średnicy porów d i można je podzielić na materiały mikroporowate ($d < 2$ nm), mezoporowate ($2 < d < 50$ nm) i makroporowate ($d > 50$ nm). Zeolity są znanymi przedstawicielami klasy materiałów mikroporowatych [103], które dzięki swojej krystalicznej sieci glinokrzemianowej zapewniają doskonałe właściwości katalityczne. Jednak wymiary porów w zeolitach i ich dostępność są ograniczone do skali sub-nanometrycznej (< 1.3 nm). Materiały makroporowate, takie jak tradycyjna ceramika i cement, mają przeważnie nieuporządkowaną strukturę — kanały lub pory są nieregularne i nie mają uporządkowania dalekiego zasięgu. Dlatego najbardziej obiecującym materiałem, o kontrolowanej wielkości porów i ich rozmieszczeniu, wydaje się mezoporowata krzemionka. Z punktu widzenia funkcjonalizacji powierzchni, obecność mezoporów zapewnia selektywność pod względem wielkości i kształtu molekuł oraz prowadzi do wzmacniania interakcji



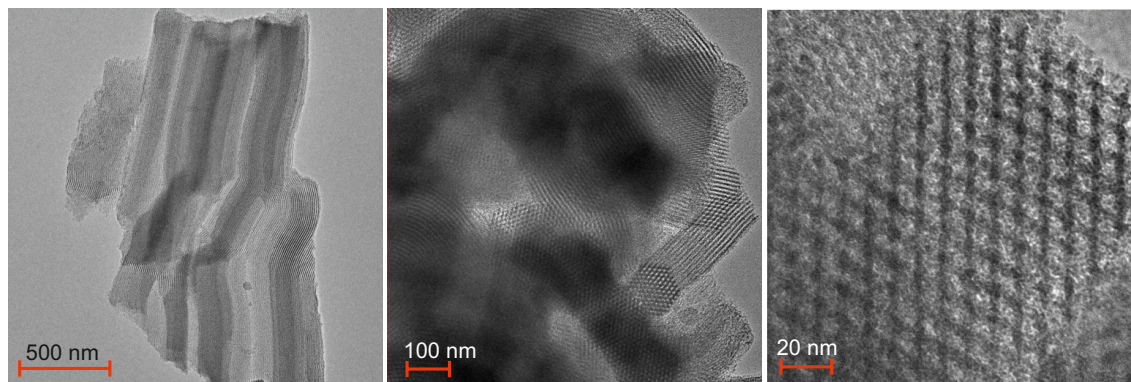
Rys. 2.4. Zdjęcia TEM mezoporowatej krzemionki MCM-41

typu gospodarz-gość.

Pierwsze badania materiałów mezoporowatych przeprowadzone były w 1969 roku przez grupę amerykańskich naukowców z firmy Sylvania Electric Products Inc., w których opracowano procedurę otrzymywania krzemionki o małej gęstości [104]. Jednak głównym celem oryginalnego patentu było jedynie pokazanie tworzenia się krzemionki o małej gęstości objętościowej, a nie jej porowatości. Na przełomie lat osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych niezależne badania nad syntezą mezoporowatych materiałów krzemionkowych zostały przeprowadzone przez grupę z Uniwersytetu Waseda (Japonia) [105]. Autorzy uzyskali trójwymiarową sieć krzemionkową o równomiernym rozkładzie wielkości porów. Ich synteza została oparta na warstwowym krzemianie, kanemicie ($NaHSi_2O_5 \cdot 3H_2O$) i zastosowaniu jako matrycy czwartorzędowego surfaktantu amoniowego. Opierając się na tej pracy, S. Inagaki w swoich badaniach opisał syntezę wysoko uporządkowanej mezoporowatej krzemionki o heksagonalnej symetrii (również pochodzącej od kanemitu) o nazwie FSM-16 (ang. *Folded Sheets Mesoporous materials*) [106, 107]. Wykorzystując szablony z agregacją surfaktantów i precyzyjną kontrolą pH, autorzy mogli wytwarzać materiały o dostosowanej strukturze mezoporowatej.

W tym samym czasie, równoległe do grupy japońskiej, naukowcy z Mobil Corporation niezależnie zsyntetyzowali mezoporowate materiały o symetrii heksagonalnej (p6mm), kubicznej (Ia3d) i lamelarnej (p2) [108, 109]. Uważa się, że odkrycie tych materiałów (nazwanych M41S) dało początek aktywnym badaniom i wzbudziło szerokie zainteresowanie strukturami mezoporowatymi. Najlepiej zbadana krzemionka z tej rodziny, MCM-41 (ang. *Mobil Composition of Matter nr. 41*) wykazuje dwuwymiarowy heksagonalny układ jednorodnych kanałów o kontrolowanej średnicy od 1.5 do 10 nm. W przeciwieństwie do materiałów FSM-16, dla których stosowany był mechanizm formowania typu „folded sheet” z krzemianu warstwowego, grupa Mobil opracowała tzw. „ciekłokrystaliczny mechanizm tworzenia matrycy” (ang. *liquid crystal templating mechanism*, LCT). Zamiast tradycyjnie stosowanych w syntezie jednocząsteczkowych lub kationowych implantów, w

tym przypadku po raz pierwszy jako matryce zastosowano zorganizowane zespoły cząsteczek, które pozwoliły na stworzenie materiału o pożądanych właściwościach: ścianki porów o grubości około 0.8 nm, powierzchnia właściwa pomiędzy $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ i $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ i objętość porów około $1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Materiał MCM-41 mógł być również syntetyzowany w postaci sferycznych cząstek, co pokazano na Rys. 2.4.



Rys. 2.5. Zdjęcia TEM mezoporowatej krzemionki SBA-15

Jednak, nawet przy tak doskonałych parametrach konstrukcyjnych właściwości mechaniczne MCM-41 nie były zadowalające — ze względu na cienkie ścianki materiały nie były trwałe, a konstrukcja narażona była na uszkodzenia [110]. Ponadto po usunięciu surfaktantu struktura mogła z czasem ulec deformacji. Z tego powodu praktycznie od czasu odkrycia M41S wiele grup naukowych była zaangażowana w badania nowych metod syntezy, które doprowadziłyby do bardziej stabilnych i bardziej złożonych nanostruktur o szerszym zakresie składu. Opracowano różne inne typy mezoporowatych nanomateriałów krzemionki. P. T. Tanev zaproponował syntezę HMS (ang. *Hexagonal Mesoporous Silica*) z użyciem neutralnych amin jako matryc [111]. S. A. Bagshaw zsyntetyzował zdeorganizowane mezoporowate materiały MSU-1 (ang. *Michigan State University*) przy użyciu tlenku polietylenu [112]. Jednak najbardziej ekscytującym badaniem z czasu opracowania początkowych metod syntezy, było odkrycie dokonane przez grupę z Santa Barbara na Uniwersytecie Kalifornijskim [113]. Heksagonalna dobrze uporządkowana mezoporowata krzemionka SBA-15 (ang. *Santa Barbara Amorphous*) znacznie rozszerzyła zastosowanie materiałów mezoporowatych. Przed tym odkryciem wielkość porów uporządkowanego mezoporowatego dwutlenku krzemu była ograniczona do około 10 nm przy grubości ścianki około 1 nm. Zastosowanie kopolimerów trójblokowych typu Pluronic, takich jak P123 (poli (glikol etylenowy) 20-poli (glikol propylenowy)) 70-poli (glikol etylenowy) 20), jako środka powierzchniowo czynnego (surfaktantu), znacznie rozszerzyło dostępny zakres parametrów otrzymywanych materiałów mezoporowatych [114]. Dzięki tej metodzie możliwe było uzyskanie znacznie większego rozmiaru porów, od 4 nm do około 40 nm, grubości ścianek do 6 nm i powierzchni właściwej $800\text{--}1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Ponadto uzyskany

materiał, krzemionka SBA-15, charakteryzuje się wysoką stabilnością mechaniczną, termiczną ($> 900\text{ }^{\circ}\text{C}$) i hydrotermalną [110, 115]. Od czasu tej wstępnej publikacji wielu badaczy stosowało w swoich badaniach SBA-15 zamiast MCM-41. Strukturę krzemionki SBA-15 przedstawiono na Rys. 2.5.

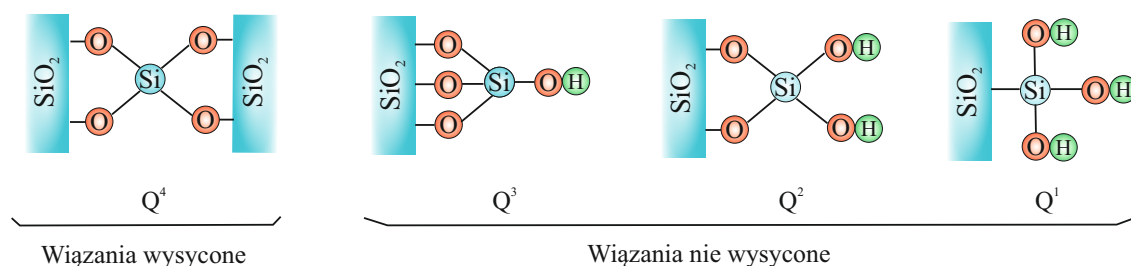
2.2 Chemiczna modyfikacja powierzchni krzemionki

Nanostrukturalne formy krzemionki są doskonałym materiałem na rolę substratu i mają niemal nieograniczoną zdolność do zakotwiczenia na swojej powierzchni różnorodnych chemicznych grup funkcyjnych, co prowadzi do zwiększenia ich potencjału aplikacyjnego. Ponieważ kluczowym punktem niniejszego badania jest zastosowanie nanostruktur krzemionki jako podłoża, ważne jest zbadanie struktury specyficznej powierzchni takich materiałów.

Chemicznie aktywna powierzchnia krzemionki charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą. Jednakże, ponieważ różne struktury krzemionkowe różnią się między sobą, właściwości ich powierzchni i budowy są również bardzo zróżnicowane. W objętościowej strukturze krzemionki wiązania $Si - O - Si$ są dominujące (gdy cztery inne atomy krzemu otaczają jeden atom krzemu). Jednak zupełnie inna sytuacja ma miejsce na powierzchni krzemionki, gdzie koordynacja szkieletu może zostać częściowo zmieniona na wiązania $Si - OH$. Klasyfikację różnorodnej powierzchni krzemionki można przeprowadzić na podstawie liczby silanolowych i siloksanowych grup funkcyjnych [116]. Atomy krzemu nazywane są grupami Q^n ($1 \leq n \leq 4$), gdzie n określa liczbę sąsiadujących atomów krzemu (Rys. 2.6). Zatem grupa Q^4 odpowiada strukturze takiej jak TEOS, w której wszystkie cztery atomy tlenu są związane z innym atomem krzemu; w grupie Q^3 atom krzemu jest połączony z trzema innymi atomami krzemu poprzez tlen i ma jeden „niewysycony” silanol. W grupie Q^2 atom krzemu jest połączony tlenem tylko z dwoma innymi atomami krzemu i obecne są dwa izolowane silanole oraz w grupie Q^1 istnieją trzy niewysyczone silanole. Istnieje również możliwość tworzenia silanoli mostkowych, w których dwie izolowane grupy silanolowe, przyłączone do dwóch różnych atomów krzemu, są mostkowane wiązaniem H [117].

Zrozumienie struktury powierzchni nanokrzemionki jest punktem krytycznym dla syntezy sfunkcjonalizowanych materiałów nanokompozytowych, ponieważ grupy silanolowe mogą działać jako grupy funkcyjne w reakcjach chemicznych lub mogą być używane do przyłączania molekuł z innymi grupami funkcyjnymi. Charakter i rozmieszczenie grup silanolowych na powierzchni krzemionki są bardzo wrażliwe na drogę syntezy i silnie zależne od temperatury jakiegokolwiek obróbki po syntezie [118].

Istnieją różne metody, które mogą być stosowane do charakteryzowania i ilościowego



Rys. 2.6. Rodzaje powierzchni krzemionki

określania gęstości grup silanolowych mezostrukturalnych materiałów krzemionkowych. Morfologię sferycznych nanocząstek krzemionki badano za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (ang. *nuclear magnetic resonance*, NMR) ^{13}C i ^{29}Si [119]. Głównym wnioskiem było stwierdzenie, że struktura siloksanowa cząstek krzemionki składa się w przybliżeniu z 60% Q^4 , 35% Q^3 , kilka procent Q^2 i że kilka procent grup etoksylowych nigdy nie opuszcza molekuł TEOS. Wskazuje to, że synteza sferycznych cząstek krzemionki nie jest tak prosta, jak przedstawiono w równaniach (2.3). Tworzenie się cząstek zależy od procesu agregacji ortokrzemianu tetraetylu. Na proces ten duży wpływ ma potencjał powierzchniowy cząstek krzemionki oraz siła jonowa medium reakcyjnego [120]. W badaniach powierzchni mezoporowatych krzemionek MCM-41 [121, 122] i SBA-15 [113] zidentyfikowano obecność różnych typów grup silanolowych: izolowanych silanolów Q^3 , geminalnych silanolów Q^2 i oddziałujących silanoli mostkowych. Istnieje jednak możliwość tworzenia innych wicynalnych łańcuchów, takich jak sąsiednie silanole związane z wiązaniem H , końcowe silanole w łańcuchu z wiązaniem H lub wicynalne łańcuchy zawierające więcej niż jedną parę grup OH związanych ze sobą. Niektóre z nich są jednak mniej reaktywne ze względu na silną interakcję z sąsiednimi silanolami. Porównując MCM-41 z SBA-15, stwierdzono, że te ostatnie posiadają większą ilość powierzchniowych grup silanolowych ze względu na mikroporowatą strukturę szkieletu [123].

Aby przekształcić nanostrukturalną krzemionkę w materiał nanokompozytowy, jej powierzchnia musi zostać zmodyfikowana, aby selektywnie osadzać pożądaną molekuły. Znaczący to, że powierzchniowe jednostki hydroksylowe należy przekształcić w odpowiednie grupy kotwiczące. Ponieważ głównym celem jest użycie materiału nanokrzemionkowego jako podłoża do osadzania i separacji molekuł, przyjrzyjmy się możliwym modyfikacjom powierzchni krzemionki jednostkami organicznymi. W literaturze wszystkie metody kotwiczenia organicznych grup funkcyjnych do powierzchni krzemionki dzielą się na dwie główne grupy:

- metoda graftingu — reakcja pomiędzy grupami powierzchniowymi krzemionki i organosilanami lub organicznymi molekułami;
- metoda współkondensacji — incorporacja grup funkcyjnych metodą syntezy mate-

riału zol-żel.

Metoda graftingu (znana również jako podejście „dwuetapowe”) polega na wprowadzeniu grup funkcyjnych na powierzchnię lub ściany porów wstępnie zsyntetyzowanego materiału krzemionkowego. Taka synteza obejmuje dwa etapy: uzyskanie nanometrycznej krzemionki i połączenie grup funkcyjnych z jej powierzchniowymi grupami silanowymi za pomocą wiązań kowalencyjnych. Zaletą metody graftingu jest łatwa kontrola parametrów uzyskanej krzemionki, a co za tym idzie otrzymanie sfunkcjonalizowanych materiałów o pożądanej symetrii. Jednak w takim podejściu trudno jest odpowiednio kontrolować równomierne rozmieszczenie zakotwiczonych grup funkcyjnych. W metodzie współkondensacji modyfikacja powierzchni krzemionki następuje w trakcie jej syntezy i opiera się na współspasowaniu prekursora silanu i prekursora grup funkcjonalnych z szablonami surfaktantów. Zaletą podejścia opartego na współkondensacji jest to, że włączanie grup funkcyjnych i tworzenie nanostrukturalnej krzemionki odbywa się w jednym etapie, co zapewnia wysokie i jednorodne pokrycie powierzchni. Jednak w tej metodzie istnieją ograniczenia dotyczące maksymalnej możliwej do uzyskania gęstości grup funkcyjnych bez utraty uporządkowania struktury mezoskopowej.

2.3 Zastosowanie krzemionki nanostrukturalnej jako substratu do depozycji molekuł

Ponieważ celem niniejszej pracy jest wykorzystanie nanostrukturalnej krzemionki jako podłoża do osadzania magnetyków molekularnych, ważnym jest wybrać najbardziej odpowiednią formę takiego materiału nośnego, a także zastosować żadaną metodę chemiczną. Należy zauważyć, że liczne próby immobilizacji pojedynczych molekuł na podłożach krzemionkowych zostały opisane w literaturze. Większość takich prac opiera się na mezoporowatych formach krzemionki (ze względu na zalety uporządkowanej struktury porów) i stosowaniu metody współkondensacji [124, 125, 126]. Jednak w tym kierunku należy rozważyć wiele wyzwań, głównie dlatego, że proces kotwiczenia powinien przebiegać bez naruszania struktury związków magnetycznych jako również i materiału nosnikowego. Ponadto magnetyczne klastry o dużych rozmiarach nie mogą w ogóle zostać włączone do porów mezoporowatej krzemionki [127]. Co więcej, nawet przy zastosowaniu odpowiednich kompleksów molekularnych, muszą one być wbudowane w strukturę substratu w sposób rozseparowany, unikając tworzenia się aglomeratów [128], co jest trudne do osiągnięcia przy stosowaniu współkondensacji.

W tym kontekście dla depozycji molekuł magnetycznych sferyczne nanocząstki krzemionkowe wydają się bardziej pasującym substratem dla pożądanego nanokompozytu. Taka struktura jest prosta w syntezie, jest nietoksyczna, posiada dużą sztywność mecha-

niczną i stabilność termiczną. Jednak główną zaletą takiej formy SiO_2 jest to, że stała, sferyczna forma zapewnia, że wszystkie jednostki funkcjonalne zostaną umieszczone na zewnętrznej powierzchni materiału. Jest to ważne głównie przy separacji większych molekuł (o średnicy większej niż 1 nm) w taki sposób, aby ich struktura była nieznieskształcona. Z tego punktu widzenia, pomimo stosunkowo małej powierzchni właściwej (w porównaniu z krzemionką mezoporowatą), krzemionka sferyczna jest szczególnie istotna dla unieruchomienia magnetyków molekularnych. W tym przypadku kształt podłoża krzemionkowego jest bardziej krytyczny niż określona powierzchnia. W materiale tym nie ma obszarów ukrytych (jak np. kanały wewnętrzne w mezoporowatej krzemionce), dlatego duże molekuly na powierzchni takiej matrycy powinny być dostępne dla obserwacji za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Taka cecha może być wykorzystana do bezpośredniej obserwacji immobilizowanych molekuł w celu uzyskania wiedzy na temat ich wiązania do substratu bez konieczności stosowania drogich i wyrefinowanych technik [57]. Ponadto, w przeciwieństwie do mezokanałów porowatej krzemionki (o małej średnicy porów), kulisty kształt nanocząstek zapewnia osadzanie dużych molekuł z mniejszym prawdopodobieństwem ich zniekształceń strukturalnych co jest kluczowym dla zachowania ich własności magnetycznych.

Dla funkcjonalizacji sferycznych nanocząstek krzemionkowych najbardziej odpowiednią metodą wydaje się metoda graftingu. Ponieważ w tym przypadku nie stosuje się surfaktantów, jest pewność, że żadne grupy funkcyjne nie będą wbudowane wewnątrz cząstek krzemionki ale zostaną umieszczone wyłącznie na ich powierzchni. Ponadto, kontrolując warunki i proporcje między reagentami, możliwe jest wytwarzanie nanocząstek krzemionki o kontrolowanej i jednorodnej wielkości z powierzchnią posiadającą liczne jednostki hydroksylowe, które można wymienić na określone jednostki kotwiczące. Należy jednak zauważyć, że w metodzie graftingu nie ma bezpośredniej możliwości kontroli jednorodnego rozkładu grup funkcyjnych, co jest istotną kwestią przy funkcjonalizacji powierzchni dla separacji zakotwiczonych molekuł. Takie rozwiązanie jednak można zrealizować przy zastosowaniu tzw. elementów (grup) dystansowych [129], które dają możliwość poziomej dystrybucji grup funkcyjnych, a co za tym idzie gwarantują separację osadzonych molekuł magnetycznych. Zastosowanie jednostek dystansowych zabezpiecza utrzymanie statystycznie stałych interwałów między molekułami, zapewniając kontrolę nie tylko odległości między nimi, ale także ich interakcji. Co więcej, tak prosta i skuteczna procedura nie wymaga optymalizacji: statystyczne odległości poziome pomiędzy molekułami można określić a-priori, niezależnie od warunków funkcjonalizacji. Takie podejście jest niezwykle ważne dla badania zachowania magnetyków molekularnych jako pojedynczych (nie w objętości). To otwiera szerokie możliwości badań własności magnetycznych i oddziaływań międzymolekularnych oddzielonych magnetyków molekularnych,

a także interakcji pomiędzy nimi a powierzchnią podłoża, co daje szerokie perspektywy zastosowań praktycznych.

Rozdział 3

Synteza struktur krzemionkowych i ich funkcjonalizacja magnetykami molekularnymi

Procedurę otrzymywania nanomateriału kompozytowego — sferycznych nanocząstek krzemionki z osadzonymi na powierzchni magnetykami molekularnymi $Mn_{12}-st$ można podzielić na następujące etapy. Na początku, dokonuje się syntezy jednorodnych sferycznych cząstek krzemionkowych o zakładanej średnicy około 300 nm przy użyciu zoptymalizowanego protokołu Stöbera. Uzyskane nanostrukturalne cząstki krzemionki są wykorzystywane jako podłoże do osadzania molekuł magnetycznych. Kolejnym oddzielnym etapem jest synteza magnetyków molekularnych $Mn_{12}-st$. W tym przypadku procedura polega najpierw na syntezie magnetyków $Mn_{12}-ac$ a następnie wymianie ligandów kwasu octowego w tej molekułe na ligandy kwasu stearynowowego. Ostatnim etapem jest zakotwiczenie poszczególnych magnetyków molekularnych $Mn_{12}-st$ na powierzchni sferycznych nanocząstek krzemionkowych metodą graftingu.

3.1 Opis odczynników

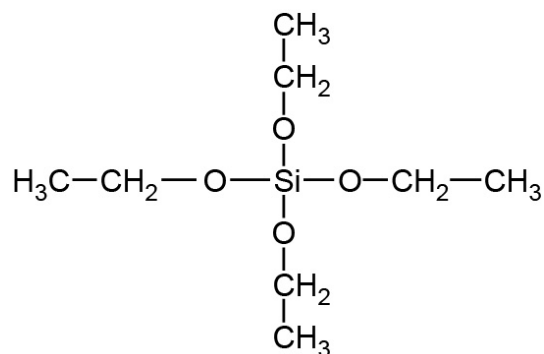
Wszystkie odczynniki stosowane w procesie syntezy opisano w Tabeli. 3.1.

3.1.1 TEOS

Ortokrzemian tetraetylu (TEOS), jest związkiem chemicznym o wzorze $Si(OC_2H_5)_4$ i masie molowej 208.33 g/mol. TEOS to bezbarwna ciecz o ostrym zapachu przypominającym alkohol. TEOS to ester etylowy kwasu ortokrzemowego $Si(OH)_4$ i jest najbardziej rozpowszechnionym alkoholanem krzemu. Strukturę TEOSu przedstawia Rys. 3.1.

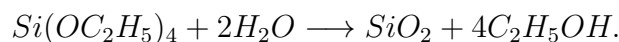
Tab. 3.1. Wykaz odczynników użytych w syntezie

Nazwa związku	Wzór molekularny	Producent
Synteza sferycznych nanocząstek krzemionkowych o średnicy 300 nm		
Woda dejonizowana	H_2O	Poch Inc.
Alkohol etylowy 96%	C_2H_6O	Poch Inc.
Ortokrzemian tetraetylu (TEOS)	$Si(OC_2H_5)_4$	Sigma-Aldrich
Woda amoniakalna 25%	NH_4OH	Chempur
Przygotowanie molekuł $Mn_{12}-st$ z wykorzystaniem $Mn_{12}-ac$		
$Mn_{12}-ac$	$[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4] \cdot 2CH_3COOH_4H_2O$	—
Kwas stearynowy	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Chempur
Dichlorometan	CH_2Cl_2	Poch Inc.
Funkcjonalizacja powierzchni krzemionki grupami propylowo-karboksyłowymi		
Proszek krzemionki sferycznej	SiO_2	—
Ortokrzemian tetraetylu (TEOS)	$Si(OC_2H_5)_4$	Sigma-Aldrich
Trietoksylsilan butro-nitrylu (BNTES)	$C_{10}H_{21}NO_3Si$	Sigma-Aldrich
Silan chlorotrimetylowy (CITMS)	$ClSi(CH_3)_3$	Sigma-Aldrich
Dichlorometan	CH_2Cl_2	Poch Inc.
Kwas solny 37%	HCl	Poch Inc.
Aceton	CH_3COCH_3	Chempur
Woda dejonizowana	H_2O	Chempur



Rys. 3.1. Wzór strukturalny TEOS

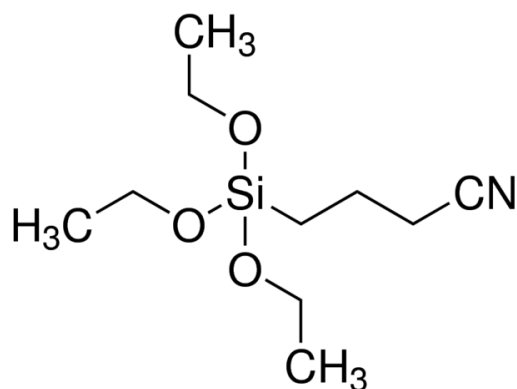
TEOS łatwo przekształca się w dwutlenek krzemu po dodaniu wody:



Pokazane równanie jest wyidealizowane, w rzeczywistości wytworzona krzemionka jest uwodniona. Ta reakcja hydrolizy jest przykładem procesu zol-żel z ubocznym produktem etanolem. Reakcja przebiega poprzez serię reakcji kondensacji, które przekształcają cząsteczkę TEOSu w silikażel poprzez tworzenie wiązań $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Szybkość tej konwersji jest wrażliwa na obecność kwasów i zasad, z których oba służą jako katalizatory. Proces Stöbera na podstawie tej reakcji pozwala na tworzenie monodispersyjnej i mezoporowatej krzemionki [130].

3.1.2 BNTES

Trietoksysilan butronitrylu (BNTES) lub 3-cyjanopropylotrietoksysilan (CPTES) jest związkiem chemicznym o wzorze $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{CN}$ i masie molowej 231.36 g/mol. BNTES ma postać przezroczystej cieczy, jest wrażliwy na wilgoć i nie miesza się z wodą. Strukturę BNTES przedstawiono na Rys. 3.2.



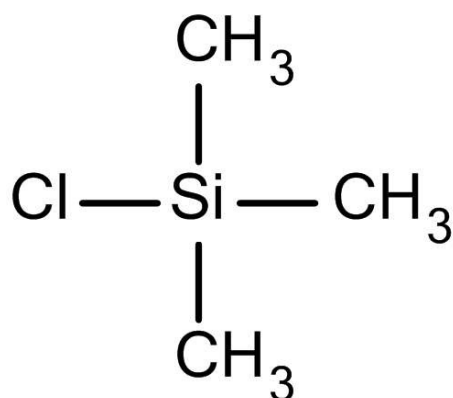
Rys. 3.2. Wzór strukturalny BNTES

Takie organosilany powszechnie stosowane jako modyfikatory do otrzymywania nanostrukturalnych materiałów krzemionkowych z reaktywną grupą cyjanoalkilową przyłączoną do atomu krzemu [131]. Uzyskane na powierzchni grupy cyjanowe można następnie łatwo przekształcić w grupy karboksylowe działając stężonym roztworem kwasu. Uzyskana powierzchnia krzemionki modyfikowana grupami kwasowymi znajduje zastosowanie w kilku dziedzinach, w tym katalizie heterogenicznej, układach dostarczania, opracowywaniu membran nanokompozytowych oraz immobilizacji/separacji molekuł [132, 133].

3.1.3 CITMS

Chlorek trimetylosililu, znany również jako silan chlorotrimetylowy, jest związkiem krzemooorganicznym (halogenkiem sililu) o wzorze $(CH_3)_3SiCl$, często w skrócie Me_3SiCl lub CITMS. Jest to bezbarwna, lotna ciecz, stabilna przy braku wody. Jego masa molowa wynosi 108.64 g/mol. Chlorotrimetylosilan jest związkiem chloroorganosilanu używanym głównie w reakcjach silylowania [134]. Strukturę CITMS przedstawiono na Rys. 3.3.

W procesie silylowania polarne grupy funkcyjne, takie jak alkohole i aminy, łatwo ulegają reakcji z chlorkiem trimetylosililu, dając etery trimetylosililu (TMS) i aminy. Te nowe grupy „chronią” oryginalną grupę funkcyjną, usuwając labilne protony i zmniejszając zasadowość heteroatomu. Labilność grup $Me_3Si - O$ i $Me_3Si - N$ można później usunąć („odbezpieczyć”). Trimetylosilylowanie można również zastosować w celu zwiększenia lotności związku, umożliwiając chromatografię gazową normalnie nielotnych substancji, takich jak glukoza. Chlorek trimetylosililu reaguje również z acetylenkami metali z wytworzeniem alkinów trimetylosilylowych, takich jak bis(trimetylosilylo)acetylen. Takie pochodne są użytecznymi chronionymi formami alkinów [135].



Rys. 3.3. Wzór strukturalny CITMS

3.2 Synteza sferycznych nanocząstek krzemionkowych o średnicy 300 nm

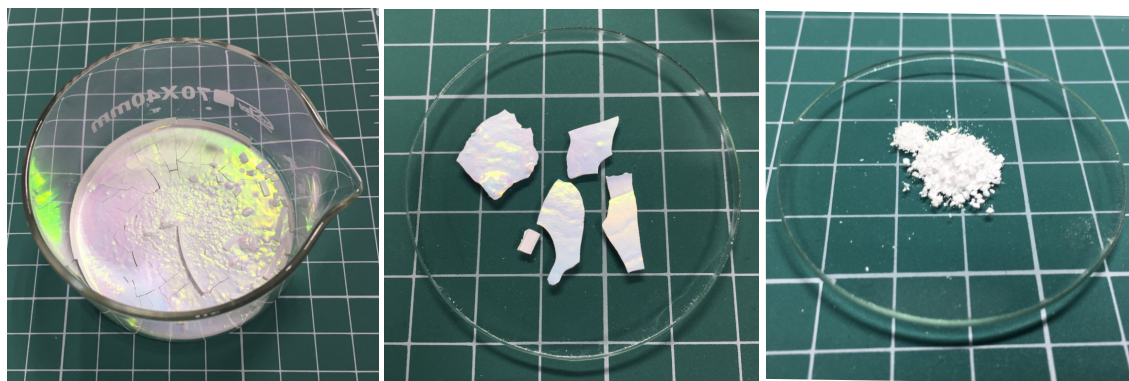
Procedura otrzymywania jednorodnych sferycznych nanocząstek krzemionkowych jest oparta na zoptymalizowanej syntezie Stöbera [84]. Opisana synteza opierała się na tym, że sferyczne cząstki krzemionki mogą być wytwarzane w wyniku reakcji chemicznej tetraestrów kwasu krzemowego (tetraalkilokrzemianów) z określonymi roztworami. Ortokrzmian tetraetylu zastosowano jako prekursor krzemionki w roztworze alkoholu z wodą w obecności pewnych zasad. Jako katalizatora sprzyjającego tworzeniu się sferycznych cząstek zastosowano amoniak. Kontrolowany wzrost cząstek krzemionki o jednakowej wielkości odbywa się poprzez hydrolizę krzemianów alkilu, a następnie kondensację kwasu krzemowego w roztworach alkoholowych. W wyniku syntezy powstają jednorodne sferyczne cząstki krzemionkowe o średnicy około 300 nm. W zależności od składu reagentów można również otrzymać różne nanocząstki o różnym rozkładzie wielkości.

Poniżej przedstawiono zoptymalizowaną procedurę syntezy pozwalającą na uzyskania jednorodnych sferycznych nanocząstek o średnicy 300 nm. W celu uzyskania około 0.6 g proszku krzemionki zastosowano następujące odczynniki:

- woda dejonizowana: 10 cm³;
- etanol: 75 cm³;
- TEOS: 5 cm³;
- woda amoniakalna 25%: 4 cm³.

Syntezę materiału przeprowadzono w zakręcanym pojemniku polipropylenowym o pojemności 150 cm³. Wszystkie procedury przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Proces syntezy rozpoczęto od zmieszania rozpuszczalników: wody i etanolu. Następnie, w trakcie mieszania magnetycznego, dodano TEOS i intensywnie mieszano przez dalsze 10 min. Po uzyskaniu przejrzystego roztworu dodano amoniak jako katalizator hydrolizy i polikondensacji. Tworzenie sferycznych nanocząstek krzemionki zachodziło przez 10 godzin przy ciągłym mieszaniu. Uzyskaną krzemionkę w postaci proszku odzyskano przez odwirowanie. Uzyskany proszek przemyto kilka razy etanolem i wodą dejonizowaną w celu usunięcia pozostałego TEOSu i amoniaku. Następnie, proszek suszono pod próżnią w 120 °C przez 24 godziny. Suchy proszek przechowywano w szczelnie zamkniętym pojemniku wypełnionym argonem w celu uniknięcia wilgoci (niepożądanego podczas funkcjonalizacji). W dalszej części pracy sferyczne nanocząstki krzemionki zostaną oznaczone jako **SiS** (ang. *Silica Spherical*).

Uzyskana próbka (Rys. 3.4) ma widoczny efekt opalizacji koloru (ang. *play-of-colour*), podobnie jak w przypadku naturalnych opali. Wskazuje to na obecność wysoce uporządkowanych nanocząstek krzemionki [136].



Rys. 3.4. Zdjęcia proszku sferycznych nanocząstek krzemionkowych

3.3 Przygotowanie magnetyków molekularnych $Mn_{12}-st$

Jak wspomniano powyżej, procedura otrzymywania magnetyków molekularnych $Mn_{12}-st$ polega na zastąpieniu kwasu octowego CH_3COOH w klastrze Mn_{12} kwasem stearynowym $CH_3(CH_2)_{16}COOH$. Podstawienie ligandu w związku Mn_{12} jest reakcją równowagową, którą można przeprowadzić dwoma sposobami. Pierwszy polega na włączeniu karboksylanów posiadających kwasy sprzężone, które są bardziej kwaśne niż kwas octowy. Drugim jest usunięcie kwasu octowego w postaci jego azeotropu toluenowego w celu wprowadzenia karboksylanów o sprzężonych kwasach mniej kwaśnych niż kwas octowy [137]. Ponieważ wartość pKa (stała dysocjacji kwasu) dla kwasu stearynowego (4.95) jest większa niż dla kwasu octowego (4.76), przy wytwarzaniu $Mn_{12}-st$ powszechnie stosuje się drugą metodę.

Metoda syntezy pozwalająca na otrzymanie $Mn_{12}-st$ oparta jest na procedurze opisanej przez Parka [80]. Zastosowano następujące odczynniki:

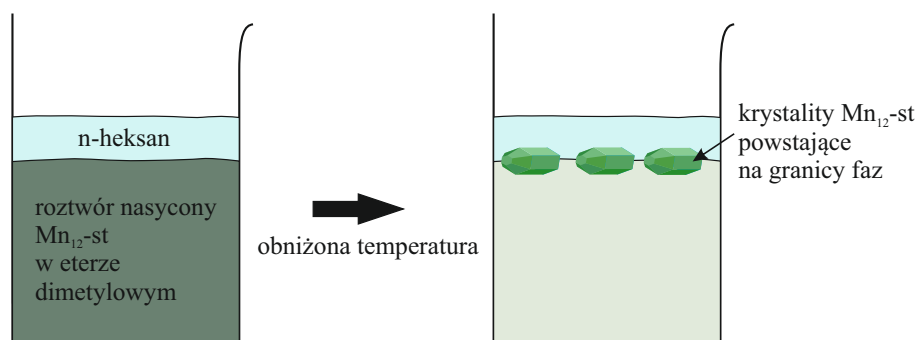
synteza $Mn_{12}-acetate$:

- $Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$: 16 g, 65.28 mmol;
- $KMnO_4$: 4 g, 25.31 mmol;
- kwas octowy 60% (roztwór w wodzie): 160 ml.

synteza $Mn_{12}-st$:

- kwas stearynowy: 1.1 g, 4.0 mmol;
- $Mn_{12}-acetate$: 0.5 g, 0.25 mmol;
- dichlorometan: 30 cm³.
- eter dietylowy: 10 — 20 cm³.
- n-heksan: 5 — 10 cm³.

Przed procedurą substytucji ligandów należy przeprowadzić syntezę kryształów $Mn_{12}-ac$. Związek $Mn_{12}-ac$ był syntezowany metodą opisaną przez Lisa [8]. W takiej procedu-



Rys. 3.5. Wizualizacja procesu oczyszczania $Mn_{12}-st$ poprzez rekrytalizację na granicy faz

rze $Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ dodano do 60% roztworu kwasu octowego w wodzie. Następnie, roztwór mieszano w sposób ciągły do całkowitego rozpuszczenia $Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$. Następnie w ciągu około 2 minut dodano w małych ilościach drobno roztarty $KMnO_4$, a otrzymany roztwór mieszano przez około 1 minutę, do całkowitego rozpuszczenia $KMnO_4$. Należy zauważyć, że mieszanie przez okresy dłuższe niż 1 minuta powoduje tworzenie się proszków, a nie kryształów dobrej jakości. Końcowy roztwór usunięto z płyty mieszającej i pozostawiono na 3 dni. W tym czasie zachodzi krystalizacja materiału. Utworzone kryształy $Mn_{12}-ac$ zwykle mają wymiary około $0.5 \times 0.5 \times 3.0$ mm³, chociaż często udaje się uzyskać znacznie większe kryształy. Następnie kryształy filtrowano na lejku Buchnera i przemyto acetonem.

Po otrzymaniu gotowego związku $Mn_{12}-ac$ przeprowadzono procedurę wymiany ligandów. W tym celu, do zawiesiny $Mn_{12}-ac$ w CH_2Cl_2 dodano kwas stearynowy i otrzymany roztwór mieszano przez noc. Wymieniony wolny kwas octowy usunięto z roztworu razem z dichlorometanem poprzez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem. Rezultatem tej procedury był $Mn_{12}-st$ niskiej czystości. Procedurę oczyszczania przeprowadzono w oparciu o rekrytalizację na granicy faz. W tym celu stały $Mn_{12}-st$ rozpuszczono w eterze (minimalnej ilości, potrzebnej do rozpuszczenia proszku) i przefiltrowano przez lejek o gradacji G5, w celu usunięcia pozostałości nierozpuszczalnych składników (nieprzereagowany $Mn_{12}-ac$). Tak uzyskany klarowny płyn przelano do butelki z szeroką szyjką i pokryto warstwą heksanu. Po obniżeniu temperatury roztworu do -20 °C na granicy faz wykrytalizował się czysty $Mn_{12}-st$, jak pokazano na Rys. 3.5. Kryształy zostały odzyskane na lejku filtracyjnym i kilkakrotnie przemyte zimnym heksanem i osuszone w próżni.

Zdjęcia otrzymanych próbek pokazane na Rys. 3.6. Jak widać, $Mn_{12}-ac$ krystalizuje się w formie dużych kryształów (o wymiarach około $0.1 \times 0.1 \times 0.5$ cm³). Z innej strony, $Mn_{12}-st$ powstaje w formie polikrystalicznego proszku.



Rys. 3.6. Zdjęcia uzyskanych próbek $Mn_{12}-acetate$ (po lewej stronie) i $Mn_{12}-stearate$ (po prawej stronie)

3.4 Depozycja molekuł $Mn_{12}-st$ na powierzchni sferycznych nanocząstek krzemionkowych

Do syntezy finalnego materiału nanokompozytowego — sferycznych nanocząstek krzemionkowych zawierających na powierzchni pojedyncze molekuly magnetyczne $Mn_{12}-st$, zastosowano procedurę syntezy, polegającą na zastosowaniu grup kwasu propylowęgłowego. Głównym wyzwaniem, jakie pojawiło się podczas funkcjonalizacji powierzchni, była konieczność osadzania poszczególnych molekuł z zachowaniem ich struktury i unikalnych cech oraz potrzeba kontroli odległości między nimi. Procedura syntezy została oparta na metodzie szczepienia (graftingu), co oznacza funkcjonalizację powierzchni wcześniej zsyntetyzowanego substratu — w naszym przypadku nanocząstek krzemionkowych. Główną ideą było zastąpienie powierzchniowych jednostek hydroksylowych grupami funkcyjnymi zdolnymi do zakotwiczenia poszczególnych molekuł.

W pierwszym etapie syntezy przygotowano sferyczne cząstki krzemionkowe z gęsto rozmieszczonymi grupami kotwiczącymi (bez jednostek dystansowych). W takim przypadku powierzchnia krzemionki została pokryta molekułami magnetycznymi tak gęsto, jak to możliwe. Do pełnej funkcjonalizacji 0.5 g krzemionki sferycznej wykorzystano następujące odczynniki:

Etap I:

- Sferyczne nanocząstki krzemionkowe (proszek): 0.5 g;
- dichlorometan: 50 cm³;
- BNTES: 1.046 g (4.521 mmol);

Etap II:

- materiał uzyskany w poprzednim etapie;

- kwas solny: 25 cm³;
- aceton: 20 cm³;
- woda dejonizowana: 5 cm³;

Etap III:

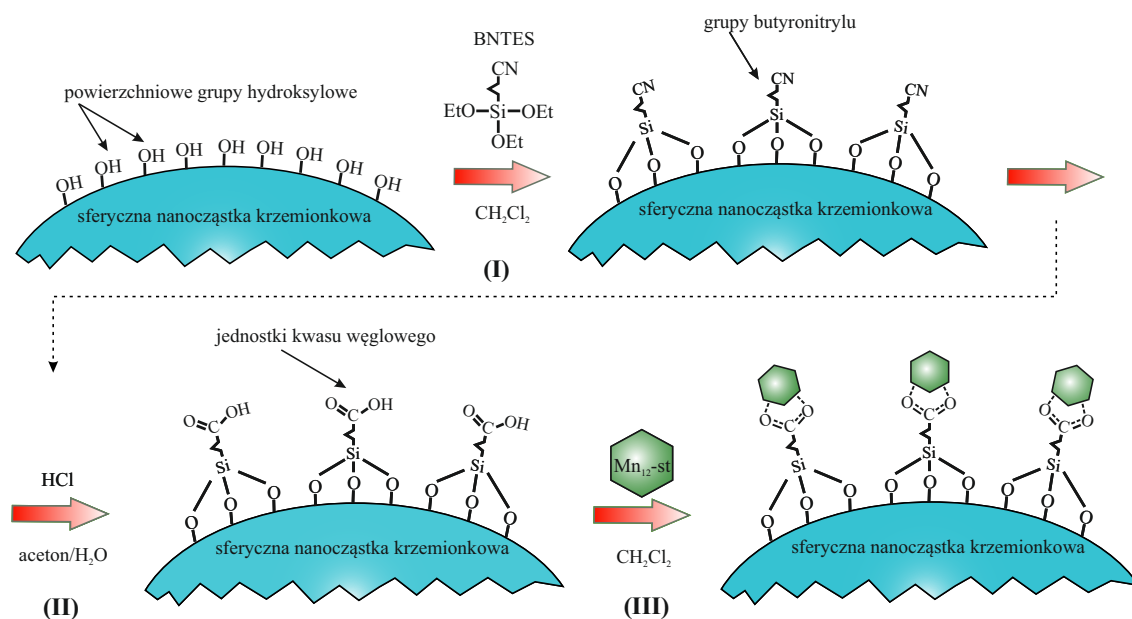
- materiał uzyskany w poprzednim etapie;
- dichlorometan: 50 cm³ na próbkę;
- proszek $Mn_{12}-st$: 0.5 g.

Przed syntezą krzemionkę w postaci proszku dokładnie suszono w próżni w temperaturze 120 °C przez co najmniej 24 godziny, aby usunąć wilgoć. W **pierwszym etapie (I)** prekursor grup kotwiczących (BNTES) rozpuszczono w dichlorometanie i mieszano przez co najmniej dwie godziny (do uzyskania przejrzystego roztworu) na mieszadle magnetycznym w ochronnej atmosferze argonu (roztwór przygotowano w kolbie kulistej). Na podstawie badań empirycznych przyjęto, że optymalnym stężeniem TEOSu w roztworze jest $9 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³. Następnie do roztworu dodano suchą krzemionkę, a uzyskaną zawiesinę intensywnie mieszano grzejąc pod chłodnicą zwrotną przez 24 godziny. Wstępnie sfunkcjonalizowany proszek odzyskano przez odwirowanie i przemyto kilka razy dichlorometanem. Otrzymany proszek dokładnie wysuszono w próżni w temperaturze 120 °C przez co najmniej 24 godziny i przechowywano w atmosferze ochronnej.

W **drugim etapie (II)** jednostki cyjanowe na końcu grup butyronitrylowych hydrolizowano do kwasu węglowego roztworem HCl (6 M) w wodzie i acetonie. Zawiesinę mieszano grzejąc pod chłodnicą zwrotną przez 24 godziny. Sfunkcjonalizowany proszek krzemionki odzyskano przez odwirowanie i przemyto kilkakrotnie mieszaniną 1:1 wody dejonizowanej i acetonu (do uzyskania obojętnego pH). Uzyskany materiał suszono pod próżnią w temperaturze 120 °C przez co najmniej 24 godziny.

W **trzecim etapie (III)**, krzemionka, zawierająca na powierzchni jednostki kotwiczące kwasu węglowego została sfunkcjonalizowana molekułami $Mn_{12}-st$. Odczynniki mieszano w dichlorometanie przez noc w temperaturze pokojowej w atmosferze ochronnej argonu, w ciemnych butelkach. Otrzymany proszek odwirowano, przemyto pięciokrotnie dichlorometanem, suszono pod próżnią przez 10 godzin i przechowywano w lodówce w atmosferze argonu. Opisaną powyżej procedurę zilustrowano na Rys. 3.7.

Istotną kwestią funkcjonalizacji powierzchni, która nie została uwzględniona w powyższej procedurze, jest możliwość nie tylko osadzania poszczególnych molekuł na powierzchni, ale także kontroli odległości między nimi. Kontrolowana separacja magnetyków molekularnych na powierzchni zwiększa prawdopodobieństwo ich poprawnego kotwiczenia (bez zniekształcenia struktury), jak również prowadzi do optymalizacji właściwości magnetycznych takiego nanokompozytu. Kontrola dystrybucji magnetyków na powierzchni pozwala właściwie na manipulację pojedynczymi molekułami i kontrolę oddziaływań ma-



Rys. 3.7. Schematyczne przedstawienie procedury syntezy pozwalającej na depozycję pojedynczych molekuł Mn_{12} -st na powierzchni sferycznych nanocząstek krzemionki. Przedstawione etapy: szczepienie (I), hydroliza (II) i funkcyjnalizacja (III)

gnetycznych pomiędzy nimi. Jak wspomniano w Rozdziale 2.3, kontrolę rozkładu zakotwiczonych molekuł można zrealizować za pomocą jednostek dystansowych [129]. W tym przypadku niektóre grupy kotwiczące na powierzchni są zastąpione przez nieaktywne grupy trimetylsilanowe, które separują grupy funkcyjne, a zatem również zakotwiczone molekuły. W ten sposób ilość wykorzystanych molekuł dystansowych w odniesieniu do jednostek kotwiczących determinuje odległość między zakotwiczonymi molekułami magnetycznymi. Takie podejście jest krytycznym czynnikiem kontroli interakcji międzymolekularnej i otwiera szerokie możliwości praktycznych zastosowań.

W związku z powyższym, w ramach niniejszej pracy przygotowano cztery kolejne materiały nanokompozytowe zawierające różne stężenia jednostek kotwiczących na powierzchni, poprzez rozdzielanie ich założoną ilością grup dystansowych. W tym celu, zastosowano cztery różne proporcje pomiędzy grupami kotwiczącymi i dystansowymi: jedną grupę dystansową na jednostkę kotwiczącą, trzy grupy dystansowe na jednostkę kotwiczącą, sześć grup dystansowych na jednostkę kotwiczącą i dziewięć grup dystansowych na jednostkę kotwiczącą. Przyjęto, że przytoczony tu zestaw materiałów pozwoli w pełni zbadać wpływ dystrybucji magnetyków molekularnych unieruchomionych na powierzchni krzemionki na właściwości otrzymanych materiałów.

Założona dystrybucja zakotwiczonych magnetyków molekularnych została osiągnięta poprzez odpowiednie ustalenie proporcji pomiędzy prekursorami jednostek funkcyjnalnych (BNTES) a prekursorami jednostek dystansowych (TEOS). Masę reagentów, przed-

Tab. 3.2. Zakładane masy prekursorów jednostek kotwiących (BNTES) i grup dystansowych (TEOS) wymagane do uzyskania materiału z założoną liczbą grup dystansowych (N), przypadających na pojedynczą kotwicę

N	TEOS		BNTES		Objętość roztworu w CH_2Cl_2 ml
	mmol	g	mmol	g	
0	0.000	0.000	4.521	1.046	50
1	2.261	0.471	2.261	0.523	50
3	3.391	0.706	1.130	0.261	50
6	3.875	0.807	0.646	0.149	50
9	4.069	0.848	0.452	0.105	50

stawioną w Tabeli 3.2, obliczono z masy molekularnej odpowiednich składników (TEOS - 208.33 g/mol, BNTES - 231.36 g/mol).

Do funkcjonalizacji 0.5 g krzemionki wymagane są następujące ilości odczynników:

Etap I:

- proszek sferycznych nanocząstek krzemionkowych: 0.5 g na próbkę;
- dichlorometan: 50 cm³ na próbkę;
- BNTES: patrz Tabela 3.2;
- TEOS: patrz Tabela 3.2;

Etap II:

- materiał uzyskany w poprzednim etapie;
- dichlorometan: 50 cm³ na próbkę;
- CITMS: 0.491 g (4.521 mmol); na próbkę ;

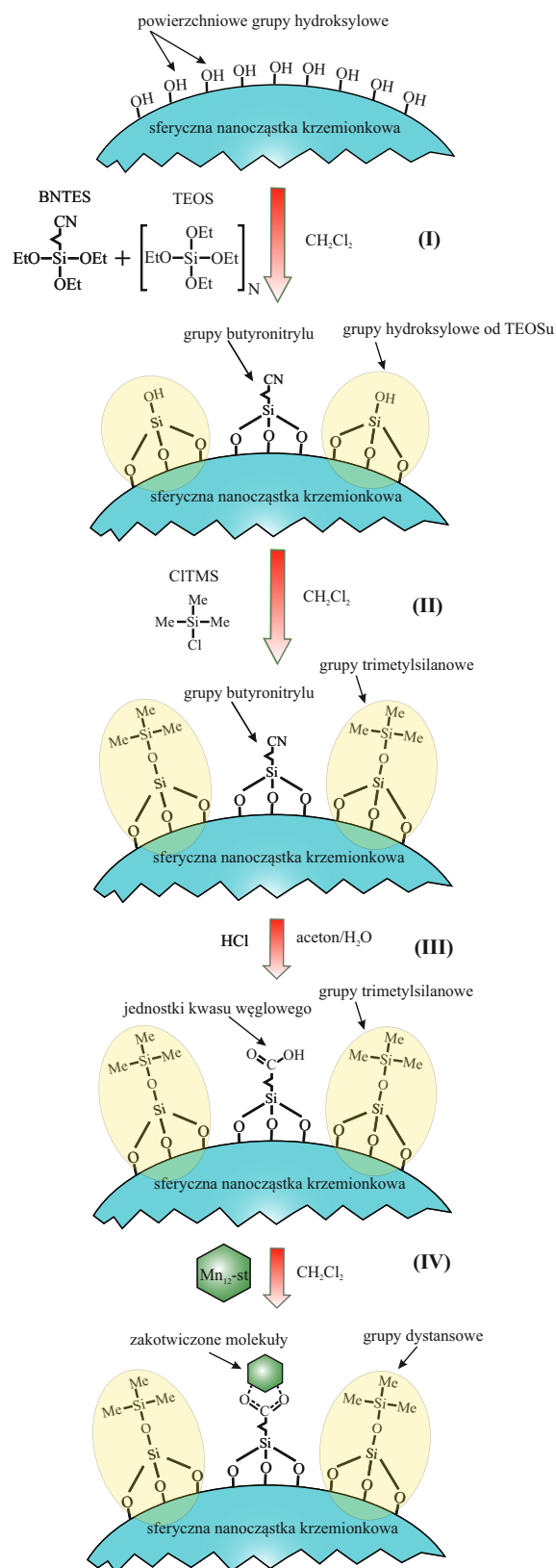
Etap III:

- materiał uzyskany w poprzednim etapie;
- kwas solny: 25 cm³;
- aceton: 20 cm³;
- woda dejonizowana: 5 cm³;

Etap IV:

- materiał uzyskany w poprzednim etapie;
- dichlorometan: 50 cm³ na próbkę;
- proszek $Mn_{12}-st$: 0.1 g na próbkę.

Synteza składa się z czterech kroków. W pierwszym **etapie (I)** odbywa się szczenie substratu prekursorami jednostek kotwiących i grup dystansowych. W tym celu przygotowano roztwór butyronitrylu trietoksylanu i ortokrzemianu tetraetylu w dichlo-



Rys. 3.8. Schematyczne przedstawienie procedury syntezy sferycznych nanocząstek krzemionkowych zawierających na powierzchni magnetyki molekularne Mn_{12} -st z kontrolowanymi odległościami statystycznymi. Zakładane etapy: szczepienie (I), silanowanie (II), hydroliza (III) i funkcjonalizacja (IV)

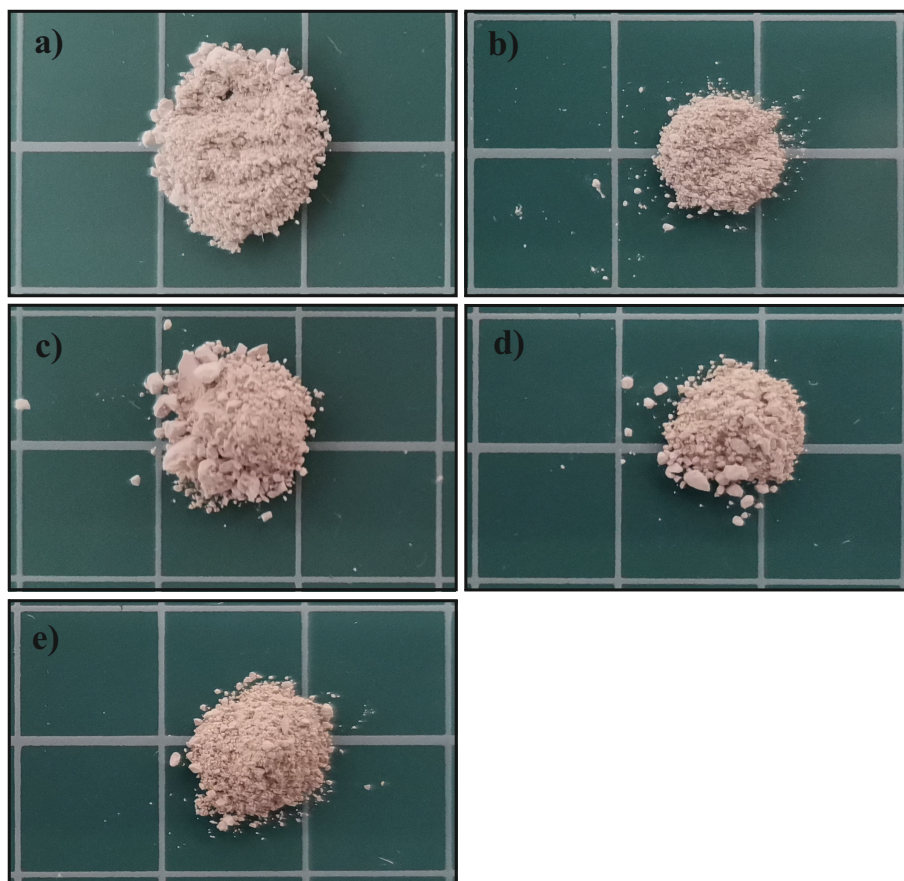
rometanie ($9 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³) i mieszano do uzyskania klarownego roztworu na mieszadle magnetycznym w atmosferze ochronnej. Należy zwrócić uwagę, że proporcje molowe między BNTES i TEOS determinują odległości między jednostkami funkcjonalnymi: BNTES tworzy grupy będące prekursorami grup kotwiczących a TEOS jest prekursorem jednostki dystansowej. Do tak przygotowanego roztworu dodano suchy proszek krzemionkowy i zawiesinę intensywnie mieszano grzejąc pod chłodnicą zwrotną przez 24 godziny. Wstępnie sfunkcjonalizowany proszek odzyskano przez odwirowanie i przemyto kilka razy dichlorometanem. Po tej procedurze otrzymany proszek dokładnie wysuszono w próżni w temperaturze 120 °C przez co najmniej 24 godziny i przechowywano dalej w atmosferze ochronnej.

W kolejnym etapie (**etap II**) materiał poddano sililowaniu. Na tym etapie odbyło się przekształcenie powierzchniowych jednostek hydroksylowych, powstałych z TEOSu w grupy trimetylosilanowe, które stanowią molekuły dystansowe. W tym celu, CITMS rozpuszczono w dichlorometanie ($9 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³) pod ochronną atmosferą argonu. Po uzyskaniu klarownego roztworu (po około dwóch godzinach) dodano do niego suchy wstępnie sfunkcjonalizowany proszek krzemionkowy i mieszano go grzejąc pod chłodnicą zwrotną przez 24 godziny. Gotowy silanowany proszek odzyskano przez odwirowanie i przemyto kilka razy dichlorometanem. Następnie materiał suszono w próżni w 120 °C przez co najmniej 24 godziny.

Podczas **etapu trzeciego (III)** jednostki cyjanopropyłowe zostały przekształcone w grupy kwasu propylowęgłowego (stanowiące kotwice dla molekuł $Mn_{12}-st$) poprzez hydrolizę. W tym celu uzyskany w poprzednim etapie proszek rozpuszczono w mieszaninie stężonego kwasu solnego (37%), acetonu i wody dejonizowanej przez 24 godziny grzejąc pod chłodnicą zwrotną. Dodanie acetonu jest konieczne, ponieważ powierzchnia sfer krzemionkowych jest silnie hydrofobowa po silanowaniu. Otrzymane próbki zostały kilkakrotnie przepłukane wodą dejonizowaną i acetonem, odwirowane i osuszone w próżni w temperaturze 120 °C przez co najmniej 24 godziny.

W ostatnim kroku (**etap IV**) dokonano funkcjonalizacji jednostek kotwiczących na powierzchni krzemionki przez molekuły $Mn_{12}-st$. W tym celu wstępnie sfunkcjonalizowany proszek krzemionkowy zawieszono w roztworze $Mn_{12}-st$ w dichlorometanie (na 0.1 g $Mn_{12}-st$ stosuje się 50 ml CH_2Cl_2). Tę zawiesinę mieszano przez noc w temperaturze pokojowej w atmosferze ochronnej argonu w ciemnej butelce. Otrzymane proszki odzyskano przez odwirowanie, przemyto pięciokrotnie dichlorometanem i suszono w próżni przez 10 godzin. Próbki przechowywano w lodówce w atmosferze argonu.

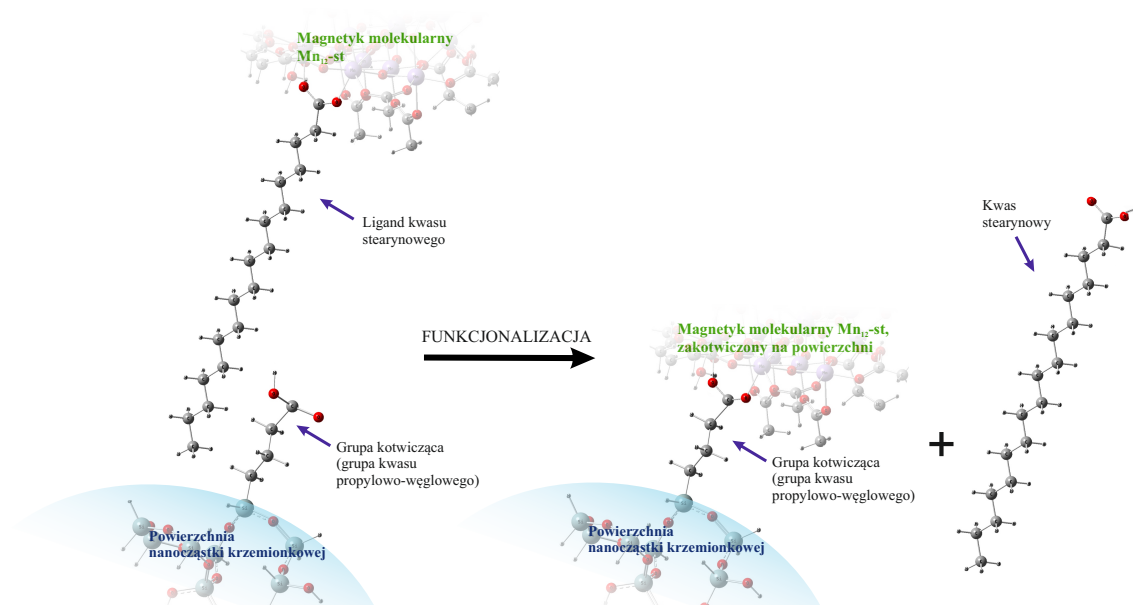
Powstały materiał powinien posiadać magnetyki molekularne unieruchomione na powierzchni substratu krzemionkowego poprzez wiązanie z jednostkami kotwiczącymi kwasu propylowęgłowego. Opisaną procedurę przedstawiono schematycznie na Rys. 3.8.



Rys. 3.9. Zdjęcia otrzymanego materiału kompozytowego — sferyczne nanocząstki krzemionkowe z osadzonymi magnetykami molekularnymi z różnym stosunkiem grup dystansowych do pojedynczej grupy kotwiczącej: zero (a), jeden (b), trzy (c), sześć (d) i dziewięć (e)

3.5 Opis uzyskanych materiałów kompozytowych

Obiektem badawczym niniejszej pracy było pięć materiałów kompozytowych (Rys. 3.9), otrzymanych zgodnie z wyżej opisaną procedurą syntezy. Dla każdej próbki zastosowano inną proporcję między prekursorami grup silanowych BNTES i TEOS - 0:1, 1:1, 3:1, 6:1 i 9:1 w czasie szczepienia. Ten stosunek wyznacza odpowiednio liczbę jednostek dystansowych przypadających na jedną molekułę kotwiczącą. W celu łatwej identyfikacji próbek wprowadzono następujące oznaczenie: SilS-Mn₁₂NX. W tym oznaczeniu, skrót SilS oznacza materiał substratu, Mn₁₂ oznacza osadzone na substracie molekuly Mn₁₂-st, a NX oznacza ilość jednostek dystansowych, przypadających na pojedynczą jednostkę kotwiczącą (liczba X=0, 1, 3, 6, 9). Tak, na przykład próbka oznaczona jako SilS-Mn₁₂N0 oznacza krzemionkę z osadzonymi magnetykami molekularnymi, nie zawierającą jednostek dystansowych (gęsto rozlokowane molekuly), podczas gdy próbka SilS-Mn₁₂N9 oznacza krzemionkę z osadzonymi magnetykami molekularnymi, zawierającą dziewięć grup



Rys. 3.10. Schematyczne przedstawienie ligandu kwasu stearynowego w molekułę $Mn_{12}-st$ i powierzchni krzemionki zawierającej grupę kwasu propylowo-węglowego oraz sposób kotwiczenia molekuły do powierzchni krzemionki

dystansowych przypadających na jedną jednostkę kotwiącą (silnie rozseparowane molekuły). Każdy z otrzymanych materiałów nanokompozytowych można scharakteryzować w następujący sposób:

- **Sils-Mn₁₂N0** — nanomateriał kompozytowy zawierający sferyczne nanocząstki krzemionkowe z gęsto osadzonymi na ich powierzchni molekułami $Mn_{12}-st$ (nie zawierają jednostek dystansowych);
- **Sils-Mn₁₂N1** — nanomateriał kompozytowy zawierający sferyczne nanocząstki krzemionkowe z osadzonymi na ich powierzchni molekułami $Mn_{12}-st$, w którym na każdą grupę kotwiczącą przypada jedna grupa dystansowa;
- **Sils-Mn₁₂N3** — nanomateriał kompozytowy zawierający sferyczne nanocząstki krzemionkowe z osadzonymi na ich powierzchni molekułami $Mn_{12}-st$, w którym na każdą grupę kotwiczącą przypadają trzy grupy dystansowe;
- **Sils-Mn₁₂N6** — nanomateriał kompozytowy zawierający sferyczne nanocząstki krzemionkowe z osadzonymi na ich powierzchni molekułami $Mn_{12}-st$, w którym na każdą grupę kotwiczącą przypada sześć grup dystansowych;
- **Sils-Mn₁₂N9** — nanomateriał kompozytowy zawierający sferyczne nanocząstki krzemionkowe z osadzonymi na ich powierzchni molekułami $Mn_{12}-st$, w którym na każdą grupę kotwiczącą przypada dziewięć grup dystansowych.

Ważnym punktem, który należy wyjaśnić, jest sposób kotwiczenia molekuł $Mn_{12}-st$

do powierzchni krzemionki zawierającej grupy funkcyjne. Jak opisano powyżej, osadzanie się każdego magnetyka molekularnego następuje w wyniku funkcjonalizacji powierzchni krzemionki, która zawiera aktywne grupy kwasu propylowo-węglowego: takie grupy funkcyjne odpowiadają za zakotwiczenie molekuł magnetycznych. Z drugiej strony, w strukturze molekuly $Mn_{12}-st$, klaster $Mn_{12}O_{12}$ jest otoczony przez ligandy mostkujące kwasu stearynowego. Takie mostki karboksylowe z anionów stearynianowych (StO^-) łączą ze sobą jony Mn^{3+} . Ponieważ jedną z głównych cech reaktywności chemicznej molekuł typu Mn_{12} jest zdolność do ulegania reakcjom wymiany karboksylanu [137], możemy przyjąć, że zakotwiczenie molekuly $Mn_{12}-st$ na powierzchni krzemionki zachodzi poprzez zastąpienie jednego (lub więcej) ligandów stearynianowych tej molekuly przez karboksylanową grupę funkcyjną powierzchni. W ten sposób każda pojedyncza molekula $Mn_{12}-st$ będzie zakotwiczona na powierzchni krzemionki z zachowaniem swojej struktury wewnętrznej. Opisana wyżej sytuacja jest przedstawiona schematycznie na Rys. 3.10.

Rozdział 4

Wyniki badań oraz ich dyskusja

4.1 Charakterystyka strukturalna

W celu potwierdzenia skuteczności założonych procedur syntezy oraz dokładnej charakterystyki struktury i własności uzyskanych nanomateriałów kompozytowych zastosowano szeroki wachlarz technik badawczych. Do określenia powierzchni właściwej materiałów stosowano technikę analizy sorpcji azotu (metoda BET: Brunauer, Emmett and Teller). Zakładany rozmiar i morfologię cząstek krzemionkowych analizowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (ang. *Scanning Electron Microscopy*, SEM). Do potwierdzenia funkcjonalizacji powierzchni molekułami magnetycznymi stosowano transmisyjną mikroskopię elektronową (ang. *Transmission Electron Microscopy*, TEM). Do badania chemicznego wiązania molekuł magnetycznych z podłożem dla próbek zawierających różne stężenia magnetyków molekularnych zastosowano różnicową impulsową anodową voltamperometrię strippingową (ang. *Differential Pulse Anodic Stripping Voltametry*, DPASV). Wreszcie, pomiary spektroskopii Ramana były stosowane do analizy struktury chemicznej oraz oddziaływań molekularnych w badanych materiałach nanokompozytowych.

4.1.1 Pomiar powierzchni właściwej metodą analizy sorpcji azotu

Metodyka pomiaru

Badanie powierzchni nanomateriałów opiera się na możliwości oszacowania liczby cząsteczek adsorbentu potrzebnych dokładnie do pokrycia ciała stałego pojedynczą lub kilkoma warstwami molekularnymi. Adsorpcję gazów (adhezję atomów lub molekuł gazu do powierzchni) na powierzchni ciała stałego opisuje teoria monowarstwowej adsorpcji Langmuira [138] oraz wielowarstwowa teoria adsorpcji BET [139]. Zgodnie z teorią BET równanie opisujące wielowarstwową adsorpcję cząstek gazowych na stałych adsorbentach

wygląda następująco:

$$\frac{W}{W_m} = \frac{C(p/p_0)}{(1 - p/p_0)(1 - p/p_0 + C(p/p_0))}, \quad (4.1)$$

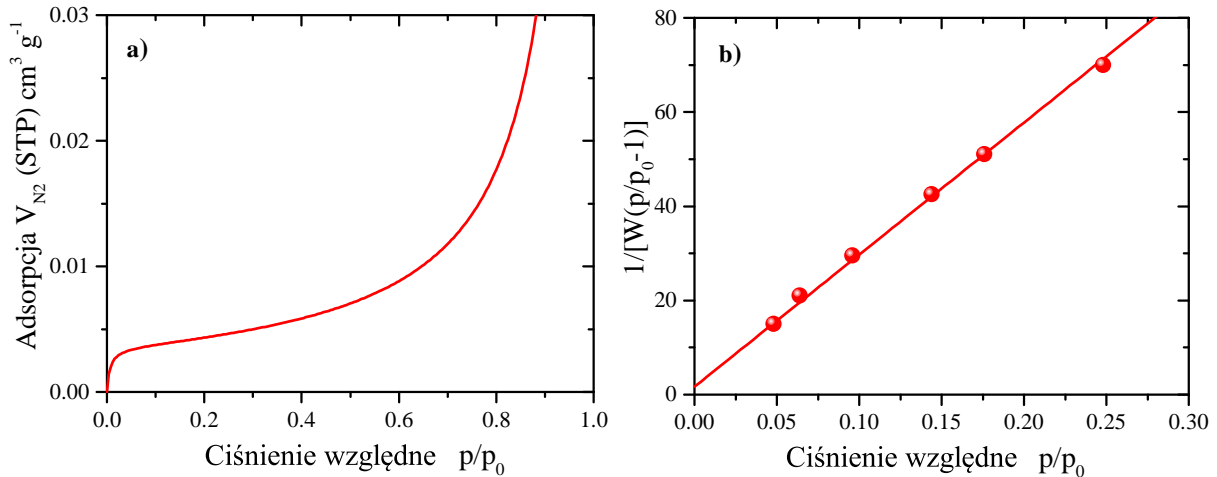
gdzie W to masa azotu zaadsorbowanego przy danym ciśnieniu względnym p/p_0 , W_m pokazuje pojemność monowarstwy, czyli objętość gazu zaadsorbowanego w standardowej temperaturze i ciśnieniu (ang. *standard temperature and pressure*, STP), a C to stała BET związana z energią adsorpcji w pierwszej adsorbowanej warstwie. Wartość stałej C jest wskaźnikiem wielkości interakcji między adsorbentem i adsorbatem.

W analizie powierzchni metodą BET jako adsorbat zwykle używa się azotu ze względu na jego dostępność w wysokiej czystości i silne oddziaływanie z większością ciał stałych. W związku z faktem, że interakcja między fazą gazową i stałą jest zwykle słaba, powierzchnia jest chłodzona ciekłym azotem N_2 w celu uzyskania wykrywalnych ilości adsorpcji. Na początku badania zadana ilość azotu jest stopniowo wpuszczana do celki z próbką. Względne ciśnienie niższe od atmosferycznego uzyskuje się poprzez stworzenie warunków częściowej próżni. Po osiągnięciu ciśnienia nasycenia, dalsza adsorpcja przestaje zachodzić (niezależnie od dalszego wzrostu ciśnienia). Podczas tej procedury, bardzo precyzyjne i dokładne przetworniki ciśnienia monitorują zmiany ciśnienia spowodowane procesem adsorpcji. Po utworzeniu warstw adsorpcyjnych próbkę wyjmuje się z azotu i ogrzewa, aby spowodować uwolnienie zaadsorbowanego azotu z materiału i oszacować jego ilość. W wyniku tego, zebrane dane mogą być przedstawione w postaci izotermy BET, która pokazuje ilość zaadsorbowanego gazu w funkcji ciśnienia względnego.

Szczegóły przeprowadzonych pomiarów i analiza uzyskanych wyników

Do analizy BET sferycznych nanocząstek krzemionkowych wykorzystano system sorpcji gazu Quantachrome Nova 1200e. Jest to w pełni zautomatyzowany, wielopunktowy analizator sorpcji azotu, z możliwością zastosowania metody BET, umożliwiającą pomiary powierzchni w zakresie od $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ do ponad $4000 \text{ m}^2/\text{g}$. Wszystkie próbki zawierające osadzone magnetyki molekularne zostały zsyntetyzowane na bazie tego samego materiału — sferycznych nanocząstek krzemionkowych (otrzymanych w trakcie jednej syntezy) — wystarczyło zatem dokonać pomiaru wyłącznie takiej próbki referencyjnej. Struktura materiału i powierzchnia właściwa dla wszystkich próbek z osadzonymi molekułami Mn_{12-st} pozostały zasadniczo niezmienione.

Izotermę adsorpcji dla sferycznych nanocząstek krzemionki przedstawiono na Rys. 4.1a. Dane pomiaru zostały zebrane przy stałej temperaturze 77 K. Jak widać, otrzymana krzywa ma kształt typowy dla przypadku adsorpcji na nieporowatych materiałach proszkowych (brak histerezy na adsorpcji i desorpcji). Jako wynik, można ją odnieść do izoterm typu II według klasyfikacji BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller) [140]. Ana-



Rys. 4.1. Izoterma adsorpcji azotu (a) i wykres BET dla adsorpcji azotu (b) dla próbki SilS badanej w temperaturze 77 K

lizując kształt tej krzywej, można wnioskować, że obserwowany punkt przegięcia izotermy wystąpił w pobliżu zakończenia pierwszej zaadsorbowanej monowarstwy. Przy dalszym wzroście ciśnienia względnego uzupełnia się drugą i wyższe warstwy, aż do momentu nasycenia, kiedy liczba zaadsorbowanych warstw staje się nieskończona [141].

W celu pomiaru powierzchni właściwej na podstawie teorii BET, równanie (4.1) należy przepisać w postaci zlinearyzowanej:

$$\frac{1}{W(p_0/p - 1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} (p/p_0). \quad (4.2)$$

Biorąc teraz dane izotermiczne otrzymane z zakresu ciśnień parcjalnych od 0.05 do 0.3, na podstawie tego równania możliwe jest uzyskanie wykresu BET (Rys. 4.1b) dla badanej próbki. Z takiego wykresu, stosując regresję najmniejszych kwadratów, można otrzymać nachylenie i punkt przecięcia linii prostej z osią y , co daje możliwość wyznaczenia pojemności monowarstwy W_m i stałej BET C . Po określeniu W_m pole powierzchni S można obliczyć za pomocą następującego równania:

$$S = \frac{W_m N A_m}{M}, \quad (4.3)$$

gdzie N to liczba Avogadro ($6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), M to masa molowa adsorbentu, a A_m to przekrój adsorpcyjny jednej molekuly gazu (adsorbentu). Biorąc pod uwagę, że dla azotu $M = 28.013 \text{ g/mol}$ i $A_m = 0.162 \text{ nm}^2$ otrzymujemy dla próbki referencyjnej wartość powierzchni właściwej równą $S = 12.342 \text{ m}^2/\text{g}$. Otrzymana wartość jest zbliżona do wartości opisywanych w literaturze dla tego typu materiału [97, 142].

Uzyskane wyniki potwierdzają, że badane materiały cechują się stosunkowo dużą powierzchnią właściwą. Co za tym idzie, otrzymane sferyczne nanocząstki krzemionkowe

dają możliwość immobilizacji wystarczającej liczby magnetyków molekularnych na powierzchni do dokładnego zbadania ich właściwości magnetycznych oraz optycznych.

4.1.2 Skaningowa mikroskopia elektronowa

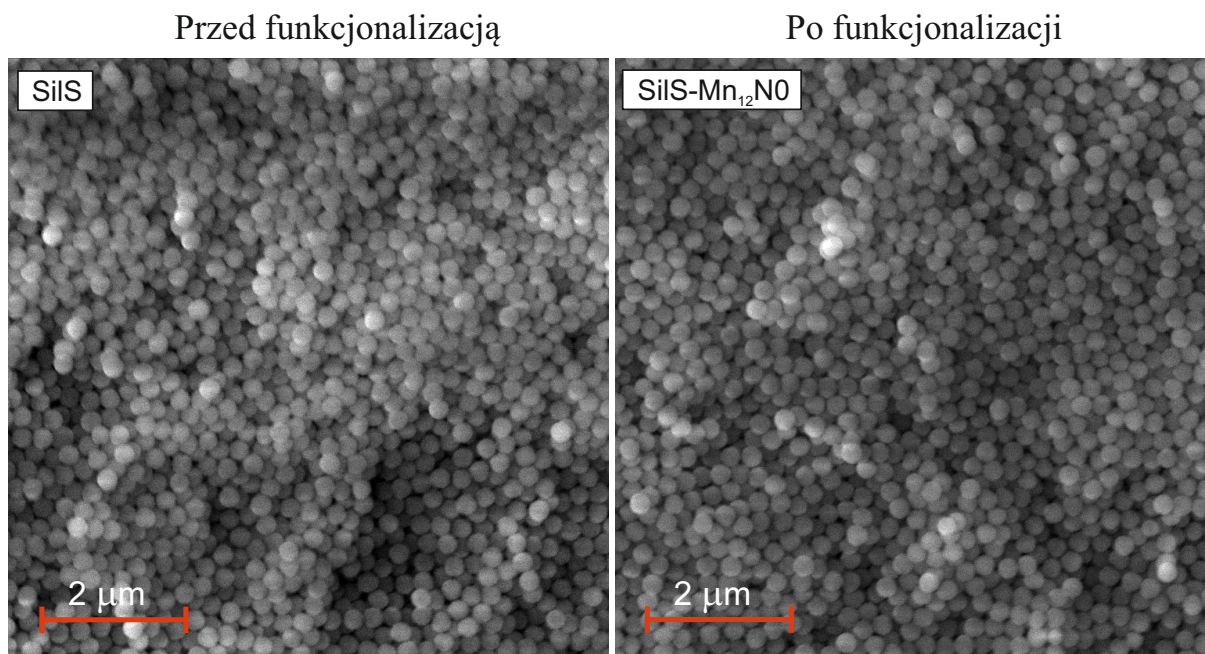
Metodyka pomiaru

Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) jest urządzeniem pozwalającym na uzyskanie obrazów topografii powierzchni oraz anali składu próbki z rozdzielczością mniejszą niż mikrometr [143]. Zasada działania opiera się na wykorzystaniu efektów pojawiających się, gdy powierzchnia obiektów jest napromieniowana silnie skupioną wiązką elektronów. W wyniku oddziaływania wiązki elektronów z analizowaną próbką powstają niskoenergetyczne elektrony wtórne (ang. *secondary electrons*, SE), które są zbierane przez detektor wtórnych elektronów mikroskopu. Intensywność sygnału elektrycznego detektora zależy zarówno od charakteru próbki (w mniejszym stopniu), jak i od jej topografii (w większym stopniu) w obszarze oddziaływania. W ten sposób można uzyskać mapę reliefową analizowanego obszaru. W konstrukcji mikroskopu, cienka wiązka elektronowa jest generowana przez działło elektronowe (które działa jako źródło elektronów) i jest skupiana przez soczewki elektroniczne (zwykle elektromagnetyczne, czasem elektrostatyczne) [144].

Wyniki badań mikroskopii SEM

Skaningową mikroskopię elektronową badanego nanokompozytu przeprowadzono na systemie TESCAN VEGA 3 SBH wyposażonym w katodę wolframową. Wszystkie badane próbki w postaci proszku zostały zamocowane na specjalnym stoliku pomiarowym, pokrytym węglową taśmą przewodzącą. Próbki były obrazowane w trybie wysokiej próżni przy napięciu przyspieszającym 15 kV przy użyciu detektora SE.

Pierwszym etapem badań była analiza próbki referencyjnej — czystego substratu krzemionkowego SiS nie posiadającego zakotwiczonych molekuł magnetycznych. Jak widać na Rys. 4.2, taka próbka zawiera monodispersyjne sferyczne nanocząstki o jednakowej wielkości i kształcie, co potwierdza prawidłową syntezę materiału podłoża [84]. Ponadto, próbka z osadzonymi na powierzchni magnetykami molekularnymi SiS-Mn₁₂N₀ wykazuje zachowanie kształtu cząstek krzemionkowych po funkcjonalizacji bez widocznych aglomeracji. Jak również widać z obrazów SEM, w obu próbkach nie zaobserwowano zanieczyszczeń i produktów ubocznych reakcji. Co więcej, sfunkcjonalizowana próbka nie zawiera widocznych aglomeracji molekuł Mn₁₂, co wskazuje na wysokie prawdopodobieństwo ich separacji i depozycji na powierzchni sferycznych cząstek krzemionkowych.



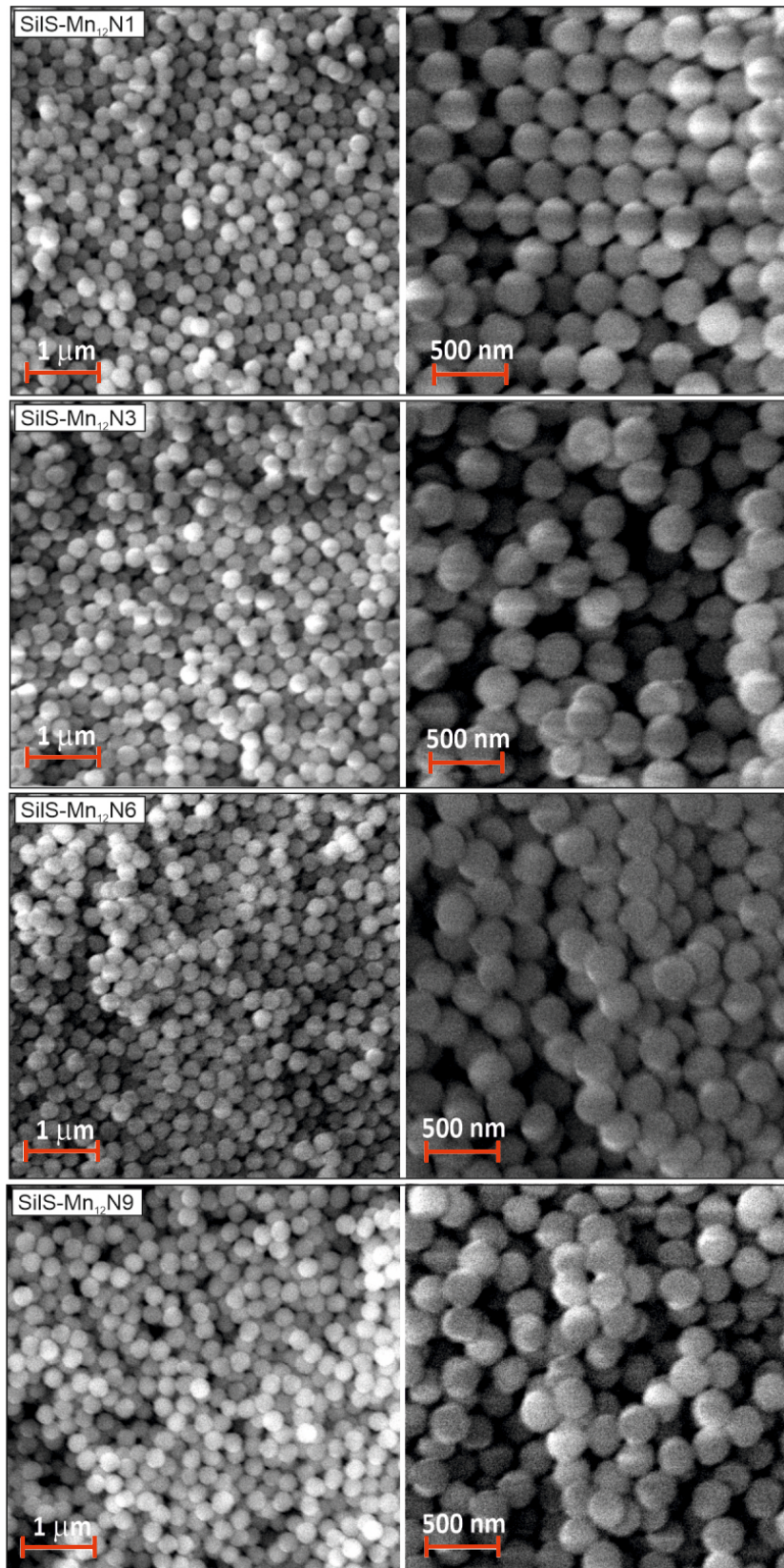
Rys. 4.2. Obrazy SEM sferycznych nanocząstek krzemionkowych bez zakotwiczonych na powierzchni molekuł (lewy rysunek) i po funkcjonalizacji molekułami Mn_{12} -st (prawy rysunek)

Kolejnym etapem badań mikroskopii SEM była analiza próbek z różnym stosunkiem grup dystansowych do jednostki kotwiczącej, czyli próbek $SiIS-Mn_{12}NX$, $X=1, 3, 6, 9$ (Rys. 4.3). Jak widać, wszystkie próbki zachowują monodispersyjne cząstki krzemionkowe bez zaobserwowanych aglomeracji lub zanieczyszczeń. Stosowanie większego powiększenia próbek daje możliwość przybliżonego oszacowania rozmiarów cząstek krzemionkowych. Jak widać, wszystkie badane próbki dają bardzo podobny obraz SEM z kształtem i rozmiarem cząstek podobnym dla każdej próbki.

4.1.3 Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Metodyka pomiaru

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) jest wszechstronną techniką analizy morfologii, rozmiaru, struktury krystalograficznej i składu chemicznego szerokiej gamy nanomateriałów [145]. TEM zapewnia znacznie wyższą rozdzielczość przestrzenną niż SEM. Taka technika może ułatwić badanie struktury wewnętrznej i analizę cech w skali atomowej (w zakresie kilku nanometrów). W technice TEM tworzenie obrazów odbywa się za pomocą wiązki elektronów, podobnie do techniki SEM, jednak zasada działania w tym przypadku jest nieco inna. Ogólnie, w transmisyjnej mikroskopii elektronowej stosuje się wiązkę elektronów o wysokiej energii w zakresie 60 — 350 keV przechodzącą przez cienką próbkę. Elektrony w tym przypadku odchylają się przez atomy badanego



Rys. 4.3. Obrazy SEM próbek o różnym stosunku grup dystansowych do pojedynczej grupy kotwiczącej

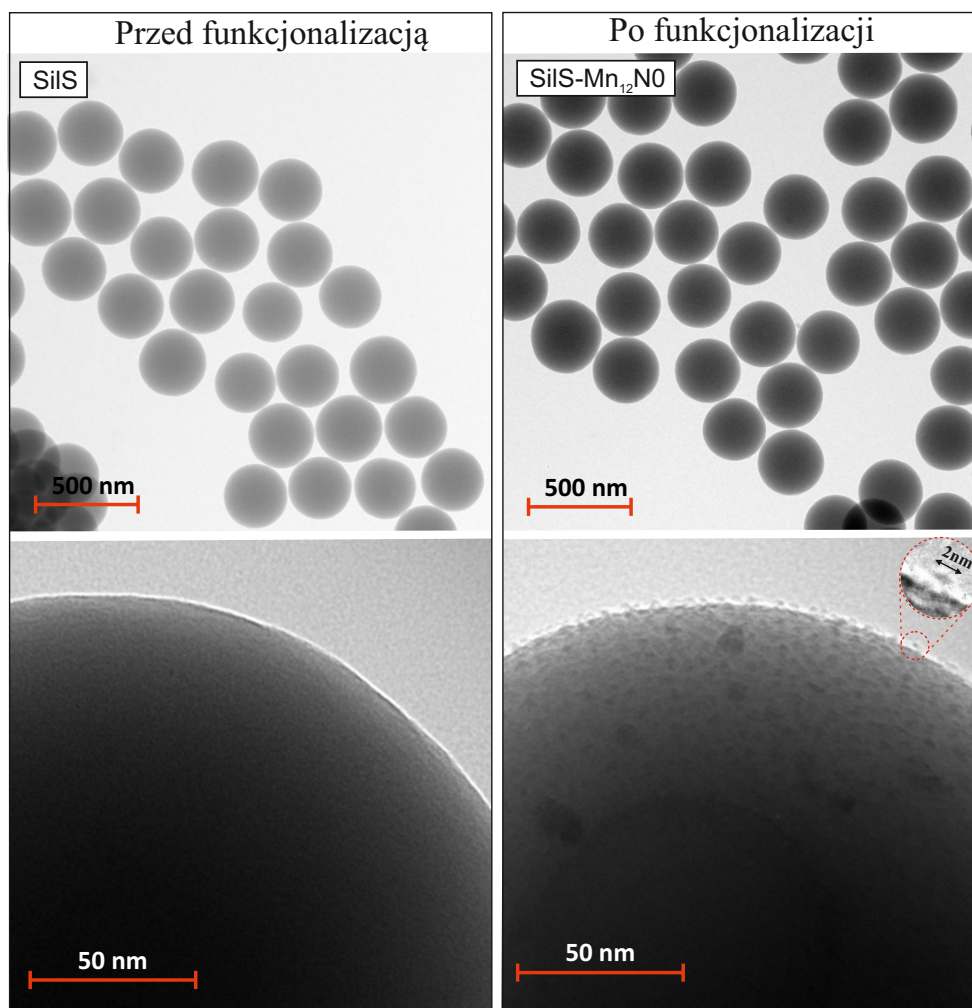
materiału pod małymi kątami i przechodząc przez niego z niewielkimi stratami energii, wchodzi do układu soczewek magnetycznych, które tworzą obraz struktury wewnętrznej na ekranie luminescencyjnym. W tym przypadku możliwe jest osiągnięcie rozdzielczości rzędu 0.1 nm, co odpowiada powiększeniom do $1.5 \cdot 10^6$ razy. Rozproszone elektrony są zatrzymywane przez diafragmy, średnica których w dużej mierze decyduje o kontraście obrazu. TEM jest uważana za najpopularniejszą technikę charakteryzowania nanomateriałów w mikroskopii elektronowej [146].

Wyniki mikroskopii oraz ich analiza

W celu potwierdzenia depozycji molekuł $Mn_{12}-st$ na powierzchni sferycznych nanocząstek krzemionkowych oraz analizy ich kotwiczenia do podłoża przeprowadzono analizę TEM dla wszystkich badanych próbek. Do takich badań wykorzystano mikroskop elektronowy FEI Tecnai G2 20 X-TWIN, wyposażony w źródło emisji LaB6 i kamerę FEI Eagle 2 K Charged Coupled Device (CCD) (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA).

W pierwszej kolejności przeanalizowane zostały obrazy TEM czystej krzemionki (SiS) w porównaniu do próbki po pełnej funkcjonalizacji molekułami magnetycznymi (SiS- $Mn_{12}N_0$). Otrzymane obrazy zostały przedstawione na Rys. 4.4. W przypadku obu próbek przy małym powiększeniu obserwuje się jednorodne sferyczne cząstki krzemionkowe o jednakowym rozmiarze. Wyraźnie widoczna geometria nanocząstek krzemionkowych daje możliwość określenia wartości ich średnicy, która jest podobna dla wszystkich próbek i wynosi około 300 nm, jak założono podczas syntezy. Dokładniejszej analizy można dokonać obserwując krzemionkę przy większym powiększeniu — poszczególne molekuly można jednoznacznie zaobserwować w postaci wysp na powierzchni nanocząstek krzemionkowych. Osadzone molekuly są wyraźnie widoczne na horyzoncie sferycznych nanocząstek krzemionkowych (na granicy planarnej projekcji sfer krzemionkowych), co pozwala w przybliżeniu określić ich wielkość i geometrię. Osadzone molekuly są widoczne jako elipsoidy, z dłuższą osią między 2 a 3 nm, oraz krótszą osią około 1 nm. Wymiary te są zgodne z teoretycznym rozmiarem pojedynczej molekuly $Mn_{12}-st$ oraz są podobne do eksperymentalnie oszacowanych dla $Mn_{12}-ac$ [147]. Zauważmy, że geometria magnetyków molekularnych $Mn_{12}-st$ różni się od $Mn_{12}-ac$ ze względu na obecność długich łańcuchów kwasu stearynowego. Należy zauważyć również, że badana próbka nie wykazuje żadnej aglomeracji molekuł $Mn_{12}-st$. Dodatkowy pomiar dyfrakcji rentgenowskiej nie wykazał żadnych pików krystalicznych, typowych dla objętościowego $Mn_{12}-st$ (patrz: Supplementary Materials w [148]).

Kolejnej istotnej obserwacji można dokonać patrząc w wysokim przybliżeniu na osadzone molekuly. Jak widać (Rys. 4.4) magnetyki molekularne na powierzchni krzemionki nie przylegają do niej ściśle, ale są od niej w niewielkim stopniu oddalone. To jest

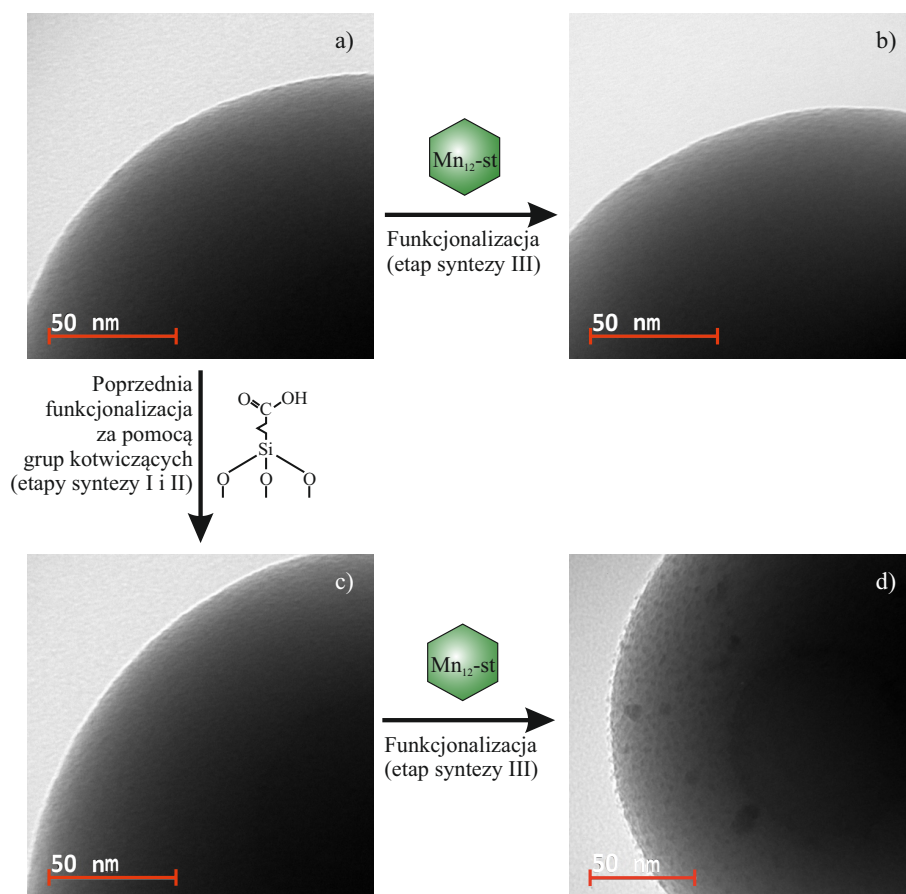


Rys. 4.4. Obrazy TEM sferycznych nanocząstek krzemionkowych przed funkcjonalizacją (po lewej stronie) i po funkcjonalizacji molekułami $Mn_{12}-st$ (po prawej stronie)

prawdopodobnie spowodowane stosowaniem jednostek kotwiczących z kwasu propylowo-węglowego, posiadających długi łańcuch propylowy. Fakt ten jest szczególnie ważny dla właściwości magnetycznych magnetyków molekularnych, ponieważ gdy takie molekuły są blisko przylegające do podłoża, mogą w większości przypadków utracić swoje właściwości magnetyczne [56, 149].

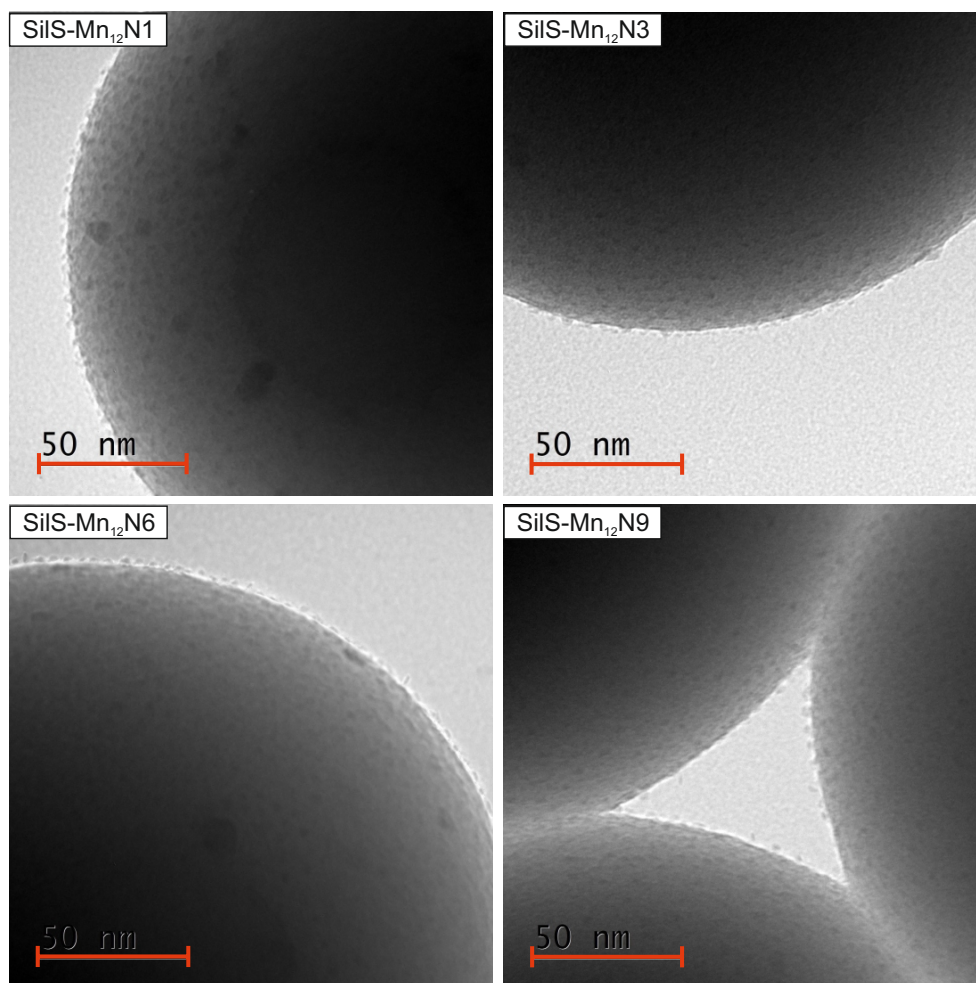
Aby dodatkowo potwierdzić, że molekuły Mn_{12} są zakotwiczone na powierzchni krzemionki poprzez grupy kwasu propylowo-węglowego, jak zakładano podczas syntezy, przeprowadzona została funkcjonalizacja molekułami magnetycznymi sferycznych nanocząstek krzemionkowych, które nie zawierały uprzednio osadzonych jednostek kotwiczących. W tym celu, do sferycznych nanocząstek krzemionkowych, zawierających wyłącznie powierzchniowe grupy hydroksylowe (Rys. 4.5a), zastosowano od razu trzeci etap (etap III syntezy), czyli bezpośrednią funkcjonalizację magnetykami molekularnymi. Jak widać, uzyskany materiał (Rys. 4.5b) nie zawiera żadnych widocznych molekuł na powierzchni,

podczas gdy materiał który był poprzednio sfunkcjonalizowany jednostkami kotwiczącymi z kwasu propyloowo-węglowego (Rys. 4.5c) wykazuje (po osadzeniu magnetykami $Mn_{12}-st$) widoczne pokrzyżcie powierzchni molekułami (Rys. 4.5d). Na tej podstawie można z dużym prawdopodobieństwem stwierdzić, że molekuły $Mn_{12}-st$ są zakotwiczone na powierzchni krzemionki poprzez grupy kwasu propyloowo-węglowego.



Rys. 4.5. Weryfikacja tezy o powierzchniowym kotwiczeniu molekuł $Mn_{12}-st$ poprzez grupy kwasu propyloowo-węglowego: obrazy TEM sferycznych nanocząstek krzemionkowych przy zastosowaniu różnej kolejności etapów syntezy: przed funkcjonalizacją (a), po funkcjonalizacji molekułami $Mn_{12}-st$ z pominięciem pokrycia substratu grupami kotwiczącymi (b), po funkcjonalizacji powierzchni grupami kwasu propyloowo-węglowego (c), po funkcjonalizacji molekułami $Mn_{12}-st$ z zachowaniem etapu pokrycia substratu grupami kotwiczącymi kwasu propyloowo-węglowego i po dalszej funkcjonalizacji molekułami $Mn_{12}-st$ (d)

Następnym etapem analizy TEM było zbadanie powierzchni próbek o różnym stosunku grup dystansowych do jednostek kotwiczących, czyli próbek $SilS-Mn_{12}N1$, $SilS-Mn_{12}N3$, $SilS-Mn_{12}N6$ i $SilS-Mn_{12}N9$. Jak widać na Rys. 4.6, wszystkie próbki wykazują obecność osadzonych na powierzchni molekuł. Porównując obserwowane materiały można zauważyć, że w przypadku próbek $SilS-Mn_{12}N1$, $SilS-Mn_{12}N3$ i $SilS-Mn_{12}N6$ zakotwiczone

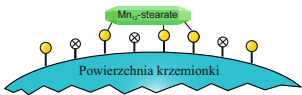
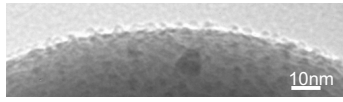
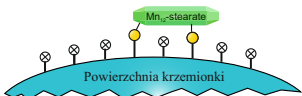
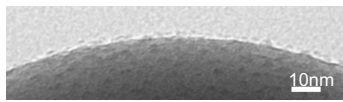
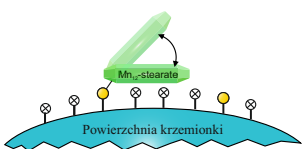
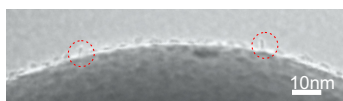
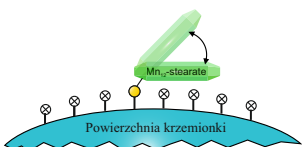
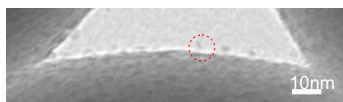


Rys. 4.6. Obrazy TEM sferycznych nanocząstek krzemionkowych zawierające pojedyncze molekuły $Mn_{12} - st$ zakotwiczone na powierzchni przy różnym stężeniu jednostek dystansowych

na powierzchni molekuły są bardzo gęsto umieszczone — ich rozkład na powierzchni jest bardzo podobny. Z innej strony, w przypadku próbki SiIS-Mn₁₂N9 wyraźnie widać spadek liczby zakotwiczonych molekuł $Mn_{12} - st$. W tym miejscu podkreślić należy, że podobnie jak w przypadku próbki SiIS-Mn₁₂N0, przeprowadzone zostały dodatkowe badania, potwierdzające chemiczne kotwiczenie molekuł do powierzchni krzemionki poprzez grupy kwasu propylowo-węglowego, jak zakładano podczas syntezy. Wszystkie próbki z jednostkami dystansowymi, zostały w tym celu zmierzone na różnych etapach syntezy za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (patrz: Supplementary Materials w [150]).

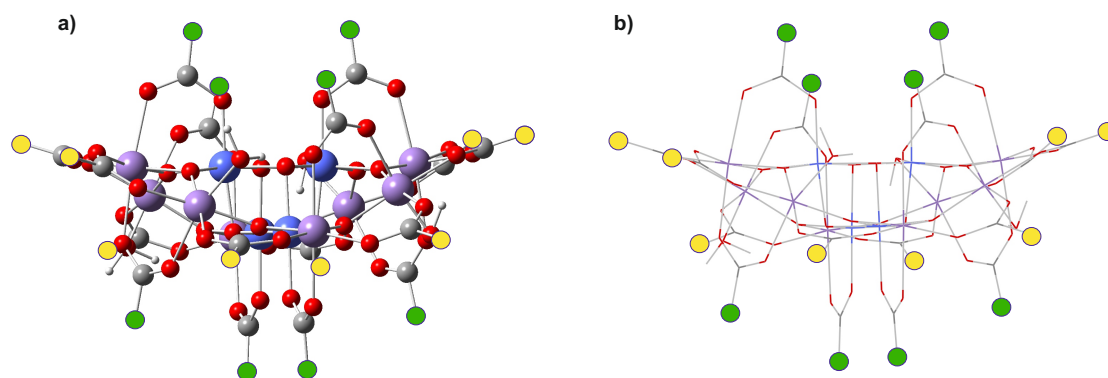
Interesujących obserwacji można dokonać przez dokładniejszą analizę obrazów TEM każdej próbki zawierającej grupy dystansowe. Dokładna obserwacja molekuł osadzonych na horyzoncie sferycznych nanocząstek krzemionkowych pozwala określić sposób ich kotwiczenia do powierzchni (patrz Rys. 4.6). Liczba jednostek dystansowych w róż-

Tab. 4.1. Wizualizacja sposobów kotwiczenia molekuł $Mn_{12}-st$ do powierzchni krzemionki w zależności od gęstości jednostek kotwiczących wraz z odpowiednimi obrazami TEM

Próbka	Stosunek grup dystansowych do grupy kotwiczącej	Schemat graficzny	Obraz TEM
SilS- $Mn_{12}N1$	1:1		
SilS- $Mn_{12}N3$	3:1		
SilS- $Mn_{12}N6$	6:1		
SilS- $Mn_{12}N9$	9:1		

Notacja: ● - grupa kotwicząca; ⊗ - grupa dystansowa

nych próbkach wpływa nie tylko na rozkład molekuł $Mn_{12}-st$, ale także na sposób ich wiązania z powierzchnią. Fakt ten jest bardzo ważny, ponieważ sposób osadzenia magnetyków molekularnych na powierzchni może bezpośrednio wpływać na ich właściwości magnetyczne. Aby właściwie to zrozumieć należy najpierw rozważyć budowę pojedynczej molekuly $Mn_{12}-st$ i sposób jej przyłączania do powierzchni prefunkcjonalizowanej krzemionki. Rysunek 4.7 przedstawia strukturę molekuly $Mn_{12}-st$ (dla przejrzystości łańcuchy kwasu stearynowego pominięto). Jak stwierdzono wcześniej (patrz Rozdział 3), sposób kotwiczenia magnetyka molekularnego $Mn_{12}-st$ do powierzchni polega na wymianie ligandu stearynowego tej molekuly na grupę kwasu propyloowo-węglowego na powierzchni krzemionki. W ten sposób można założyć, że pojedyncza molekula $Mn_{12}-st$ posiada 16 punktów kotwiczenia z powierzchnią: osiem na obwodzie molekuly i po cztery od góry i od dołu molekuly (co odpowiada żółtym i zielonym kropkom, jak pokazano na Rys. 4.7). Jak można wywnioskować na podstawie obrazów TEM, molekuly są preferencyjnie przyłączone do powierzchni poprzez wiązanie kwasu propyloowo-węglowego w taki sposób, że największa płaszczyzna powierzchni molekuly jest prostopadła do promienia sfery krzemionkowej. Biorąc to pod uwagę, można stwierdzić, że taki magnetyk



Rys. 4.7. Model klastra $Mn_{12}O_{12}$ z jednostkami kwasu karboksylowego ($-COO$) pokazujący położenie atomów (a) i same wiązania (b). Na rysunkach pokazano możliwe punkty łączenia molekuly z grupami kotwiczącymi powierzchni krzemionki: osiem na obwodzie molekuly (żółte kropki) i po cztery od góry i od dołu molekuly (zielone kropki). Dla przejrzystości pominięto łańcuchy alkanowe

molekularny może być zakotwiczony na powierzchni za pomocą jednego, dwu, trzech albo czterech wiązań (co odpowiada ilości punktów kotwiczenia od góry albo od dołu największej płaszczyzny powierzchni molekuly). Kotwiczenie molekuly w ten sposób (przez wiele wiązań) jest widoczne w przypadku próbek SilS- $Mn_{12}N_0$, SilS- $Mn_{12}N_1$ i SilS- $Mn_{12}N_3$. Jednak bliższa analiza obrazu TEM próbek SilS- $Mn_{12}N_6$ i SilS- $Mn_{12}N_9$ pokazuje ważną różnicę w sposobie zakotwiczenia niektórych molekuly. Te ostatnie próbki posiadają magnetyki molekularne o odmiennej orientacji na powierzchni. Można zatem wywnioskować, że liczba wiązań między powierzchnią krzemionki a molekulą zależy od gęstości jednostek kotwiących na powierzchni krzemionki — gdy jednostki kotwiczące są gęsto rozmieszczone, molekula $Mn_{12}-st$ posiada z podłożem wiele wiązań (dwa, trzy lub nawet cztery). W tym przypadku magnetyk molekularny jest stosunkowo sztywny i ma orientację z największą płaszczyzną prostopadłą do promienia sfery krzemionkowej. W przypadku jednostek kotwiczących umieszczonych stosunkowo daleko od siebie (kiedy stosuje się większą liczbę jednostek dystansowych), molekula magnetyczna ma wiązanie z podłożem przez jeden punkt i może zmieniać orientację w przestrzeni. Opisana sytuacja jest przedstawiona schematycznie wraz z potwierdzającymi obrazami TEM w Tabeli 4.1.

4.1.4 Różnicowa impulsowa anodowa voltamperometria strippingowa

Metodyka pomiaru

Przeprowadzona analiza TEM potwierdziła depozycję molekuly na powierzchni i

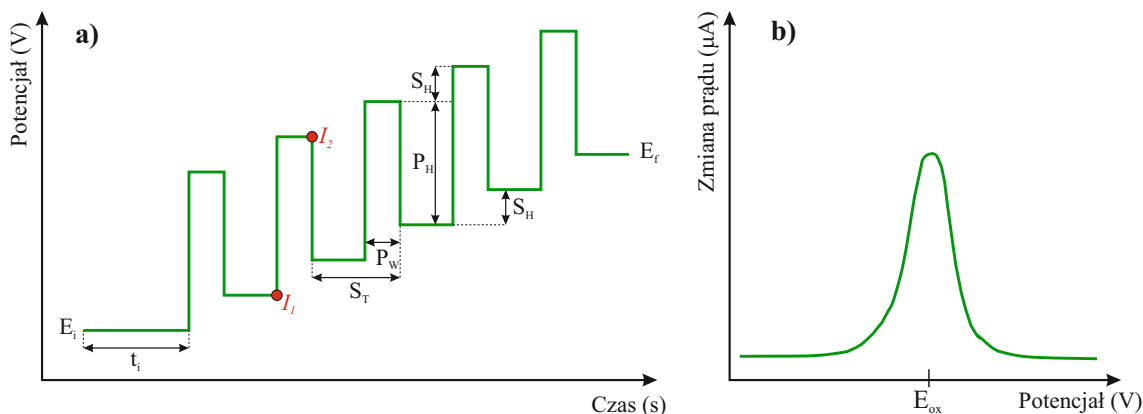
pokazała możliwe sposoby ich rozmieszczenia (z różnymi stopniami swobody). Jednakże, aby właściwie oszacować sposób wiązania molekuł z powierzchnią i względną gęstość osadzonych magnetyków molekularnych w różnych próbkach, należy zastosować bardziej precyzyjne metody, pozwalające na względny pomiar ilościowy osadzonych molekuł. Dlatego też, w kolejnym etapie badań stosowano różnicową impulsową anodową woltamperometrię strippingową (DPASV). Taka technika elektrochemiczna ma bardzo niskie granice wykrywalności zaabsorbowanych jonów (zakres ppb), a także pozwala na otrzymanie jakościowych i ilościowych wyników. To daje możliwość wykrycia i ilościowego oszacowania nawet śladowego stężenia badanej substancji [151, 152].

Typowy sprzęt do takiego pomiaru składa się zwykle z układu trzech elektrod: elektrody roboczej, przeciwelektrody i elektrody referencyjnej. Elektroda robocza jest podłożem, na którym zachodzi reakcja osadzania. Elektroda referencyjna służy do utrzymania stabilności napięcia dla elektrody roboczej, podczas gdy przeciwelektroda jest wykorzystywana do utrzymania niezakłóconego przepływu prądu. Do różnych roztworów elektrolitów używa się różnych elektrod referencyjnych. Najczęściej wykorzystywaną do testów elektrochemicznych i zastosowań przemysłowych jest elektroda $Ag/AgCl$, która jest prosta w wytwarzaniu, posiada wysoką stabilność i nie jest toksyczna. Analiza woltamperometryczna polega na przyłożeniu potencjału między elektrodą roboczą a elektrodą referencyjną oraz pomiarze przepływu prądu między elektrodą roboczą i przeciwelektrodą [153]. Badana reakcja zachodzi na elektrodzie roboczej, która jest zwykle wykonana z metali szlachetnych, w tym złota, platyny, rtęci albo z węgla szklanego. Podkreślić należy jednak, że w przypadku pomiarów przedstawionych w niniejszej pracy, jest ona substratem na którym osadzono badane molekuly.

W celu uzyskania maksymalnego sygnału od badanego materiału w pomiarach anodowej woltamperometrii stosuje się tryb strippingowy. W takim przypadku pomiar odbywa się dwuetapowo. Na etapie wstępnym (tzw. zateżanie — ang. *preconcentration step*) metale badanego materiału, które są w postaci kationów (M^{n+} , gdzie n to stopień utlenienia) osadzają się na elektrodzie roboczej w wyniku utraty części elektronów w reakcji redukcji:



Na etapie strippingu, poprzez przyłożenie pewnego potencjału anodowego, stopniowo zwiększanego, osadzone metale są z powrotem utleniane do odpowiednich kationów i przechodzą do roztworu (równanie (4.5)). Potencjał utleniania każdego materiału jest wyjątkowy, co zapewnia czułość i selektywność analizy. Proces ten połączony jest z rejestracją prądu przepływającego przez celę pomiarową.



Rys. 4.8. Profil wariacji przyłożonego potencjału w DPASV (na rysunku E_i to potencjał początkowy, E_f to potencjał końcowy, S_T to okres impulsu, P_W to szerokość impulsu, P_H to amplituda impulsu, S_H to przyrost potencjału) (a) oraz wykres zależności przyrostu prądu przewodnictwa w zależności od przykładanych impulsów potencjału (E_{ox} to potencjał oksydacji związku, który jest źródłem sygnału) (b). Wartość przyrostu prądu dla danego potencjału impulsu to $\Delta I = I_2 - I_1$



Pomiar jest realizowany poprzez przyłożenie krótkich impulsów potencjału ($P_W = 10 - 100$ ms) o ograniczonej amplitudzie ($P_H = 1 - 100$ mV), i pomiar płynącego prądu, a w zasadzie przyrostu tego prądu, jak pokazano na Rys. 4.8a. Prąd jest mierzony bezpośrednio przed przyłożeniem impulsu I_1 i na końcu impulsu I_2 , a różnica między nimi $I_2 - I_1$ pokazuje przyrost prądu w czasie danego impulsu potencjału [153]. Powstałe voltamogramy prądu impulsowego mają postać falową z punktem przegięcia odpowiadającym potencjałowi półfalowemu przewidywanej reakcji utleniania lub redukcji (Rys. 4.8b). Rejestrowana wartość potencjału, odpowiadająca położeniu piku/maksimum na wykresie DPASV pozwala na charakterystykę i określenie substancji zaabsorbowanej na elektrodzie roboczej. Powierzchnia piku jest proporcjonalna do ilości zaabsorbowanych jonów. Warto podkreślić, że piki symetryczne odpowiadają reakcjom odwracalnym, podczas gdy niesymetryczne reakcją nieodwracalnym. Technika impulsu różnicowego jest najczulszą z technik voltametrycznych i pozwala na osiągnięcie najniższej możliwej granicy oznaczalności [154].

Wyniki badań DPASV

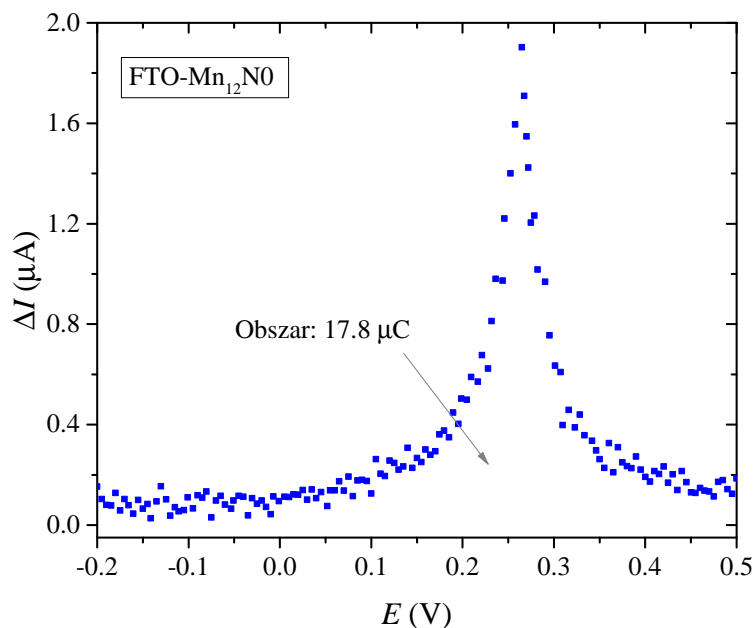
W celu ilościowego oszacowania liczby wiązań między podłożem a molekułami $Mn_{12}-st$ wykonano analizę DPASV dla próbki nie zawierającej grup dystansowych oraz próbek o różnym stosunku jednostek dystansowych do grupy kotwiczącej. W tym miejscu

podkreślić należy, że proszkowa postać próbek uniemożliwia badania elektrochemiczne, dlatego też do tego rodzaju pomiarów przygotowano próbki osadzone nie na sferycznej krzemionce, ale na szkle przewodzącym (szkło pokryte tlenkiem cyny domieszkowanym fluorem — ang. *fluorine-doped tin oxide*, FTO). Taki materiał posiada niską rezystywność powierzchniową, termiczną stabilność, a przede wszystkim powierzchnię podobną do krzemionki — pokrytą powierzchniowymi grupami hydroksylowymi, umożliwiającymi funkcjonalizację. Z wyłączeniem przygotowania krzemionki sferycznej, proces syntezy materiałów przeprowadzono identycznie, jak opisano w Rozdziale 3.

W przypadku materiałów będących przedmiotem niniejszej pracy, badanie DPASV pozwala tak naprawdę na określenie nie tyle ilości magnetyków molekularnych zgromadzonych na powierzchni, co określenie ilości wiązań pomiędzy magnetycznymi molekułami a powierzchnią. Woltametria daje bowiem informację o przyroście prądu przewodnictwa, a zatem o ilości elektronów płynących pomiędzy elektrodą pracującą a roboczą, niezbędna do oksydacji badanego materiału. W ten sposób można zatem porównać różnice w ilości wiązań między powierzchnią a molekułą w różnych próbkach z podłożem. Na podstawie podobieństwa powierzchni FTO i krzemionki, zakładamy tu, że badania prowadzone dla próbek osadzonych na FTO będą dawać informację mogącą się odnosić również do próbek osadzonych na sferycznej krzemionce.

Pomiar DPASV przeprowadzono za pomocą potencjostatu/galwanostatu SP200 (Bio-Logic Inc., Seyssinet-Pariset, Francja) w temperaturze pokojowej w komorze trójelektrodowej. Jako elektrodę roboczą zastosowano warstwę FTO funkcjonalizowaną Mn_{12-st} za pomocą grup kwasu propylowo-węglowego. Jako przeciwelektrodę wykorzystano blaszkę platynową, a jako elektrodę referencyjną zastosowano $Ag/AgCl$. Pomiar elektrochemiczny wykonano w elektrolicie 0.1 M $NaNO_3$ w zakresie napięć od -0.2 do +0.5 eV.

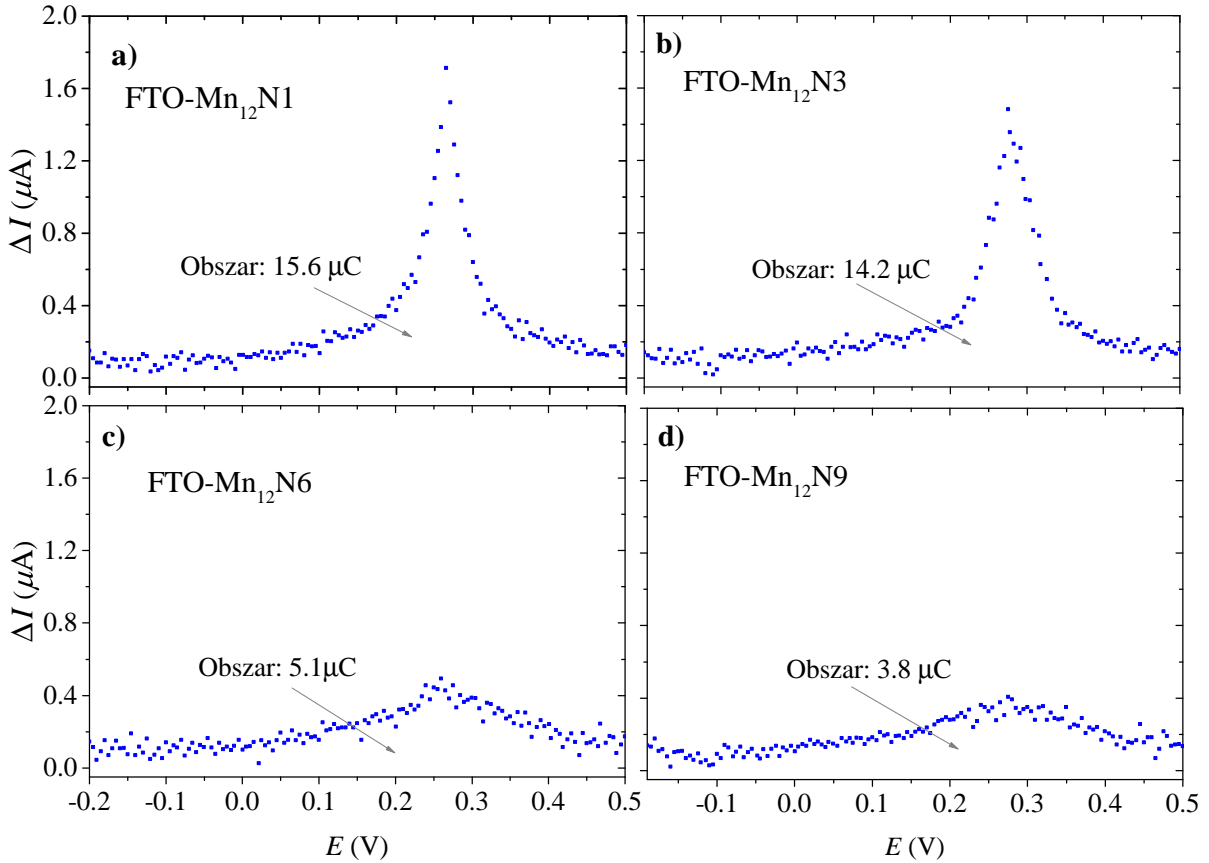
Woltamperogramy DPASV dla próbki nie zawierającej grup dystansowych przedstawiono na Rys. 4.9. Jak można zauważyć, na wykresie wyraźnie widoczny jest charakterystyczny pik strippingowy przy około +0.28 V, co potwierdza obecność zakotwiczonych molekuł Mn_{12-st} . Położenie tego piksu wskazuje, że w badanej próbce molekuły są związane chemicznie z substratem [155] a nie adsorbowane fizycznie, bowiem stosunkowo wysoka wartość potencjału jest typowa dla próbek związanych kowalencyjno-spolaryzowanymi wiązaniami jednostek węglowych [129, 156]. Co więcej, pik jest dobrze zlokalizowany dla badanej próbki. Na tej podstawie można stwierdzić, że jonizacja zachodząca podczas pomiaru, związana z transportem ładunku, pojawia się w wyniku zrywania wiązań między grupami węglanowymi a jonami manganu w magnetykach molekularnych. Dodatkowym faktem to potwierdzającym jest brak jakichkolwiek pików strippingowych dla próbek funkcjonalizowanych molekułami Mn_{12-st} , które nie zawierały grup kotwiczących (patrz Supplementary Materials w [150]). Oczywiście należy wziąć pod uwagę również



Rys. 4.9. Woltamperogram (DPASV) dla próbki na bazie FTO z osadzonymi na powierzchni magnetykami molekularnymi $Mn_{12}-st$ bez grup dystansowych

możliwą dekompozycję molekuł $Mn_{12}-st$. Jednak w takim przypadku obserwowany na wykresie DPASV pik (albo raczej piki) miałyby inne położenia, nie typowe dla strippingu wiązań węglowych. Oczywiście, taka możliwość nie może być całkiem wykluczona, jest jednak mało prawdopodobna.

Woltamperogramy DPASV dla próbek zawierających grupy dystansowe przedstawione na Rys. 4.10. Dla wszystkich tych próbek, analogicznie jak dla próbki FTO-Mn₁₂N0, obserwowane są charakterystyczne piki strippingowe przy około +0.28 V. To potwierdza, że każda z tych próbek również zawiera molekuly $Mn_{12}-st$ związane chemicznie z substratem. Porównując wykresy DPASV dla próbki bez jednostek dystansowych i próbek z jedną, trzema, sześcioma i dziewięcioma grupami dystansowymi (na pojedynczą grupę kotwiczącą) widoczna jest różnica w wartościach prądu obserwowanych pików. W celu oszacowania względnej ilości zaabsorbowanej substancji (czy raczej ilości wiązań pomiędzy magnetykami molekularnymi a podłożem) należy brać pod uwagę wartość pola powierzchni pod wykresem DPASV, która określa ilość przenieszonego ładunku. Jak widać, wartość ta jest maksymalna dla próbki bez grup dystansowych (Rys. 4.9) i stale maleje wraz ze wzrostem ich stężenia w próbkach (Rys. 4.10). Przy czym, dla próbek FTO-Mn₁₂N1 i FTO-Mn₁₂N3 spadek jest dużo mniejszy, niż dla pozostałych. Wynika to prawdopodobnie z na tyle gęstego obsadzenia powierzchni grupami kotwiczącymi w próbce wyjściowej (FTO-Mn₁₂N0), że pomiędzy punktami kotwiczenia magnetyków molekularnych nadal są wolne grupy propylowo karboksylowe. Zatem zwiększenie ilości grup dystansowych w pierwszej kolejności eliminuje te właśnie grupy kotwiczące (nie-



Rys. 4.10. Woltamperogram (DPASV) dla próbek na bazie FTO z osadzonymi na powierzchni magnetykami molekularnymi $Mn_{12}-st$ przy stosowaniu różnego stosunku grup dystansowych do pojedynczej grupy kotwiczącej: 1:1 (a), 3:1 (b), 6:1 (c) i 9:1 (d)

wielki spadek ilości wiązań, mniejszy, niż wynikałoby z zakładanego spadku ilości grup kotwiczących), a dopiero z dalszym wzrostem ilości grup dystansowych (FTO-Mn₁₂N₆ i FTO-Mn₁₂N₉) ubytek ilości grup kotwiczących przekłada się bezpośrednio na spadek ilości wiązań (i również ilości związanych molekuł) i oczekiwany spadek przyrostu przewodnictwa elektrycznego z potencjałem. Patrząc na to z innej strony można stwierdzić, że próbka FTO-Mn₁₂N₀ ma największą ilość wiązań i że ich względna ilość stale maleje wraz ze wzrostem jednostek dystansowych. W rezultacie większa ilość jednostek dystansowych powoduje zmniejszenie ilości wiązań między powierzchnią a molekułami $Mn_{12}-st$, ale nie koniecznie zmniejszenie ilości zaktowiczonych molekuł, co wynika z obserwacji TEM (Rozdział 4.1.3). Zatem, wraz ze zwiększaniem ilości grup dystansowych, w pierwszej kolejności zmniejsza się ilość wiązań pomiędzy $Mn_{12}-st$ a podłożem (do trzech grup dystansowych na jednostkę kotwiczącą), a z dalszym obniżaniem ilości spejserów, maleje już ilość związanych na powierzchni molekuł magnetycznych. W ten sposób wytłumaczyć można rozbieżności pomiędzy badaniami elektrochemicznymi a obserwacjami mikroskopowymi. Dodatkowo, uznać można że próbka SiS-Mn₁₂N₆ (lub FTO-Mn₁₂N₆)

jest optymalną ze względu na potencjalne własności magnetyczne. Posiada względnie wysoką liczbę unieruchomionych molekuł $Mn_{12}-st$ (podobną do próbek SilS-Mn₁₂N1 i SilS-Mn₁₂N3) przy czym niektóre z nich mają swobodę poruszania na powierzchni. Teoria ta została dodatkowo potwierdzona w dalszych rozdziałach.

4.1.5 Spektroskopia Ramana

Metodyka pomiaru

Spektroskopia oscylacyjna Ramana jest jedną z najczęściej stosowanych metod analizy chemicznej. Technika ta pozwala na uzyskanie szczegółowych informacji o składzie chemicznym, fazie i polimorfii, krystaliczności i oddziaływaniach molekularnych w materii. Spektroskopia Ramana opiera się na interakcji światła z wiązaniami chemicznymi w materiale. Główną informacją uzyskaną w spektroskopii oscylacyjnej są częstotliwości normalnych drgań molekuł lub sieci krystalicznej. Porównanie tych częstotliwości z danymi literaturowymi pozwala na identyfikację substancji, a przypisanie określonych częstości do charakterystycznych częstości pewnych grup tworzących molekułę pomaga w określeniu jej struktury [157]. Co więcej, wyznaczenie intensywności pasm widmowych odpowiadających drganiom każdej molekuły dostarcza informacji o ilościowym składzie materiałów [158].

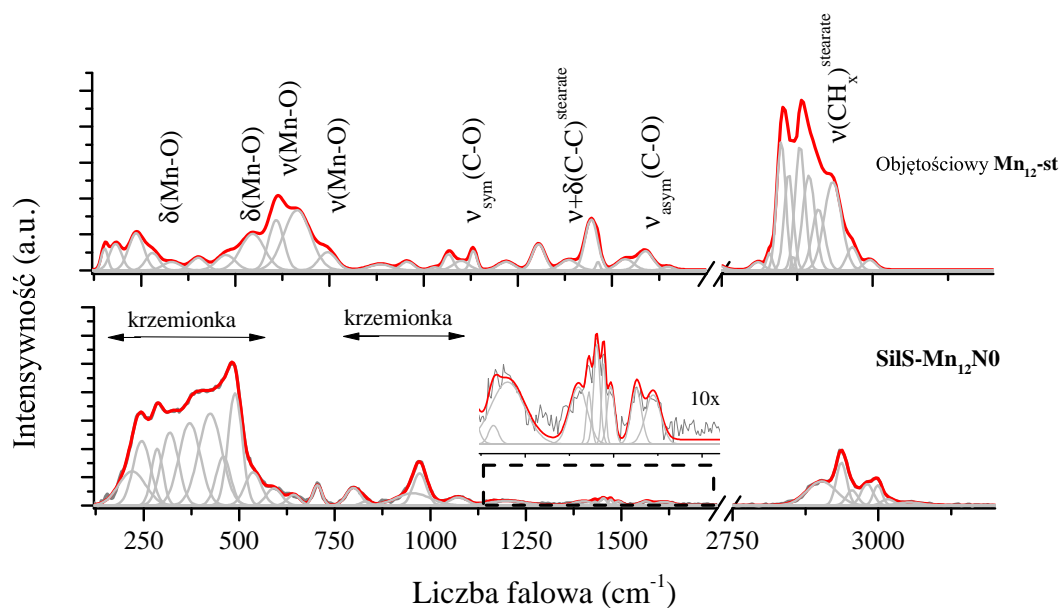
W spektroskopii Ramana próbka jest napromieniowana promieniowaniem monochromatycznym, powodując przejście molekuły lub kryształu w stan silnie wzbudzony. Późniejsza relaksacja może nastąpić zarówno z powrotem do stanu podstawowego (który odpowiada rozpraszaniu światła Rayleigha), jak i do stanu innego niż stan podstawowy. W tym drugim przypadku niewielka ilość światła emitowana podczas relaksacji ma mniejszą (rozpraszanie Stokesa) lub wyższą (rozpraszanie anty-Stokesa) energię w porównaniu z kwantem pochłoniętym w zależności od struktury chemicznej badanego materiału. Ponieważ w temperaturze pokojowej tylko niewielka liczba molekuł substancji znajduje się w stanie oscylacyjnym wzbudzonym, rozpraszanie Stokesa jest bardziej prawdopodobne niż rozpraszanie anty-Stokesa. Uzyskane widma oscylacyjne umożliwiają badanie nie tylko dynamiki wewnątrz-molekularnej (wewnętrznych rotacji czy ruchów atomów o dużych amplitudach), ale także oddziaływań międzymolekularnych. Spektroskopia wibracyjna jest skuteczną metodą badania struktury kompleksów o różnym charakterze. Widmo Ramana zawiera szereg pików, pokazujących intensywność i pozycję długości fali światła rozproszonego Ramana. Każdy pik odpowiada określonej wibracji wiązania molekularnego, w tym poszczególnym wiązaniami, takim jak $C-C$, $C=C$, $N-O$, $C-H$ itp., oraz grupom takich wiązań [159].

Wyniki spektroskopii Ramana

Spektroskopia Ramana dla sferycznych nanocząstek krzemionkowych funkcjonalizowanych przez magnetyki molekularne $Mn_{12}-st$ była przeprowadzona za pomocą konfokalnego mikroskopu Ramana firmy WITec CRM alpha 300R wyposażonego w chłodzony powietrzem laser na ciele stałym ($\lambda = 532$ nm, moc 30 mW i 5 mW na próbce) oraz kamerę CCD. Promieniowanie lasera wzbudzającego było sprzężone z mikroskopem przez światłowód jednomodowy o średnicy $50 \mu\text{m}$. Zastosowano powietrzny obiektyw Olympus MPLAN (100x/0.90NA). Światło rozproszone Ramana było skupione na włóknie wielomodowym (średnica $100 \mu\text{m}$) i monochromatorze z siatką 600 linii/mm. Widma Ramana sumowano w 30 skanach z czasem całkowania 30 s i rozdzielczością 3 cm^{-1} . Spektrometr i monochromator skalibrowano przy użyciu linii rozpraszania Ramana płytki silikonowej (520.7 cm^{-1}). Po pomiarach wszystkie widma poddano obróbce poprzez korektę linii podstawowej, usuwanie promieni kosmicznych i analizę dopasowania pików w pakiecie oprogramowania GRAMS. Na koniec widma normalizowano do pasm krzemionki, aby potwierdzić wpływ stężenia grup $Mn_{12}-st$ w układzie, a także czasu i temperatury.

Celem badań spektroskopowych było potwierdzenie zachowania struktury i prawidłowej konfiguracji magnetyków molekularnych $Mn_{12}-st$ po depozycji na powierzchni krzemionki. Aby poprawnie przeanalizować taki materiał kompozytowy, należy przede wszystkim dokładniej zbadać i zinterpretować strukturę objętościowego $Mn_{12}-st$ (Rys. 4.11). Według literatury typowe pasma ramanowskie magnetyków $Mn_{12}-st$ znajdują się w trzech obszarach widmowych: $2800 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ z silnymi i średnio silnymi intensywnościami pasm odpowiadającymi drganiom rozciągającym grup metylu $\nu(CH_3)$ i metylenu $\nu(CH_2)$ w alkilowej konfiguracji stearynianu, $1100 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ z pasmami oscylacyjnych modów skoordynowanych grup karboksylanowych oraz modów deformacyjnych metylowych i metylenowych stearynianu, a także $200 - 770 \text{ cm}^{-1}$ wyznaczone przez rozciągania i drgania odkształcające wiązań $Mn - O$ [81, 160, 161]. Obszary te są dość dobrze oddzielone od innych pasm, co jest szczególnie ważne w przypadku analizy systemów kompozytowych, takich jak magnetyki molekularne na powierzchni krzemionki.

W pierwszej kolejności została przeanalizowana próbka SilS- $Mn_{12}N0$ w porównaniu do objętościowego $Mn_{12}-st$ (Rys. 4.11). Warto zwrócić uwagę, że stężenie $Mn_{12}-st$ ściśle determinuje intensywność pasm w rozpatrywanych rejonach tj. pasma grup CH_x , $x = 2,3$ ze względu na dużą polaryzowalność, są stosunkowo intensywne, nawet przy bardzo niskim stężeniu grup stearynianowych, podczas gdy inne pasma w obszarze fingerprintu mają zwykle niską intensywność. Stąd pasma w obszarze $1100 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ były 10-krotnie powiększone, a ich położenie wynikało jedynie z analizy dopasowania (patrz Rys. 4.11). Efekt ten odpowiada stosunkowo niewielkiemu stężeniu molekuł $Mn_{12}-st$ zakotwiczonej na powierzchni krzemionki. W tym obszarze dwa słabo intensywne pasma



Rys. 4.11. Widma Ramana próbki SiIS-Mn₁₂N0 w porównaniu do objętościowego Mn₁₂–st. Widma zostały dopasowane z wykorzystaniem oprogramowania GRAMS z minimalną liczbą komponentów. Czarny prostokąt wskazuje obszar charakterystyczny dla drgań jednostek stearynianowych

o położeniu 1608 i 1570 cm⁻¹ pochodzą z trybów asymetrycznego rozciągania C – O i korelują z tworzeniem kompleksu Mn₁₂ – st z ligaturowanymi karboksylanami w dwukleszczowym kwasie stearynowym [80, 161]. Pozostałe pasma przy 1496, 1473, 1453, 1430 i 1423 cm⁻¹ wynikają z modów rozciągania w kwasie stearynianowym, podczas gdy pasmo około 1173 – 1203 cm⁻¹ odpowiada symetrycznej wibracji rozciągającej C – O ligandu [81]. Istotną rzeczą stwierdzoną podczas analizy spektralnej jest brak pasm w pobliżu 1700 cm⁻¹, co świadczy o braku wolnych kwasów karboksylowych i potwierdza obecność w pełni przereagowanego kwasu stearynowego funkcjonalizującego powierzchnię krzemionki.

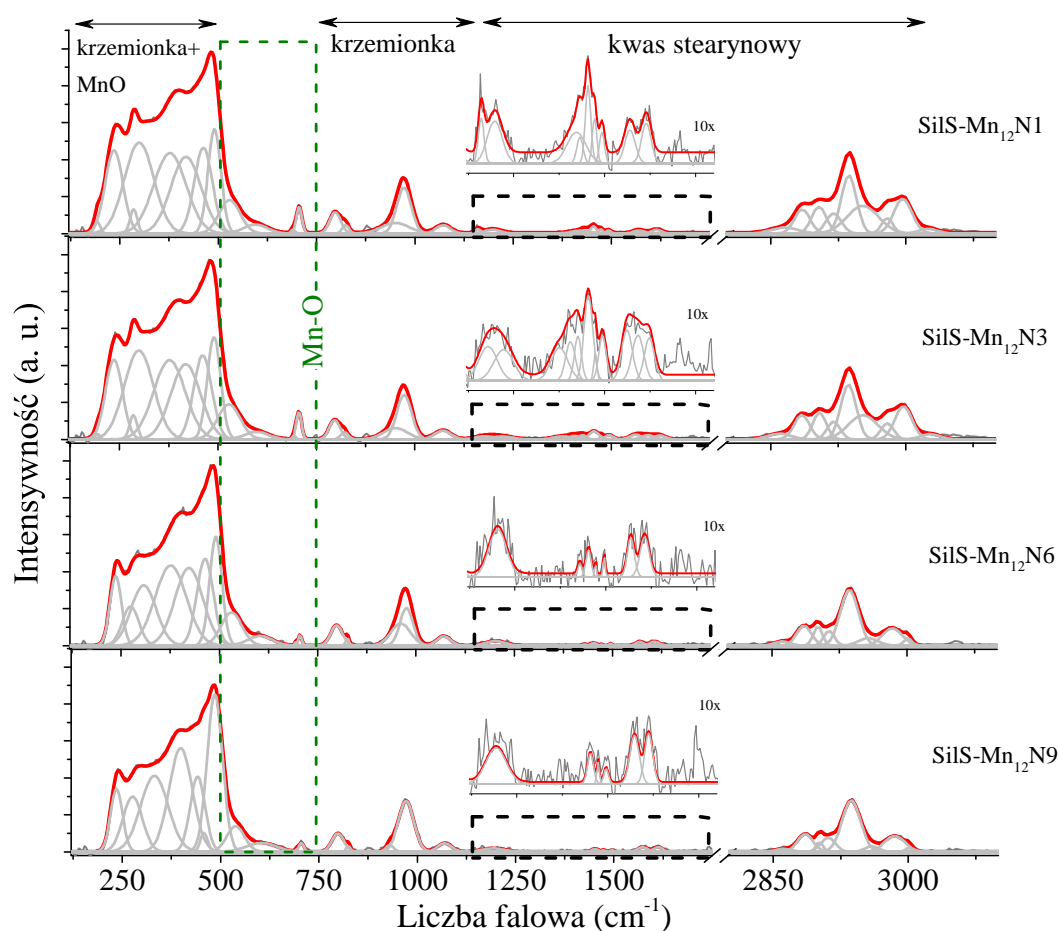
Należy zauważyć, że obecność substratu krzemionkowego przeszkadza dokładnej analizie widma w obszarze niskich częstotliwości, szczególnie w przypadku analizy drgań Mn – O lub modów odkształcenia alkilowego fragmentu stearynianu. W objętościowej strukturze Mn₁₂–st te pasma znajdują się w pobliżu 500 – 700 cm⁻¹, ale w przypadku materiału kompozytowego na ten obszar silnie wpływają pasma od krzemionki. W tym kontekście pasma Mn – O są raczej słabo reprezentowane i pokrywają się z pasmami krzemionki. W rezultacie obszar ten, zwłaszcza biorąc pod uwagę Mn₁₂ – st, powinien być uwzględniany teoretycznie, podczas gdy położenie pasma lub intensywności uzyskane dzięki procedurze dopasowania nie są bardzo dokładnie skorelowane z literaturą. Dlatego też, biorąc pod uwagę połączony układ krzemionki i magnetyków Mn₁₂–st, warto przyjrzeć się charakterystyce strukturalnej substratu krzemionkowego. Tutaj, zgodnie z

literaturą i danymi teoretycznymi, widma Ramana odpowiadające strukturze krzemionki są zwykle podzielone na dwa obszary przypisane wibracjom całych fragmentów cząsteczek: modom deformacji nadbudów krzemionki średniego rzędu ($150 - 850 \text{ cm}^{-1}$), oraz tetraedrycznym modom oscylacyjnym krzem-tlen Q_n (gdzie $n = 0 - 4$ oznacza liczbę mostkujących tlenów przypadających na tetraedr SiO_4) ($850 - 1250 \text{ cm}^{-1}$). Co więcej, nadbudowy krzemionki zasięgu średniego rzędu składają się z nakładających się pasm pochodzących z drgań jednostek strukturalnych i szkieletu krzemionki [162, 163], gdzie główne pasma odpowiadają nożycowym drganiom tlenu n-członowego pierścienia o $n = 3, 4, 5, 6$. Ponadto ich liczba i intensywność silnie zależą od liczby atomów w pierścieniu. W ten sposób strukturę molekularną analizowanych sferycznych cząstek krzemionkowych wyznacza szereg pasm odpowiadających oddychającym modom drgań w obrębie pierścieni trzy- i czteroczłonowych oraz modom odkształcenia $O - Si - O$ charakterystycznym dla pięcio-, sześćo-członowych jednostek krzemionkowych [164, 165, 166]. Inne pasma z obszaru $150 - 850 \text{ cm}^{-1}$ znalezione w okolicy 800 cm^{-1} zwykle wynikają z defektów krzemionki.

Interpretacja pasm pojawiających się w obszarze $850 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ odpowiada z kolei jakości trójwymiarowej sieci krzemionkowej [167, 168, 169]. Procedura dopasowania ujawnia obecność trzech pasm z maksimami przy $936, 977, 1066 \text{ cm}^{-1}$ związanymi z drganiami rozciągającymi $Si - O - Si$ (Rys. 4.11). Świadczy o tym wyraźnie mała depolimeryzacja sieci krzemionki i tworzenie się podstruktur z końcowymi atomami tlenu [170, 171]. Dokładniej, nisko położone pasma skupione na 936 i 977 cm^{-1} mogą wskazywać na pojawienie się dwóch nie-mostkujących tlenów (ang. *non-bridging oxygen*, NBO), podczas gdy pasmo przy 1066 cm^{-1} na symetryczne drgania rozciągające końcowych atomów tlenu z jednym NBO [172]. Stosunkowo niska liczba pasm tego obszaru potwierdza funkcjonalizację sieci krzemionkowej przez molekuly Mn_{12-st} , prawdopodobnie z powodu dezaktywacji nie-mostkujących tlenów przez stearynianowe jednostki funkcyjne.

Powyższa analiza potwierdza, że magnetyki molekularne Mn_{12-st} w badanym materiale kompozytowym są zakotwiczone na powierzchni nanocząstek krzemionkowych w sposób zakładany podczas syntez i posiadają prawidłową strukturę molekularną. Na kolejnym etapie badań przeprowadzona została analiza spektroskopii Ramana próbek zawierających jednostki dystansowe (SilS- $Mn_{12}N1$, SilS- $Mn_{12}N3$, SilS- $Mn_{12}N6$ i SilS- $Mn_{12}N9$), aby porównać, jak zwiększenie liczby grup dystansowych w takich próbkach wpływa na strukturę i stężenie zakotwiczonych molekuł Mn_{12-st} (Rys. 4.12).

Podobnie jak w przypadku próbki SilS- $Mn_{12}N0$, pasma pochodzące z struktury molekuł Mn_{12-st} mają bardzo małą intensywność w porównaniu z typowymi pasmami substratu krzemionkowego. Jest to dość problematyczne w zakresie niskich częstotliwości, zwłaszcza biorąc pod uwagę pasma pochodzące z modów $Mn - O$, które generalnie



Rys. 4.12. Widma Ramana próbek z różnym stosunkiem grup dystansowych do pojedynczej grupy kotwiczącej. Widma zostały dopasowane z wykorzystaniem oprogramowania GRAMS z minimalną liczbą komponentów. Czarne prostokąty wskazują obszar charakterystyczny dla drgań jednostek stearynianowych a zielony prostokąt pokazuje obszar charakterystyczny dla drgań $Mn - O$ w konfiguracji $Mn_{12} - st$

pokrywają się z pasmami krzemionki. Porównanie wszystkich badanych próbek w tym obszarze częstotliwości jednak może być przeprowadzone na podstawie analizy pasma położonego w okolicy 704 cm^{-1} (obszar zaznaczony zielonym prostokąciem na Rys. 4.12). Intensywność tego pasma, odpowiadającego drganiom grup $Mn - O$, różni się dla próbek o różnym stosunku grup dystansowych do jednostki kotwiczącej. Jak widać, intensywność jest podobna dla próbek SilS- $Mn_{12}N1$ i SilS- $Mn_{12}N3$ i nieco niższa dla próbek SilS- $Mn_{12}N6$ i SilS- $Mn_{12}N9$. Należy zauważyć jednak, że na podstawie analizy tego pasma trudno jest dokładnie oszacować stężenie magnetyków molekularnych w różnych próbkach. Dlatego kluczowe jest bardziej szczegółowe przyjrzenie się innemu zakresowi widmowemu.

Obszar $1100 - 1800\text{ cm}^{-1}$ jest mniej podatny na wpływ struktury krzemionkowej i charakteryzuje się głównie modami stearynianowymi pochodzącymi od molekuł $Mn_{12} - st$,

czyli grupami metylowymi, metylenowymi i karboksylowymi [81]. Podobnie jak w przypadku próbki SilS-Mn₁₂N0, niska intensywność tych pasm wynikała z bardzo niskiego udziału Mn₁₂–st w materiale kompozytowym. Pomimo pewnych ograniczeń powiększone widmo Ramana z tego obszaru ujawniło układ pasm typowych dla objętościowego Mn₁₂–st. Jak widać, układ takich pasm, zarówno pod względem liczby, jak i intensywności jest bardzo zbliżony dla próbek SilS-Mn₁₂N1 i SilS-Mn₁₂N3. Te wyniki wydają się w pełni zgodne z wcześniejszymi założeniami, że takie próbki posiadają bardzo podobne stężenie magnetyków molekularnych, a różnica polega na liczbie wiązań molekuł z krzemionką. Stopniowe zmniejszanie się jednostek kotwiczących doprowadziło do znacznego zmniejszenia intensywności pasma i ich liczby dla pozostałych dwóch próbek (SilS-Mn₁₂N6 i SilS-Mn₁₂N9). Dwa stosunkowo słabo intensywne pasma skupione wokół 1612 i 1576 cm⁻¹ wynikają z modów rozciągania karboksylowego C–O i korelują z tworzeniem kompleksu Mn₁₂–st z ligandowymi karboksylanami w dwukleszczowym kwasie stearynowym. Zmiana ich intensywności dla różnych próbek jest jednak trudna do interpretacji, ale ich obecność we wszystkich analizowanych próbkach świadczy o poprawności procedury syntezy.

Ciekawych obserwacji można dokonać w przypadku pasm z obszaru 2800 — 3100 cm⁻¹ odpowiadającego drganiom rozciągającym grup metylowych i metylenowych w alkilowej konfiguracji stearynianu [81, 160, 161]. Analiza pasm tego regionu wydaje się najbardziej miarodajna ze względu na ich duże natężenie, zwłaszcza w stosunku do innych pasm stearynianowych. Warto tutaj również zaznaczyć, że sygnał był wcześniej kalibrowany do najbardziej intensywnych pasm krzemionkowych. Zgodnie z tym założeniem wydaje się, że intensywność pasm CH_x (x = 2, 3) zmniejsza się wraz z zmniejszeniem liczby jednostek kotwiczących.

Przeprowadzona analiza spektroskopii Ramana potwierdza obecność magnetyków molekularnych Mn₁₂–st na powierzchni sferycznych nanocząstek krzemionkowych i ich prawidłową konfigurację dla wszystkich badanych próbek. Jednak, ze względu na bardzo małą koncentrację osadzonych molekuł (w porównaniu do substratu krzemionkowego) trudnym jest dokładne porównanie ich stężenia w różnych próbkach.

4.2 Statyczne i dynamiczne własności magnetyczne

Rozdział ten przedstawia analizę własności magnetycznych materiałów kompozytowych na bazie sferycznych nanocząstek krzemionkowych (d = 300 nm) z osadzonymi na powierzchni molekułami magnetycznymi Mn₁₂–st. Głównym celem takich badań było potwierdzenie zachowania statycznych i dynamicznych własności magnetycznych molekuł po depozycji na powierzchni krzemionki oraz analiza ich zachowania w przypadku stosowa-

nia grup dystansowych. Badania te zostały podzielone na trzy części. W pierwszej części zbadano właściwości magnetyczne nanokompozytu SiS-Mn₁₂N₀, nie zawierającego jednostek dystansowych, oraz próbek SiS-Mn₁₂N_X, X=1, 3, 6, 9 posiadających odpowiednio różne stężenia grup dystansowych. Dodatkowo, dla próbki SiS-Mn₁₂N₆ przeprowadzone zostały badania właściwości magnetycznych w zmiennym polu magnetycznym. W drugiej części badań, zostały przeanalizowane efekty starzenia magnetycznego dla nanokompozytu SiS-Mn₁₂N₆. Na koniec, była przeprowadzona analiza zachowania magnetycznego magnetyków molekularnych Mn₁₂-st osadzonych na powierzchni innych form nanostrukturalnej krzemionki — uporządkowanych mezoporowatych materiałów krzemionkowych. Porównano własności magnetyczne nanokompozytów zawierających molekuly Mn₁₂-st na powierzchni sferycznych nanocząstek krzemionki z nanokompozytami na bazie innych form krzemionki.

Opis metodyki badawczej oraz szczegóły przeprowadzonych pomiarów

Badania własności magnetycznych nanomateriałów kompozytowych były przeprowadzone za pomocą magnetometru SQUID (ang. *Superconducting Quantum Interference Device*). Jest to najpowszechniejsza i najczulsza metoda opierająca się na pomiarze zmian strumienia magnetycznego przy pomocy nadprzewodzącego interferometru kwantowego [173]. Pomiar magnetyczny w niniejszej pracy zostały wykonane przy pomocy magnetometru Quantum Design MPMS (ang. *Magnetic Property Measurement System*). Wykorzystuje on kwantową interferencję nośników prądu do wykrywania i pomiaru bardzo małych zmian indukcji magnetycznej. Umożliwia to badanie bardzo małych zmian strumienia magnetycznego, a tym samym umożliwia pomiar właściwości magnetycznych magnetyków o bardzo słabym sygnale magnetycznym oraz bardzo małych próbek, włącznie z materiałami w skali nanometrycznej. Magnetometr Quantum Design MPMS pozwala na badania materiałów w zakresie zmiany pola magnetycznego ± 70 kOe i temperatury od $T = 1.9$ K do 400 K ($\pm 1\%$). Maksymalna czułość pomiarów stałoprądowych wynosi $< 10^{-8}$ emu = 10^{-11} J/T. Pomiar podatności zmiennoprądowej mogą być przeprowadzone w zakresie 0.1 Hz - 1 kHz z czułością 10^{-8} emu i amplitudą pola AC 0.01 Oe – 3.9 Oe.

Wszystkie przebadane próbki były w postaci proszku. Podatność magnetyczną stałoprądową (χ_{DC}) dla wszystkich próbek mierzono w dwóch trybach, chłodzenia bez pola magnetycznego (ang. *zero-field cooling*, ZFC) i chłodzenia z przyłożonym polem magnetycznym (ang. *field cooling*, FC), w zakresie temperatur 2.0 – 20 K, a do pomiarów wykorzystano stałe zewnętrzne pole magnetyczne o wartości $H = 100$ Oe. Namagnesowanie izotermiczne $M(H)$ wyznaczono w temperaturze $T = 2.0$ K w zakresie zewnętrznego pola magnetycznego od -70 kOe do 70 kOe dla wszystkich próbek. W pierwszej kolejności próbki zostały schłodzone do 2.0 K w zerowym polu magnetycznym i po osiągnięciu równowagi termodynamicznej, dokonywany był pomiar $M(H)$ w pełnym zakresie zmiany

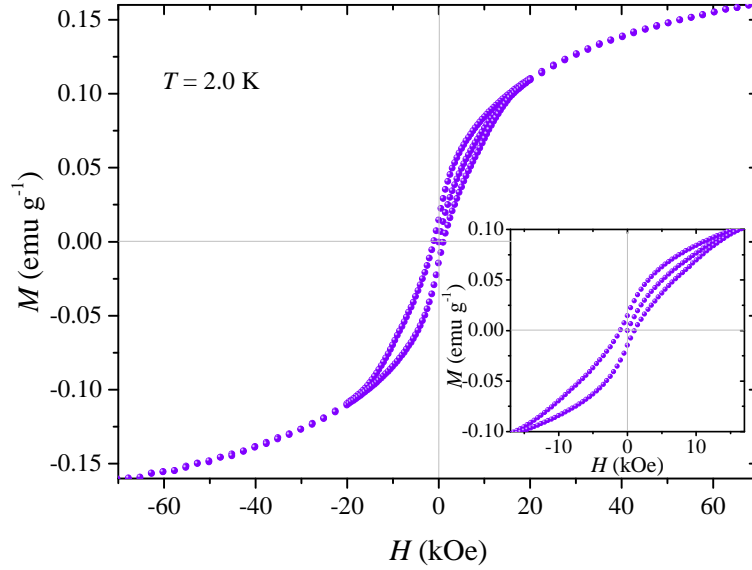
pola magnetycznego. Wszystkie pomiary namagnesowania izotermicznego zostały przeprowadzone w ten sam sposób dla wszystkich próbek. Pole magnetyczne w zakresie od -20 kOe do 20 kOe było zmieniane z krokami 500 Oe i średnią szybkością przemiatań 20 Oe/s. Pole powyżej 20 kOe i poniżej -20 kOe było zmieniane z krokami 2500 Oe i średnią szybkością przemiatań pola 73 Oe/s. Zależność zmiany namagnesowania w funkcji czasu (pomiary magnetycznej relaksacji stałoprądowej) została zarejestrowana w zakresie temperatur 2.0 – 3.0 K. W tym celu do próbek najpierw zostało przyłożone pole magnetyczne o wartości 50 kOe, odczekano pięć minut, następnie pole było wyłączone i mierzono zależność namagnesowania od czasu. Dla wszystkich badanych próbek wkład diamagnetyczny pochodzący od substratu krzemionkowego został odjęty od danych magnetycznych. W tym celu wykonano analogiczne pomiary magnetyczne (z zastosowaniem analogicznych warunków i parametrów) dla próbki referencyjnej — czystej krzemionki nie aktywowanej magnetykami $Mn_{12}-st$.

Dodatkowo dla próbki SiS- $Mn_{12}N_6$ wykonano pomiary podatności w zmiennym polu magnetycznym. W tym celu przeprowadzono pomiary zmiennoprądowej podatności magnetycznej χ_{AC} (ang. *AC susceptibility*) w funkcji temperatury, zarówno dla składowej rzeczywistej χ' , która pozostaje w fazie z polem (ang. *in-phase*) jak i urojonej χ'' , która jest odpowiedzią próbki, przesuniętą w fazie o $\pi/2$ (ang. *out-of phase*). Zastosowano oscylujące pola magnetyczne o częstotliwości $f = 1$ Hz, $f = 10$ Hz i $f = 120$ Hz w zakresie temperatur od 2.0 K do 8.0 K. Również dla tej próbki zmierzono zależność częstotliwościową podatności χ_{AC} w zakresie temperatur 2.0 – 5.0 K przy amplitudzie pola oscylacyjnego 3 Oe i częstotliwościach zmieniających się od 0.1 Hz do 1 kHz.

4.2.1 Własności magnetyczne sferycznych nanocząstek krzemionkowych zawierających magnetyki molekularne $Mn_{12}-st$

W celu sprawdzenia czy magnetyki molekularne zachowują swoje właściwości magnetyczne po ich separacji i osadzeniu na powierzchni sferycznych nanocząstek krzemionkowych, wykonano serię statycznych i dynamicznych pomiarów magnetycznych. Najpierw dokładnie została zbadana próbka SiS- $Mn_{12}N_0$, która nie zawierała grup dystansowych, co oznacza, że upakowanie molekuł magnetycznych na powierzchni krzemionki w tej próbce jest maksymalne (gdzie N_0 oznacza baryk grup dystansowych).

Aby potwierdzić zachowanie typowych dla magnetyków molekularnych własności magnetycznych, zmierzono zależność namagnesowania od przyłożonego pola magnetycznego w temperaturze 2.0 K (poniżej zakładanej temperatury blokowania). Jak widać na Rys. 4.13, próbka wykazuje widoczną pętlę histerezy z polem koercji H_c około 1000 Oe i wartością magnetyzacji remanencji M_{rem} około 0.015 emu/g. Krzywa histerezy ma przewężony

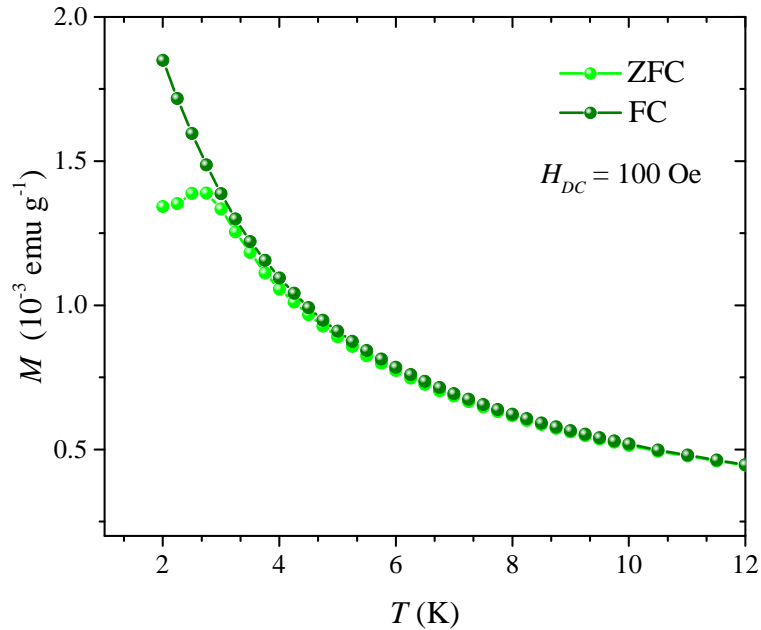


Rys. 4.13. Zależność namagnesowania izotermicznego od przyłożonego pola dla 2.0 K dla próbki SilS-Mn₁₂N0

kształt (ang. *butterfly shape*) ze zwężeniem w polu zerowym. W tym przypadku, dla pewnej krytycznej wartości pola, kwantowe tunelowanie magnetyzacji (QTM) staje się dominującym mechanizmem relaksacji i przyczynia się do zauważalnego wzrostu szybkości relaksacji. W wyniku tego obserwowane jest charakterystyczne przewężenie przy zerowym polu [174] (jak pokazano na wykresie wstawionym w Rys. 4.13). Należy jednak zauważyć, że obserwowana krzywa magnetyzacji nie posiada tak ostrego przegięcia przy 0 Oe, jak w przypadku objętościowej próbki $Mn_{12}-st$ [80, 81, 82]. Można to wytłumaczyć konsekwencją osadzania się molekuł $Mn_{12}-st$ na powierzchni krzemionki. Sposób kotwiczenia niektórych molekuł może prowadzić do częściowego zniekształcenia rdzenia molekuly Mn_{12} (Mn_{12} core) skutkującego modyfikacją pola krystalicznego [175] i wewnątrzcząsteczkowych magnetycznych oddziaływań wymiany [176]. Ponadto należy pamiętać, że ewentualne nieefektywne umieszczenie niektórych molekuł lub niesymetryczne otoczenie klastra $Mn_{12}O_{12}$ może również wpływać na kształt pętli histerezy, która jest wrażliwa na morfologię próbki [177, 58].

Jak można zauważyć na Rys. 4.13, pętla histerezy dla próbki SilS-Mn₁₂N0 nie wykazuje namagnesowania nasycenia, nawet przy dużym polu magnetycznym ($M = 0.1609$ emu/g przy wartości pola magnetycznego 70 kOe). Prawdopodobnie, przez dużą anizotropię materiału osiągnięcie nasycenia wymaga przyłożenia jeszcze większych pól (należy zauważyć, że objętościowy materiał również nie osiąga nasycenia w tych polach).

Badana próbka wykazuje nieodwracalność (histerezę) w zachowaniu $M(H)$, z tego powodu przeprowadzono badania zależności magnetyzacji od temperatury typu ZFC (próbka schłodzona w zerowym polu magnetycznym) oraz FC (próbka schłodzona w przy-

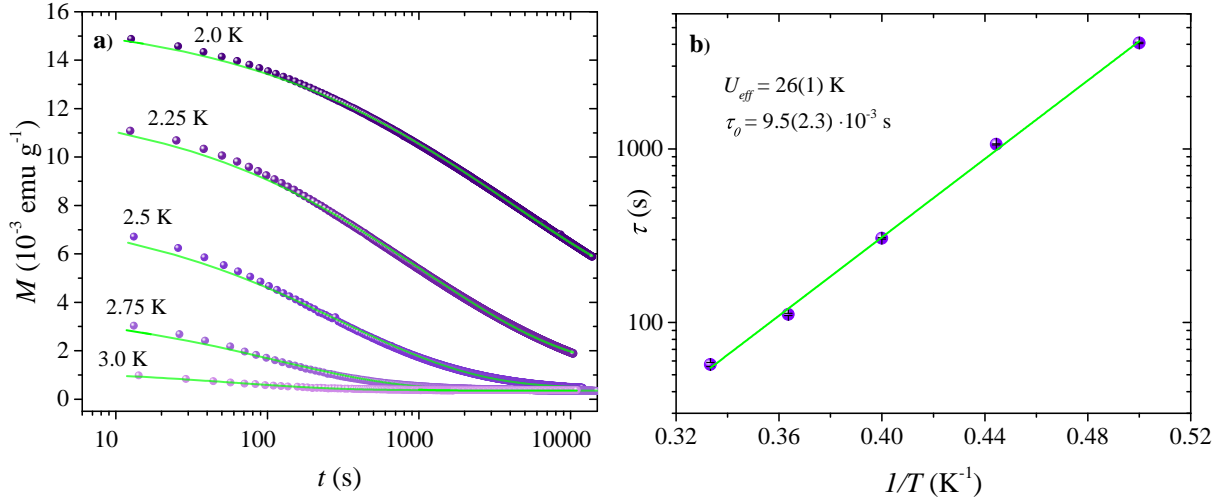


Rys. 4.14. Temperaturowa zależność namagnesowania ZFC/FC dla próbki SiS-Mn₁₂N0 przy zewnętrznym polu magnetycznym 100 Oe

łożonym polu zewnętrznym). W przypadku ZFC próbka została schłodzona do najniższej temperatury pomiaru 2.0 K w zerowym polu magnetycznym, a po ustabilizowaniu temperatury przyłożono pole magnetyczne o wartości 100 Oe i zmierzono namagnesowanie w funkcji temperatury aż do najwyższej zadanej temperatury 20 K. Następnie, w części FC próbkę schłodzono w tym samym polu do temperatury 2.0 K i wykonano pomiary zależności $M(T)$. Wynik tego pomiaru pokazano na Rys. 4.14.

Kształt krzywych FC i ZFC jest powiązany z dynamiką magnetyzacji w badanej próbce. W niskiej temperaturze dynamika jest znacznie wolniejsza od czasu pomiaru. Przyłożenie słabego pola w trybie ZFC nie pozwoliło dokonać pełnej reorientacji momentów magnetycznych, ponieważ namagnesowanie jest zamrożone. Wraz ze wzrostem temperatury momenty magnetyczne są stopniowo odblokowywane umożliwiając osiągnięcie stanu namagnesowania. Jednak równowagowa wartość M (ang. *equilibrium value*) zaczyna spadać z dalszym wzrostem temperatury (co jest typowe dla paramagnetyków) w wyniku czego obserwuje się maksimum krzywej ZFC. Temperatura odpowiadająca takiemu maksimum będzie zatem temperaturą blokowania. Podczas pomiaru FC próbka jest chłodzona w obecności pola. W wyniku tego spiny będą układać się w preferowanym kierunku, w zależności od wielkości stosowanego pola. Dlatego też, namagnesowanie rośnie wraz ze spadkiem temperatury, i nie obserwuje się żadnego maksimum aż do najniższej temperatury.

W ten sposób punkt rozejścia się krzywych FC/ZFC wskazuje zakres temperatur, w których zachodzi nieodwracalne zachowanie namagnesowania. Temperatura blokowania

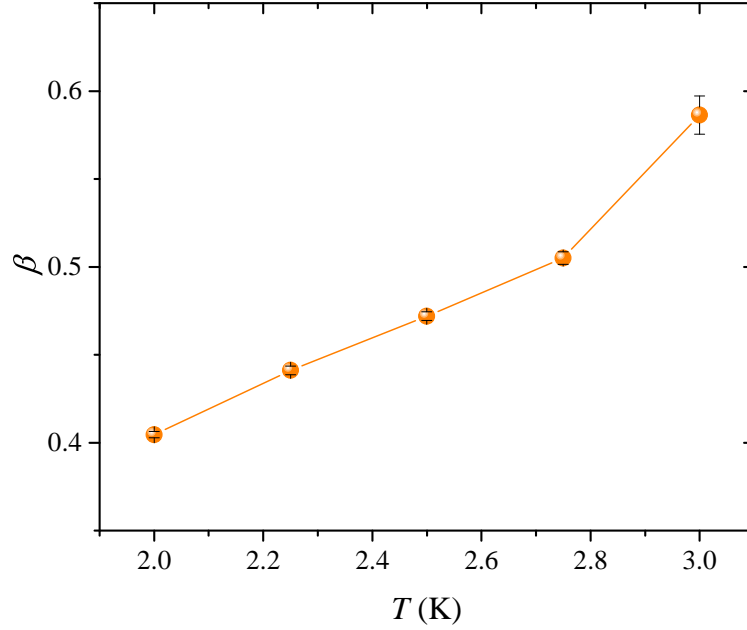


Rys. 4.15. Zależność namagnesowania od czasu dla różnych temperatur (linie ciągłe przedstawiają najlepsze dopasowanie do funkcji rozciągniętej eksponenty (4.6)) (a) i odpowiadający im czas relaksacji w funkcji temperatury odwrotnej (linia ciągła przedstawia najlepsze dopasowanie do funkcji Arrheniusa (4.7)) (b) dla próbki $\text{SiS-Mn}_{12}\text{N0}$

została przyjęta jako maksimum krzywej ZFC. Oszacowano ją na około $T_B \sim 2.75 \text{ K}$ dla próbki $\text{SiS-Mn}_{12}\text{N0}$. Wartość ta jest zbliżona z wcześniej opisywaną temperaturą blokowania $\sim 3.0 \text{ K}$ dla objętościowego materiału Mn_{12-st} [81, 82].

Zachowanie typowych dla magnetyków molekularnych właściwości magnetycznych po osadzeniu na powierzchni oznacza, że taki materiał powinien wykazywać powolną relaksację magnetyzacji. W celu zbadania relaksacji magnetycznych w próbce wykonano pomiar zależności namagnesowania od czasu, w zakresie temperatur 2.0 – 3.0 K (Rys. 4.15a). Próbka po schłodzeniu do wyznaczonej temperatury, była podawana działaniu zewnętrznego pola o wartości 50 kOe przez 300 sekund, następnie, pole magnetyczne zostało wyłączone, a wartości namagnesowania rejestrowane w funkcji czasu. Jak widać, powolna relaksacja magnetyzacji staje się coraz dłuższa wraz ze spadkiem temperatur. Przyspieszenie relaksacji magnetycznej wraz z temperaturą wskazuje, że tunelowanie kwantowe magnetyzacji jest wspomagane termicznie (TA QTM) [81, 82, 19].

W prostych układach, w których mechanizm relaksacji związany jest z pokonaniem tylko jednej bariery energetycznej, na rotację momentu czy ruch ścianki domenowej, zależność czasowa namagnesowania $M(t)$ jest funkcją Debye'a: $M(t) = M_0 \exp(-t/\tau)$. W związkach takich jak Mn_{12} relaksacja magnetyczna jest procesem złożonym i nie może być opisana za pomocą prostej eksponenty w całym zakresie temperatur, np. ze względu na istnienie oddziaływań dipolarnych [18]. W tym przypadku mamy również do czynienia z rozkładem anizotropii magnetycznej [178, 179]. W magnetykach Mn_{12-ac} taki rozkład może być indukowany przez liniowe dyslokacje, w wyniku niedoskonałości struktury kry-



Rys. 4.16. Zależność parametru β od temperatury dla próbki SilS-Mn₁₂N0 (punkty zostały połączone w celu poprawy czytelności wykresu)

stalicznej [180] lub przez zaburzenie struktury ligandów kwasu octowego, co powoduje znaczne zmiany położenia jonów $Mn(III)$ [181]. Biorąc to pod uwagę, proces relaksacji można przedstawić funkcją rozciągniętej eksponenty:

$$M(t) = \sigma_0 + M_0 \exp(-t/\tau)^\beta, \quad (4.6)$$

gdzie σ_0 to wartość magnetyzacji w granicy $t \rightarrow \infty$, M_0 to początkowa wartość namagnesowania, τ to średni czas relaksacji, a β ($0 < \beta < 1$) to parametr opisujący rozkład czasu relaksacji. Wartość parametru β jest miarą złożoności układu i odstępstwa od relaksacji debayowskiej, który daje informację o rozkładzie czasu relaksacji wraz z temperaturą. W $Mn_{12}-ac$, w temperaturach powyżej 2.8 K parametr β jest bliski wartości 1, co oznacza, że proces relaksacji jest eksponencjalny. Poniżej 2.0 K wartość β wynosi około 0.5, co prowadzi do relaksacji jako funkcji pierwiastka kwadratowego. A pomiędzy tymi temperaturami parametr ten rośnie liniowo wraz z temperaturą [18].

W przypadku próbki SilS-Mn₁₂N0, dopasowanie funkcji (4.6) do zależności magnetyzacji od czasu pokazuje, że parametr σ_0 zgodnie z oczekiwaniami jest bliski zeru dla wszystkich mierzonych temperatur. Parametr β natomiast, jest zależny od temperatury (Rys. 4.16). Dla temperatury 2.0 K wynosi około 0.40, a dla 3.0 K ma wartość około 0.6. Liniowy wzrost tego parametru wraz z temperaturą jest zgodny z danymi literaturowymi dla objętościowego $Mn_{12}-st$ [81, 82] i innych pochodnych $Mn_{12}-ac$ [18, 182, 183]. Dla wyższych temperatur jednakże, wartości β są nieco niższe niż oczekiwano dla objętościowego $Mn_{12}-st$ (podane wartości wynoszą 0.43 (przy 1.85 K) i 0.96 (przy 3.0 K)). Może to

sugerować, że modyfikacja struktury kryształicznej magnetyków molekularnych, będąca wynikiem osadzania się molekuł na powierzchni, wpływa na rozkład anizotropii poprzecznych odpowiedzialnych za zachowanie relaksacji magnetycznej jako funkcji rozciągniętej eksponenty [180].

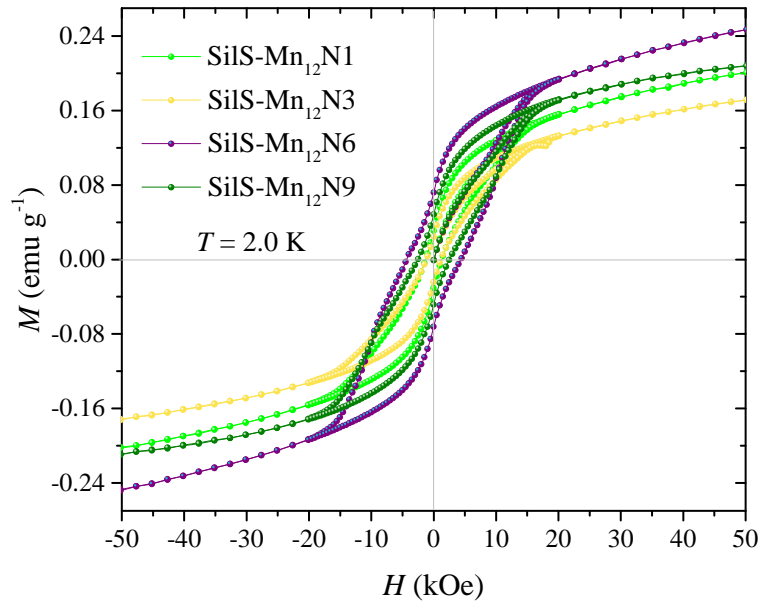
Czasy relaksacji magnetyzacji uzyskane z dopasowania funkcji (4.6) można przedstawić jako funkcję odwrotności temperatury (Rys. 4.15b). Podobnie jak w przypadku $Mn_{12}-ac$, należy się tu spodziewać, że w danym obszarze temperatur średni czas relaksacji będzie zgodny z prawem Arrheniusa:

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{U_{eff}}{k_B T}}, \quad (4.7)$$

gdzie τ_0 to czas relaksacji w granicy wysokich temperatur, U_{eff} to efektywna bariera energetyczna, a k_B to stała Boltzmana. Dopasowanie równania (4.7) do wyników eksperymentalnych dla próbki SilS- $Mn_{12}N0$ daje następujące wartości: $U_{eff} = 26(1)$ K i $\tau_0 = 9.5(2.3) \cdot 10^{-3}$ s. Uzyskana wartość bariery energetycznej jest nieco niższa od wartości z literatury dla objętościowej próbki $Mn_{12}-st$ ($U_{eff} \sim 40$ K) [81]. Obserwowaną różnicę można wytłumaczyć jako konsekwencję unieruchomienia magnetyków na powierzchni, które może prowadzić do modyfikacji anizotropii osiowej i/lub zmiany orientacji osi $Mn(III)$ Jahna-Tellera, a tym samym do zmniejszenia bariery dla reorientacji namagnesowania [176, 184, 185, 186].

Uzyskane wyniki dla próbki SilS- $Mn_{12}N0$ pokazują, że typowe właściwości magnetyczne molekuł $Mn_{12}-st$ zostają zachowane po depozycji na powierzchni krzemionki. Jednakże porównanie uzyskanych parametrów magnetycznych i danych relaksacji z przypadkiem objętościowego materiału pokazuje tylko częściową zgodność wyników. Wskazuje to na fakt zniekształcenia struktury ligandów w procesie osadzania na powierzchni skutkującej zmianą anizotropii magnetycznej (anizotropii magnetokryształicznej), której podlegają niektóre molekuły magnetyczne w odróżnieniu do fazy objętościowej. Możliwe jest również zaburzenie struktury rdzenia magnetycznego, które jest spowodowane zbyt ciasnym upakowaniem molekuł na powierzchni substratu. Dlatego też, aby wyeliminować ostatni czynnik, należy przeprowadzić separację osadzonych na powierzchni magnetyków molekularnych. Separacja osadzonych magnetyków jest możliwa do zrealizowania za pomocą grup dystansowych, co daje możliwość kontroli dystrybucji (koncentracji) grup funkcyjnych/kotwiczących, a co za tym idzie molekuł $Mn_{12}-st$.

Biorąc pod uwagę powyższe, kolejnym etapem badawczym było przeprowadzenie badań właściwości magnetycznych próbek o różnym stosunku grup dystansowych do grup funkcjonalnych, a zatem różnej gęstości dystrybucji magnetyków molekularnych na powierzchni. Badane zostały próbki SilS- $Mn_{12}N1$ – próbka zawierająca jedną grupę dystansową między jednostkami kotwiczącymi, SilS- $Mn_{12}N3$ – próbka posiadająca trzy grupy



Rys. 4.17. Izotermiczny pomiar namagnesowania dla próbek o różnym stosunku grup dystansowych do grupy funkcyjnej/kotwiczącej przy $T = 2.0$ K

dystansowe przypadające na jedną jednostkę kotwiącą, SilS-Mn₁₂N6 – próbka posiadająca sześć elementów dystansowych na pojedynczą grupę kotwiącą i SilS-Mn₁₂N9 – próbka posiadająca dziewięć elementów dystansowych na pojedynczą grupę kotwiącą.

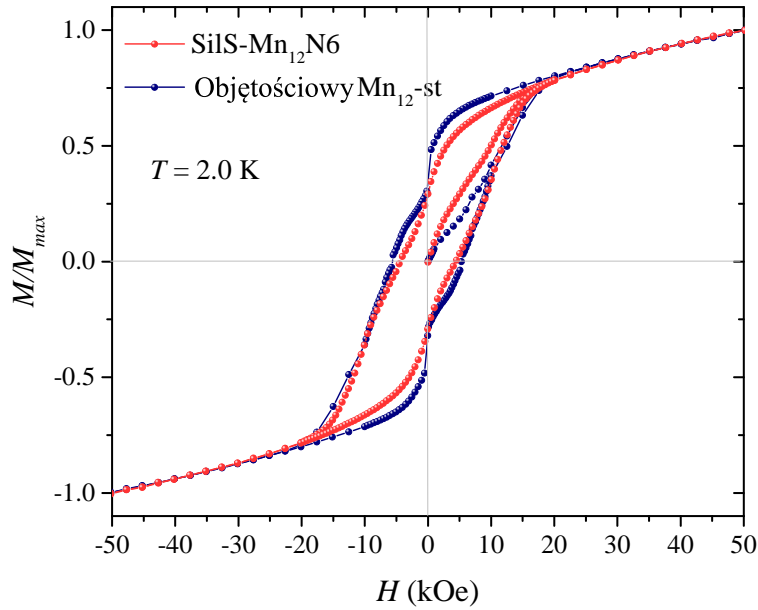
W celu porównania właściwości magnetycznych molekuł Mn_{12} -*st* osadzonych na powierzchni z różną gęstością dystrybucji, przeprowadzono szereg statycznych i dynamicznych pomiarów magnetycznych. Rysunek 4.17 przedstawia zależność namagnesowania od przyłożonego pola magnetycznego, zmierzoną w temperaturze 2.0 K. Dla wszystkich próbek pomiary ukazały widoczne pętle histerezy, potwierdzające typowe dla magnetyków molekularnych zachowanie. Jednak, podobnie jak w przypadku próbki bez grup dystansowych (SilS-Mn₁₂N0), kształt krzywych $M(H)$ nie wykazuje charakterystycznego schodkowego kształtu, jak to zaobserwowano dla objętościowego Mn_{12} -*st* [80, 81]. Z drugiej strony, dla wszystkich próbek widoczny jest typowy, przewężony kształt (ang. *butterfly shape*), wskazujący na kwantowe tunelowanie magnetyzacji [174]. W tym przypadku można również stwierdzić, że na QTM prawdopodobnie wpływa pewne zniekształcenie struktury ligandów molekuł magnetycznych, do którego dochodzi podczas depozycji na powierzchni [175, 176], lub zmiana anizotropii magnetycznej w porównaniu do fazy objętościowej [180].

Zarówno wartość pola koercji jak i magnetyzacja remanencji nie wykazują monotonicznej zależności od ilości elementów dystansowych przypadających na jednostkę kotwiczącą. Próbki SilS-Mn₁₂N1 i SilS-Mn₁₂N3 wykazują podobne właściwości odpowiednio z wartościami koercji 1.32 kOe i 1.16 kOe oraz remanencji 0.029 emu/g i 0.023 emu/g. Te wartości są relatywnie większe niż w przypadku próbki nie zawierającej grup dystanso-

wych (SilS-Mn₁₂N0), co wskazuje na bardziej efektywne ułożenie molekuł na powierzchni po wprowadzeniu nawet niskiego stężenia grup dystansowych. Podobne wartości koercji i remanencji dla dwóch wyżej wymienionych próbek są zgodne z wynikami badań strukturalnych wskazujących na podobną geometrie osadzonych molekuł magnetycznych oraz sposób ich kotwiczenia w tych próbkach.

Maksymalne pole koercji jest obserwowane dla próbki SilS-Mn₁₂N6 i wynosi $H_c = 4.51$ kOe, natomiast magnetyzacja remanencji osiągnęła wartość $M_{rem} = 0.072$ emu/g. Wzrost koercji i remanencji takiej próbki, w przeciwieństwie do innych próbek, można wyjaśnić na podstawie analizy strukturalnej i morfologicznej. Rdzeń magnetyka molekularnego Mn₁₂-st ma kształt podobny do dysku, gdzie osiem organicznych ligandów znajduje się nad i pod największą płaszczyzną molekularną, wzdłuż łatwej osi magnetyzacji (ang. *easy axis*), a pozostałe osiem ligandów umieszczonych jest równikowo na obwodzie molekuly, prostopadle do łatwej osi magnetyzacji. Preferowanym dla molekuł Mn₁₂-st przypadkiem jest przyłączenie do powierzchni krzemionki w postaci, gdy największa płaszczyzna powierzchni molekuly jest prostopadła do promienia cząstki krzemionkowej i ma od dwóch do czterech wiązań z substratem, co wyjaśniono dokładnie w Rozdziale 4.1.3. Jak jednak pokazano podczas analizy strukturalnej, dla relatywnie rzadkiej dystrybucji grup kotwiczących na powierzchni sfery krzemionkowej, odpowiadającej sześciu lub więcej molekułom dystansowym na grupę kotwiczącą możliwe jest odchylenie od takiej orientacji, dzięki kotwiczeniu części molekuł Mn₁₂-st przez pojedyncze wiązanie. W wyniku tego takie molekuly mają znacznie większą swobodę poruszania się (reorientacji) na powierzchni. Wiadomo, że orientacja magnetyka molekularnego na powierzchni jest jednym z kluczowych składników jego zachowania magnetycznego [54] i może bezpośrednio wpływać na „szerokość” pętli histerezy. Możemy zatem oczekiwać, że takie osadzanie magnetyków molekularnych w próbce SilS-Mn₁₂N6 (z pojedynczym wiązaniem z powierzchnią) pozwala niektórym poszczególnym molekułom na uzyskanie preferencyjnej orientacji w zewnętrznym polu magnetycznym i ustawienie łatwej osi namagnesowania wzdłuż kierunku zewnętrznego pola co powoduje większy wzrost namagnesowania z polem. Próbka SilS-Mn₁₂N9, podobnie do SilS-Mn₁₂N6, zachowuje swobodę orientacji na powierzchni niektórych molekuł, jednak dla tej próbki koncentracja grup dystansowych w stosunku do grup kotwiczących jest wyższa. Można zatem przypuszczać że spowodowane tym większe rozseparowanie molekuł prowadzi do zmniejszenia oddziaływań międzymolekularnych i odpowiednio do ich łatwiejszego przemagnesowania, co powoduje zmniejszenie pola koercji do wartości $H_c = 2.55$ kOe ($M_{rem} = 0.047$ emu/g).

Wyniki pomiarów namagnesowania w wysokim polu dla próbek z różnym stosunkiem grup dystansowych do grup kotwiczących powodują pewne trudności w interpretacji. Żadna z próbek nie wykazuje nasycenia magnetyzacji, czego można by oczekiwać dla



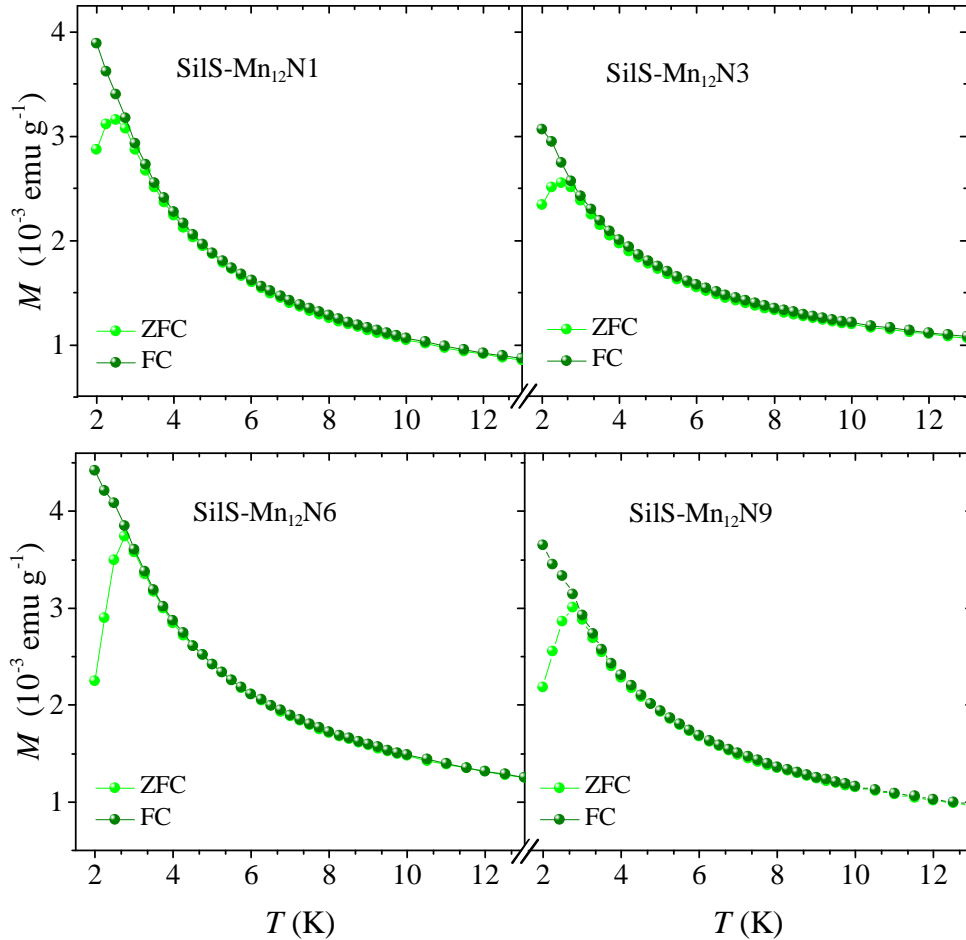
Rys. 4.18. Krzywe histerezy (znormalizowane) dla objętościowego $Mn_{12}-st$ w porównaniu z próbką kompozytową SilS- $Mn_{12}N_6$

magnetyków $Mn_{12}-st$ losowo zorientowanych na powierzchni [187]. W związku z tym, dane $M(H)$ nie mogą być wykorzystane do jakościowego obliczenia ilości zakotwiczonych na powierzchni jednostek $Mn_{12}-st$. Jednak, wzrost namagnesowania dla próbki SilS- $Mn_{12}N_6$ jest znacznie wyższy niż w przypadku innych próbek (patrz Rys. 4.17). Takie zachowanie, jest zgodnym z wcześniej przeprowadzonymi badaniami TEM oraz DPASV. Okazuje się, że próbka SilS- $Mn_{12}N_6$ jest najbardziej optymalna ze względu na liczbę zakotwiczonych magnetyków $Mn_{12}-st$ oraz ilość wiązań takich molekuł z powierzchnią krzemionki. Innymi słowy, próbka SilS- $Mn_{12}N_6$ ma największą liczbę molekuł $Mn_{12}-st$ ze swobodą orientacji na powierzchni, która pozwala ustawiać łatwą oś magnetyzacji tych molekuł wzdłuż kierunku zewnętrznego pola.

Z powyższej analizy wynika, że stężenie sześciu elementów dystansowych przypadających na jednostkę kotwiczącą (próbka SilS- $Mn_{12}N_6$) implikuje najwyższe wartości namagnesowania. Porównując krzywe namagnesowania takiej próbki z analogiczną strukturą objętościową (Rys. 4.18), możemy zobaczyć, że właściwości molekuł $Mn_{12}-st$ po depozycji na powierzchni pozostają prawie niezmienione, biorąc pod uwagę kształt krzywej $M(H)$ oraz wartość pola koercji.

W celu określenia wartości temperatury blokowania dla próbek z grupami dystansowymi zmierzono temperaturową zależność magnetyzacji ZFC/FC przy stałym polu magnetycznym o wartości 100 Oe (Rys. 4.19). Rozgałęzienie krzywych ZFC i FC potwierdza, że wszystkie próbki mają nieodwracalną zależność namagnesowania $M(H)$. Ponadto wszystkie próbki wykazują podobną wartość temperatury blokowania wynoszącą około

2.7 K, która jest porównywalna z temperaturą blokowania (~ 3.0 K) dla objętościowego $Mn_{12}-st$ [81]. Jak możemy zauważyć, próbka SilS- $Mn_{12}N_6$ wykazuje największą różnicę w wartościach krzywych $M_{FC}(T)$ i $M_{ZFC}(T)$, poniżej temperatury blokowania. Co więcej, takie zachowanie obu tych krzywych jest w zgodności z obserwacjami pola koercji dla tej próbki. W próbce SilS- $Mn_{12}N_6$ występuje największe pole koercji i różnica między krzywymi $M_{FC}(T)$ i $M_{ZFC}(T)$ również jest największa.



Rys. 4.19. Temperaturowa zależność magnetyzacji próbek SilS- $Mn_{12}N_1$, SilS- $Mn_{12}N_3$, SilS- $Mn_{12}N_6$ i SilS- $Mn_{12}N_9$ zmierzonych przy stałym polu magnetycznym $H = 100$ Oe

Statyczne właściwości magnetyczne dla próbek z różnym stosunkiem elementów dyspersyjnych przypadających na jednostkę kotwiczącą podsumowano w Tabeli 4.2.

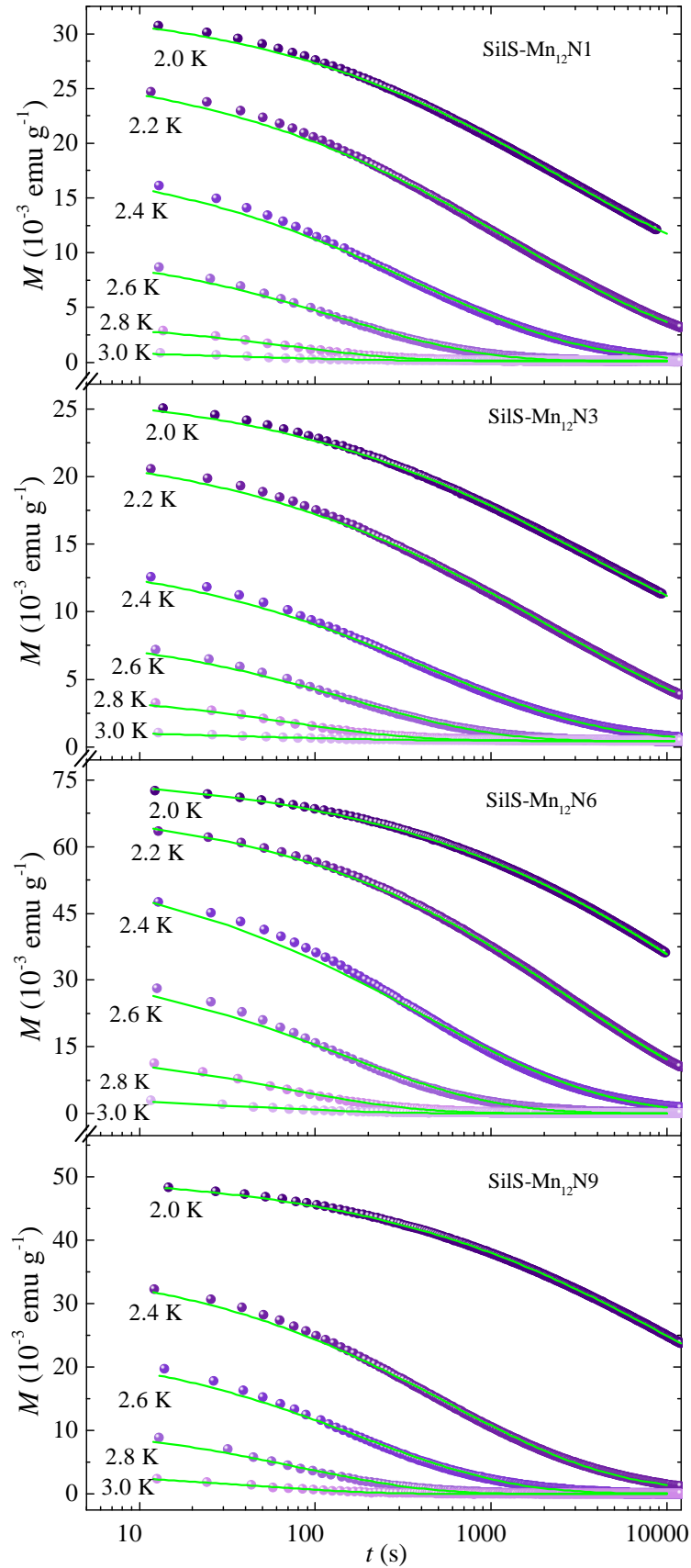
W celu zbadania magnetycznej dynamiki próbek wykonano pomiary stałoprądowej relaksacji magnetycznej dla zakresu temperatur 2.0 K – 3.0 K (Rys. 4.20). Pomiary zostały wykonane w taki sam sposób, jak dla próbki SilS- $Mn_{12}N_0$. Dla wszystkich próbek, po obniżeniu temperatury, czas relaksacji wzrasta. Jednak wartości namagnesowania przy 2.0 K pierwszego zmierzonego punktu wskazują, że próbki SilS- $Mn_{12}N_1$ i SilS- $Mn_{12}N_3$ zachowują około 20% wartości magnetyzacji, zmierzonej przy 50 kOe, podczas gdy w przypadku próbek SilS- $Mn_{12}N_6$ i SilS- $Mn_{12}N_9$ czynnik ten jest wyższy i osiąga około

Tab. 4.2. Statyczne właściwości magnetyczne próbek (wartości w nawiasie pokazują największą możliwą niepewność pomiarową)

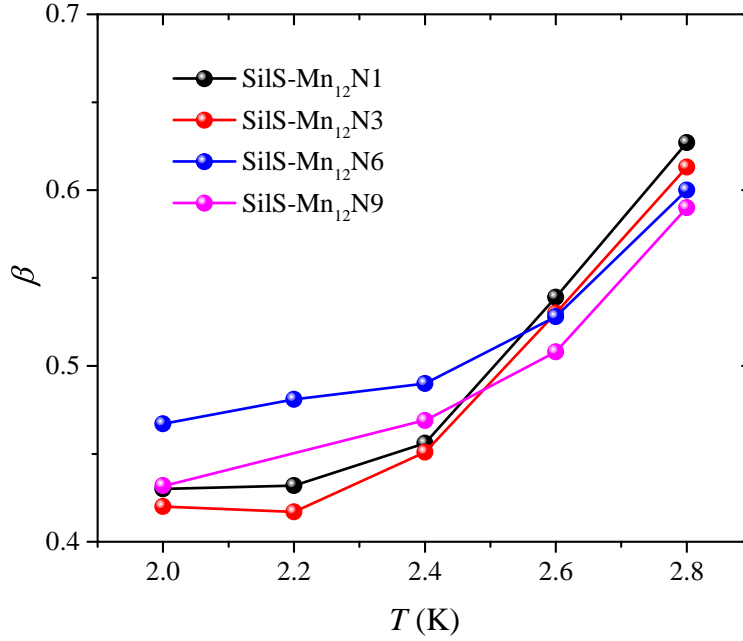
Próbka	H_c (kOe)	M_{rem} (emu/g)	$M_{H=70\text{kOe}}$ (emu/g)	T_B (K)
SilS-Mn ₁₂ N0	987(181)	0.014(11)	0.1609(12)	2.75(25)
SilS-Mn ₁₂ N1	1327(249)	0.029(12)	0.2197(10)	2.65(25)
SilS-Mn ₁₂ N3	1193(254)	0.023(13)	0.1875(11)	2.65(25)
SilS-Mn ₁₂ N6	4510(51)	0.072(12)	0.2716(7)	2.74(26)
SilS-Mn ₁₂ N9	2565(237)	0.047(11)	0.2186(9)	2.74(26)

30% wartości zmierzonej przy 50 kOe. Aby jakościowo ocenić relaksację magnetyczną, przeanalizowano zależność $M(t)$ za pomocą dopasowania funkcji rozciągniętej eksponenty (4.6). Dla wszystkich próbek parametr σ_0 jest bliski zeru dla wszystkich mierzonych temperatur. Uzyskane parametry β są zależne od temperatury, osiągając wartości 0.40–0.43 przy 2.0 K i 0.58–0.63 przy 2.8 K w zależności od próbki (Rys. 4.21). Liniowy wzrost parametru β wraz z temperaturą dla wszystkich próbek jest zgodny z wcześniejszymi badaniami [81, 82] i wskazuje na szeroki rozkład czasów relaksacji w próbkach i wysoką złożoność procesu relaksacyjnego. Podobnie jak w przypadku próbki SilS-Mn₁₂N0, wartości β różnią się nieco od danych otrzymanych dla objętościowego Mn₁₂–st. Można przypuszczać, że niektóre z osadzonych molekuł Mn₁₂–st w tych próbkach mają zniekształconą strukturę, co wpływa na rozkład anizotropii poprzecznych, odpowiedzialnych za zachowanie relaksacji magnetycznej $M(t)$ w funkcji rozciągniętej eksponenty [180]. Należy zauważyć, że zależność tempa relaksacji od temperatury wskazuje na termiczne wspomaganie efektu tunelowania kwantowego magnetyzacji dla wszystkich próbek.

Uzyskane z dopasowania funkcji (4.6) czasy relaksacji dla różnych temperatur pokazano na Rys. 4.22 dla wszystkich próbek. Do otrzymanej zależności $\tau(T)$ można dopasować prawo Arrheniusa (4.7) w celu oszacowania wartości bariery energetycznej U_{eff} dla reorientacji magnetyzacji. Dopasowanie równania (4.7) pokazuje niewielkie różnice parametrów między próbkami z różnym stosunkiem grup dystansowych do ilości jednostek kotwiczących. Próbki SilS-Mn₁₂N1 i SilS-Mn₁₂N3 wykazują niższe wartości bariery w porównaniu z próbkami SilS-Mn₁₂N6 i SilS-Mn₁₂N9. Wykazują one również widoczne odchylenie od zachowania liniowego na półlogarytmicznym wykresie czasu relaksacji w obszarze niskich temperatur. Wartości U_{eff} i τ_0 dla próbek SilS-Mn₁₂N6 i SilS-Mn₁₂N9 wynoszą odpowiednio $U_{eff} = 33.6(9)$ K, $\tau_0 = 4.6(3) \cdot 10^{-4}$ s i $U_{eff} = 33.9(9)$ K, $\tau_0 = 4.2(1) \cdot 10^{-4}$ s, co jest zbliżone do wcześniej podanych wartości [81] dla objętościowego Mn₁₂–st ($U_{eff} \sim 40$ K and $\tau_0 = 1.03 \cdot 10^{-4}$ s), mierzonego tą samą metodą. Należy zauważyć,



Rys. 4.20. Krzywe $M(t)$ dla próbek SilS-Mn₁₂N1, SilS-Mn₁₂N3, SilS-Mn₁₂N6 i SilS-Mn₁₂N9 w zakresie temperatur 2.0 – 3.0 K (linie ciągłe przedstawiają najlepsze dopasowanie do funkcji rozciągniętej eksponenty (4.6))



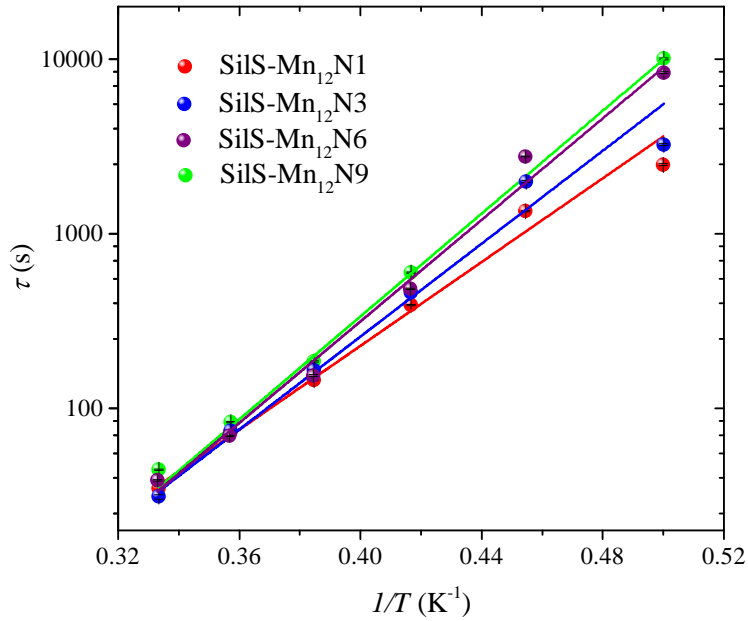
Rys. 4.21. Zależność parametru β od temperatury dla próbek o różnym stosunku grup dystansowych do pojedynczej grupy kotwiczącej (punkty zostały połączone w celu poprawy czytelności wykresu)

że dla wszystkich próbek z jednostkami dystansowymi wartości bariery energetycznej i średniego czasu relaksacji są wyższe niż odpowiednie wartości dla próbki bez molekuł rozdzielających (SilS-Mn₁₂N0). Wskazuje to na fakt bezpośredniego wpływu separacji molekuł $Mn_{12}-st$ podczas depozycji na powierzchni na ich właściwości magnetyczne. Parametry uzyskane dla wszystkich badanych próbek zestawiono w Tabeli 4.3.

Porównanie próbki SilS-Mn₁₂N0 z próbkami zawierającymi grupy dystansowe pokazuje istotny wpływ separacji powierzchniowej molekuł na właściwości magnetyczne materiału. Jak widać ze statycznych i dynamicznych charakterystyk (Tabele 4.2 i 4.3), właściwości magnetyczne zbadanego materiału nanokompozytowego można bezpośrednio regulować, stosując różną liczbę elementów dystansowych przypadających na jedną

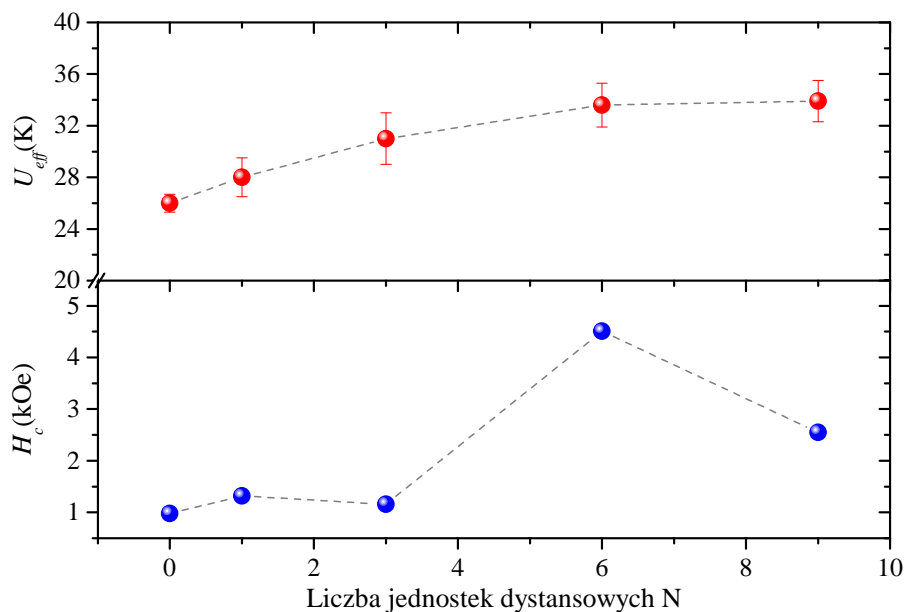
Tab. 4.3. Dynamiczne własności magnetyczne próbek (wartości w nawiasie pokazują niepewność dopasowania danych do funkcji (4.7))

Próbka	U_{eff} (K)	τ_0 (s)
SilS-Mn ₁₂ N0	26(1)	$9.5(2) \cdot 10^{-3}$
SilS-Mn ₁₂ N1	28(2)	$3.3(2) \cdot 10^{-3}$
SilS-Mn ₁₂ N3	31(2)	$1.1(1) \cdot 10^{-3}$
SilS-Mn ₁₂ N6	33.6(9)	$4.6(3) \cdot 10^{-4}$
SilS-Mn ₁₂ N9	33.9(9)	$4.2(1) \cdot 10^{-4}$



Rys. 4.22. Czasy relaksacji w funkcji temperatury odwrotnej (linie ciągłe przedstawiają najlepsze dopasowanie do funkcji Arrheniusa (4.7)) dla próbek SilS-Mn₁₂N1, SilS-Mn₁₂N3, SilS-Mn₁₂N6 i SilS-Mn₁₂N9

jednostkę kotwiczącą. Patrząc na ogólną zależność (Rys. 4.23), możemy zauważyć, że zarówno pole koercji, jak i bariera energetyczna osiągają maksymalną wartość dla próbki SilS-Mn₁₂N6. Próbka SilS-Mn₁₂N9 wykazuje podobną wartość bariery energetycznej jak SilS-Mn₁₂N6 i obniżoną wartość pola koercji. Dlatego też ważne jest określenie różnicy między tymi dwoma próbkami (SilS-Mn₁₂N6 i SilS-Mn₁₂N9), a pozostałymi materiałami. Jak pokazano wcześniej, w obu tych próbkach niektóre molekuly $Mn_{12}-st$ są zakotwiczone w podobny sposób, przez jeden punkt wiązania z powierzchnią. W przypadku zaś próbek SilS-Mn₁₂N1 i SilS-Mn₁₂N3 magnetyki molekularne mają więcej punktów kotwienia. Zatem, właściwości magnetyczne materiału można powiązać ze strukturą zakotwiczonych molekul $Mn_{12}-st$. „Idealna” molekula $Mn_{12}-st$ zawiera 16 ligandów kwasu stearynianowego: osiem rozmieszczonych na obwodzie molekuly, cztery na górze i cztery na dole. Przyłączenie molekuly do powierzchni krzemionki jednym wiązaniem polega na zastąpieniu jednej jednostki stearynianu węglanem propylu, podwójne wiązanie wymaga dwóch takich podstawień itd. Biorąc pod uwagę rozmieszczenie molekuly w postaci, gdy największa płaszczyzna powierzchni molekuly jest prostopadła do promienia cząstki krzemionkowej, próbka SilS-Mn₁₂N1 ma najbardziej zniekształconą i anizotropową strukturę molekul (anizotropię kształtu, nie anizotropię magnetyczną), SilS-Mn₁₂N3 — mniej zniekształconą, podczas gdy próbki SilS-Mn₁₂N6 i SilS-Mn₁₂N9 charakteryzują się najbardziej symetryczną strukturą (w obu tych próbkach sposób kotwienia molekul $Mn_{12}-st$ jest podobny). Dlatego też obserwowane różnice w charakterystyce magnetycznej badanych



Rys. 4.23. Zależność wartości bariery energetycznej i pola koercji od liczby jednostek dystansowych przypadających na jednostkę kotwiczącą

próbek można wyjaśnić jako konsekwencję kotwiczenia na powierzchni, która wpływa na modyfikację anizotropii osiowej. To prowadzi do zmiany wartości bariery energetycznej dla zakotwiczonych molekuł $Mn_{12}-st$ w przeciwieństwie do materiału objętościowego [184, 185, 186, 188].

Należy zauważyć, że istnieje wiele innych czynników, które mogą wpływać na zachowanie magnetyczne molekuł po depozycji na powierzchni (różna ilość zakotwiczonych molekuł w próbkach, zmiana pola krystalicznego lub zniekształcenie struktury niektórych molekuł $Mn_{12}-st$ po osadzeniu, które mają wpływ na anizotropię magnetyczną i oddziaływania wewnątrzcząsteczkowe). Podczas procesu osadzania istnieje również możliwość uszkodzenia lub zmodyfikowania struktury niektórych molekuł $Mn_{12}-st$. Oznacza to, że nie zachowują się jak typowe magnetyki molekularne, a jedynie wnoszą wkład paramagnetyczny. Wtedy może się okazać, że próbka SilS- $Mn_{12}N_6$ posiada najbardziej optymalny stosunek między jednostkami kotwiczącymi a funkcjonalnymi dla skutecznego osadzania molekuł $Mn_{12}-st$ podczas gdy w innych próbkach niektóre molekuly ulegają modyfikacji.

Ważny jest również fakt, że proces powolnej relaksacji jest zachowany dla molekuł w próbkach z różną liczbą jednostek dystansowych, nawet w przypadku silnie rozseparowanych magnetyków molekularnych. Jest to dodatkowe potwierdzenie, że magnetyzm w strukturze Mn_{12} ma molekularne pochodzenie i histereza w zależności $M(H)$ pojawia się jako właściwość każdej wyizolowanej molekuly, a nie jako skutek uporządkowania dalekiego zasięgu [7, 13].

Pomiary w zmiennym polu magnetycznym

Niezwykle czułym instrumentem do charakterystyki materiałów magnetycznych pozwalającym na uzyskanie dodatkowych informacji dotyczących mechanizmu powolnej relaksacji w magnetykach molekularnych jest technika zmiennoprądowej podatności magnetycznej, zwana także podatnością AC, χ_{AC} [189]. Podatność AC opisuje zmianę namagnesowania próbki w odpowiedzi na małą zmianę zewnętrznego, zmiennego pola magnetycznego. Podatność χ_{AC} jest wielkością zespoloną i dzieli się na część rzeczywistą i urojoną:

$$\chi_{AC} = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega), \quad (4.8)$$

gdzie $\omega = 2\pi f$ jest częstością kątową pola AC. Rzeczywista składowa χ' jest związana z procesem odwracalnego namagnesowania, który pozostaje w fazie z polem oscylacyjnym i określa się ją mianem dyspersji magnetycznej. Składowa urojona χ'' związana jest z procesem nieodwracalnego namagnesowania odpowiadająca za pochłanianie energii przez próbkę (podczas namagnesowania może wystąpić przesunięcie fazowe w stosunku do zmiany pola) i nazywana jest absorpcją magnetyczną. Charakterystyczny czas $\tau(s)$ wymagany do osiągnięcia przez próbkę równowagi termodynamicznej jest czasem relaksacji. Jeśli częstotliwość pola AC w stosunku do częstotliwości relaksacji ($1/\tau$) jest mała, $\omega\tau \ll 1$, mierzona podatność jest izotermiczna ($\chi = \chi_T$). W przypadku przeciwnym, w granicy wyższych częstotliwości, $\omega\tau \gg 1$, układ nie ma czasu na wymianę energii z otoczeniem, a mierzona podatność jest adiabatyczna ($\chi = \chi_S$). Do opisu podatności zmiennoprądowej w funkcji częstotliwości wykorzystujemy następujące wzory [190]:

$$\begin{aligned} \chi(\omega) &= \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + i\omega\tau}, \\ \chi'(\omega) &= \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + \omega^2\tau^2}, \\ \chi''(\omega) &= \frac{(\chi_T - \chi_S)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \end{aligned} \quad (4.9)$$

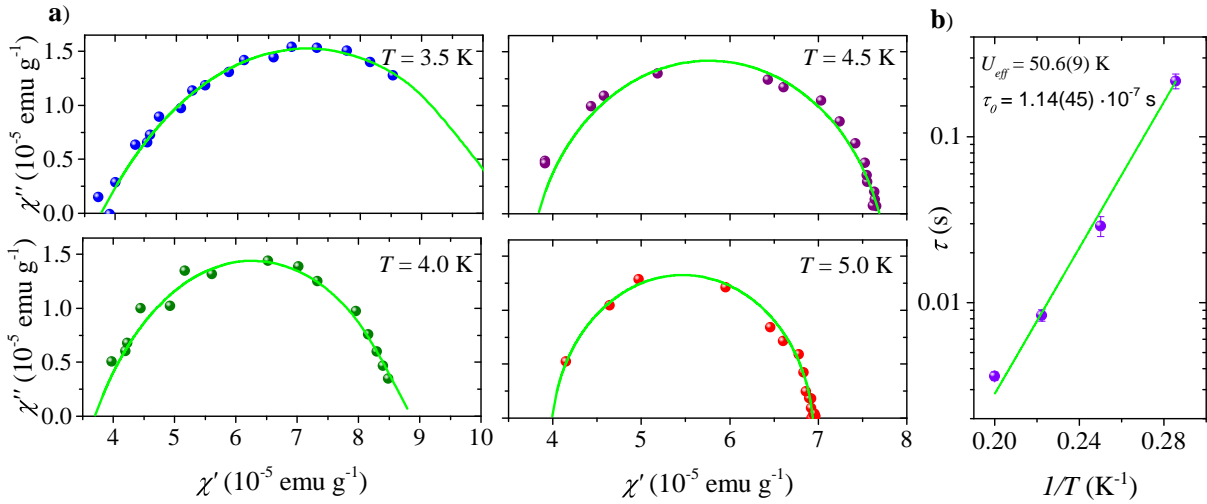
Zależność częstotliwościowa sygnału χ' i χ'' jest konsekwencją jednego lub więcej procesów relaksacyjnych z charakterystycznymi stałymi czasu relaksacji. Typowym sposobem wyznaczania czasu relaksacji jest wykres Cole-Cole'a (ang. *Cole-Cole plot*) [191], znany w magnetyzmie jako wykres Arganda (ang. *Argand plot*) [192], gdzie zależność χ'' od χ' jest przedstawiona dla danej temperatury i różnych częstości ω . W tym przypadku powyższe równania przekształcają się w równanie półkola ze środkiem na osi odciętych. Jednak taka zależność jest poprawna tylko w przypadku jednego czasu relaksacji (proces Debye'a). Jeżeli proces relaksacji charakteryzuje się rozkładem czasów relaksacji, to wyrażenie Cole-Cole'a zmodyfikuje się do tzw. rozszerzonego modelu Debye'a [191]:

$$\begin{aligned}\chi(\omega) &= \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \\ \chi'(\omega) &= \chi_S + (\chi_T - \chi_S) \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}}, \\ \chi''(\omega) &= (\chi_T - \chi_S) \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\pi\alpha/2)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}},\end{aligned}\quad (4.10)$$

gdzie α jest miarą rozkładu czasów relaksacji. Ten parametr można uzyskać na podstawie danych eksperymentalnych AC na wykresie Arganda. W tym przypadku półkole staje się łukiem koła o kącie środkowym równym $(1 - \alpha)\pi$. Częstość kątową ω , przy której absorpcja magnetyczna $\chi''(\omega)$ osiąga swoje maksimum, określa czas relaksacji τ odpowiedniego procesu relaksacji jako $\tau = \omega^{-1}$. W rezultacie, wykonując taką analizę dla próbki w różnych temperaturach można uzyskać zależność czasu relaksacji od temperatury $\tau(T)$.

Aby uzyskać więcej informacji o procesie relaksacji magnetyków molekularnych osadzonych na powierzchni nanocząstek krzemionkowych, przeprowadzono badania podatności AC dla próbki SiS-Mn₁₂N₆. Jak wynika z wcześniejszych pomiarów magnetycznych, ta próbka zachowuje większość specyficznych właściwości magnetycznych osadzonych molekuł i wydaje się najbardziej perspektywiczną spośród wszystkich badanych materiałów. Najpierw zbadano dynamiczne właściwości magnetyczne poprzez pomiar zależności częstotliwościowej podatności AC w zerowym przyłożonym polu DC dla zakresu częstotliwości 0.1 – 1000 Hz. Odpowiednie wykresy Arganda dla zakresu temperatur od 3.5 K do 5.0 K w zmiennym zewnętrznym polu magnetycznym o wartości amplitudy 3 Oe przedstawiono na Rys. 4.24a.

Jak widać (Rys. 4.24), uzyskane dane eksperymentalne dla każdej temperatury nieznacznie różnią się od doskonałych półkoli i tworzą łuki o promieniu $(1 - \alpha)\pi$. Dla każdej temperatury większość punktów pomiarowych znajduje się w obszarze nieco spłaszczonej półkół. Takie zachowanie jest typowe dla szerokiego rozkładu czasów relaksacji [193]. Uzyskane wyniki mogą być przeanalizowane za pomocą rozszerzonego modelu Debye'a, poprzez dopasowanie danych podatności AC do równań (4.10). Dopasowanie pokazuje, że parametr α , który zawiera informację o rozkładzie czasów relaksacji, jest zależny od temperatury i stale spada aż do najwyższej pomiarowej temperatury 5.0 K (patrz Tabela 4.4). Jak widać z danych dopasowania, dla temperatury 5.0 K parametr α jest bliski zeru, co wskazuje, że układ zbliża się do modelu Debye'a z pojedynczym czasem relaksacji, podczas gdy wraz ze spadkiem temperatury w próbce występuje szeroki rozkład czasów relaksacji. Średni rozkład czasów relaksacji α wynosi około 0.26. Wynik ten jest zgodny z podobnymi badaniami przeprowadzonymi dla związków Mn₁₂ [194, 195, 196] i prawdopodobnie wynika z rozkładu efektywnych barier energetycznych molekuł magnetycznych w proszkowej próbce, będącego skutkiem różnego środowiska molekuł [194].



Rys. 4.24. Wykresy Arganda dla próbki SiS-Mn₁₂N₆ mierzone w zakresie częstotliwości 0.1 Hz – 1000 Hz z amplitudą oscylującego pola magnetycznego $H_{ac} = 3$ Oe dla różnych temperatur (linie ciągłe przedstawiają najlepsze dopasowanie do równań (4.10)) (a) i odpowiednie dane zależności czasu relaksacji od temperatury na skali logarytmicznej (linia ciągła oznacza najlepsze dopasowanie do funkcji Arrheniusa (4.7)) (b)

Tab. 4.4. Parametry dopasowania uzyskane z danych podatności AC dla próbki SiS-Mn₁₂N₆ przy użyciu rozszerzonego modelu Debye'a

T (K)	χ_S (10^{-5} emu g $^{-1}$)	χ_T (10^{-5} emu g $^{-1}$)	τ (s)	α
3.5	3.78(3)	10.51(6)	0.21693(2)	0.457(7)
4	3.72(1)	8.84(2)	0.02897(4)	0.352(3)
4.5	3.84(1)	7.69(1)	0.00839(1)	0.192(4)
5	4.003(7)	6.94(2)	0.0036(2)	0.07(2)

Oprócz parametru α , możliwe jest uzyskanie efektywnych stałych czasowych dla każdej temperatury z odwrotności częstotliwości kątowej przy maksymalnej absorpcji. Czasy relaksacji przy polu zerowym w funkcji temperatury odwrotnej pokazano na Rys. 4.24b. W zakresie temperatur 3.5 – 5.0 K, te dane można dopasować do prawa Arrheniusa, co daje $U_{eff} = 50.6(9)$ K i $\tau_0 = 1.14(45) \cdot 10^{-7}$ s. Wyniki te nieco odbiegają od wartości uzyskanych z badań podatności AC objętościowych związków Mn_{12} ($U_{eff} \sim 60$ K, $\tau_0 \sim 10^{-7}$ s) [10, 137], jednak rząd wielkości pozostaje ten sam.

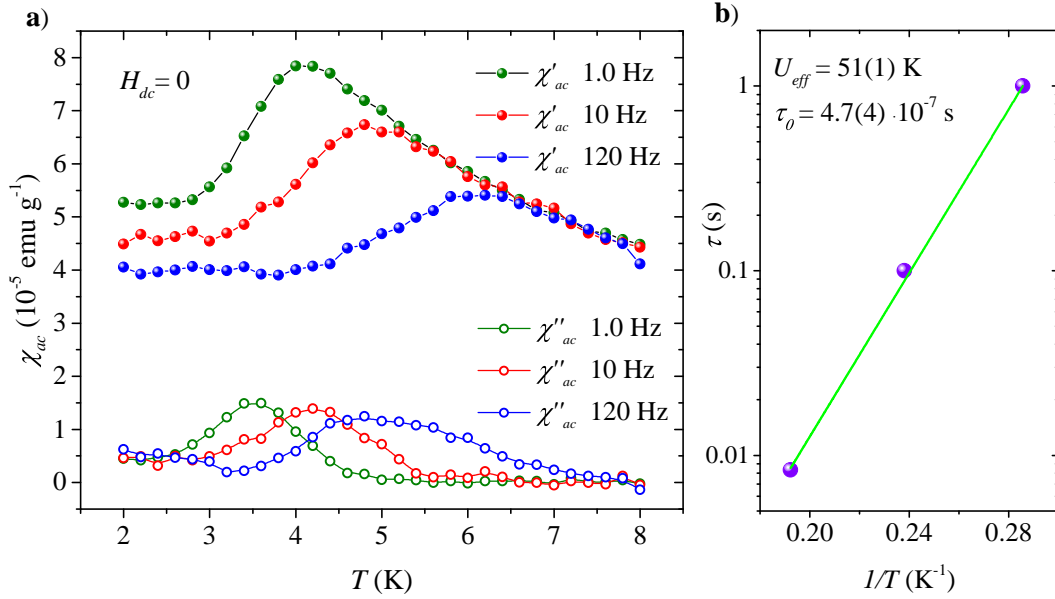
Kolejnym etapem badań były pomiary zależności temperaturowej rzeczywistych i urojonych składowych podatności magnetycznej dla próbki SiS-Mn₁₂N₆. Badania przeprowadzono dla trzech różnych wartości częstotliwości $f = 1$ Hz, $f = 10$ Hz i $f = 120$

Hz w zakresie temperatur od 2.0 K do 8.0 K przy amplitudzie oscylacyjnego pola magnetycznego 3 Oe. Jak widać na Rys. 4.25a, χ_{AC} dla badanej próbki wykazuje silną zależność od częstotliwości. Wraz ze spadkiem temperatury dla wszystkich częstotliwości część rzeczywista podatności najpierw wzrasta monotonicznie do pewnego, zależnego od częstości maksimum. Przy dalszym zmniejszeniu temperatury momenty magnetyczne przestają nadążać za zmiennym polem i χ' zaczyna spadać. Z drugiej strony, maksimum χ'' przesuwa się do wyższej temperatury przy zwiększaniu częstotliwości. Takie zależne od częstotliwości przesunięcie temperaturowego maksimum $\chi(\omega T)$ można analizować za pomocą parametru Mydosha [197]:

$$\Phi = \frac{\Delta T_m / T_m}{\Delta (\log(f))}, \quad (4.11)$$

gdzie T_m jest temperaturą która odpowiada maksimum χ , ΔT_m jest różnicą między temperaturami odpowiadającymi maksimum χ , a f jest częstotliwością. Uzyskana wartość dla próbki SiS-Mn₁₂N6 jest równa 0.21(1), co jest zbliżone do wartości $\Phi = 0.19$ dla objętościowego $Mn_{12} - ac$ [198]. To z kolei potwierdza superparamagnetyczny charakter związku z powolną relaksacją poniżej temperatury blokowania. Z częstotliwościowej zależności pików χ'' można oszacować zależność czasu relaksacji od temperatury przy zerowym polu magnetycznym. Ustalając jakiej temperaturze odpowiada maksimum χ'' przy odpowiedniej częstotliwości, można uzyskać czas relaksacji jako funkcję temperatury odwrotnej (Rys. 4.25b). Zależność taką można następnie dopasować do prawa Arrheniusa. W wyniku dopasowania otrzymujemy $U_{eff} = 51(1)$ K i $\tau_0 = 4.7(4) \cdot 10^{-7}$ s. Wyniki te są zgodne z uzyskanymi wcześniej z wykresów Arganda i są zbliżone do danych podawanych w literaturze [10, 137].

Jak można wywnioskować z opisanych powyżej badań podatności AC, parametry relaksacji magnetycznej potwierdzają, że magnetyki molekularne w próbce SiS-Mn₁₂N6 wykazują powolne relaksacje magnetyczne. Porównując jednak wartości efektywnej bariery energetycznej i τ_0 z danymi uzyskanymi z badań relaksacji stałoprądowej (DC), możemy zauważyć pewną niespójność wyników (pomiar DC: $U_{eff} = 33.6(9)$ K i $\tau_0 = 4.6(3) \cdot 10^{-4}$ s, pomiar AC: $U_{eff} = 51(1)$ K i $\tau_0 = 4.7(4) \cdot 10^{-7}$ s). Można to jednak wyjaśnić, biorąc pod uwagę różne zakresy temperatur dla każdego typu pomiaru. W stosunkowo niskich temperaturach, poniżej temperatury blokowania, relaksacja magnetyczna w próbce jest przyspieszona przez QTM, co można wywnioskować z typowego kształtu krzywej $M(H)$, przy zerowym polu (patrz Rys. 4.17). Ponadto badania zmiany magnetyzacji w czasie pokazują, że szybkość relaksacji zmienia się znacząco wraz z temperaturą (patrz Rys. 4.20). Takie zachowanie wskazuje na fakt wspomaganie termicznego tunelowania kwantowego, co staje się bardziej znaczące wraz z obniżeniem temperatury. Ten mechanizm relaksacji jest dobrze znany dla związków Mn_{12} [198, 14] i powoduje obniżenie wartości

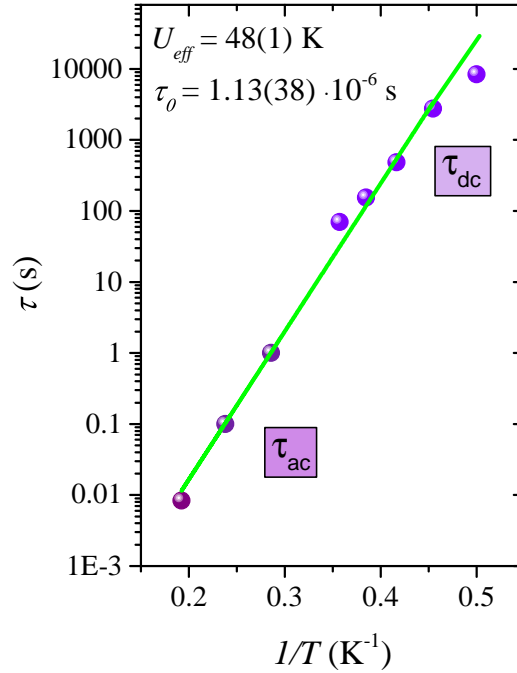


Rys. 4.25. Zależność temperaturowa rzeczywistej i urojonej podatności magnetycznej χ_{AC} przy różnych częstotliwościach w zerowym polu statycznym dla próbki SiLS-Mn₁₂N6 (a) (punkty zostały połączone w celu poprawy czytelności) i odpowiednie czasy relaksacji w funkcji temperatury odwrotnej (linia ciągła oznacza najlepsze dopasowanie do funkcji Arrheniusa (4.7)) (b)

efektywnej bariery energetycznej oraz przyspieszenie relaksacji. Odmiennie zaś podczas pomiarów AC, przy wyższej częstotliwości pomiarowej (i temperaturze) takie przyspieszenia relaksacji, wynikające z tunelowania w środku bariery energetycznej, stają się mniej istotne. Odpowiednio, mierzona wartość bariery energetycznej jest większa i τ_0 zbliża się do wartości 10^{-7} s. Niemniej jednak można podjąć próbę całościowej analizy danych relaksacji uzyskanych z badań AC i DC w celu oceny średnich parametrów relaksacji dla próbki w całym obszarze temperatur (patrz Rys. 4.26). Dopasowanie w pełnym zakresie temperatur (Rys. 4.26) do prawa Arrheniusa ujawnia następujące wartości: $U_{eff} = 48(1)$ K oraz $\tau_0 = 1.13(38) \cdot 10^{-6}$ s.

4.2.2 Wpływ starzenia na właściwości magnetyczne magnetyków molekularnych $Mn_{12}-st$ na powierzchni krzemionki

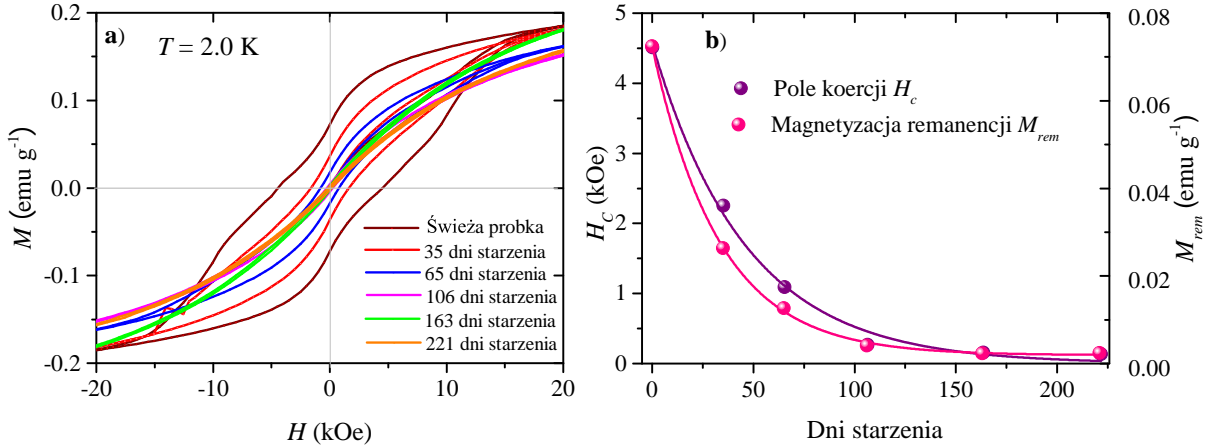
Ostatnim etapem badań właściwości magnetycznych magnetyków molekularnych osadzonych na sferycznej krzemionce było zbadanie wpływu starzenia na własności magnetyczne badanego nanokompozytu. Aby przeanalizować, jak długo molekuly $Mn_{12}-st$ zakotwiczone na powierzchni mogą zachować swoje właściwości magnetyczne, zbadano próbkę SiLS-Mn₁₂N6 w przedziale siedmiu miesięcy (221 dni). Próbka do badań starzeniowych została wybrana jako wykazująca najbardziej perspektywiczne zachowanie ma-



Rys. 4.26. Zależność temperaturowa czasu relaksacji dla próbki SilS-Mn₁₂N₆ otrzymana z danych podatności AC τ_{ac} i z danych stałoprądowych τ_{dc} . Linia ciągła odpowiada najlepszemu dopasowaniu do funkcji Arrheniusa (4.7)

gnetyczne, typowe dla magnetyków molekularnych. W celu zbadania możliwych zmian zachowania magnetycznego takiej próbki, najpierw wykonano pomiary namagnesowania w funkcji przyłożonego pola w temperaturze $T = 2.0 \text{ K}$ po 35, 65, 106, 163, 221 dniu starzenia i porównano ze świeżą (bezpośrednio po syntezie) próbką. Jak widać na Rys. 4.27a, pętle histerezy próbki stają coraz węższe wraz ze wzrostem czasu starzenia. Ewolucja pola koercji i magnetyzacji remanencji w czasie ma charakter eksponencjalny $\sim \exp(-t_s/\tau)$ (Rys. 4.27b), gdzie τ jest tak zwaną stałą czasową (ang. *time constant*), która określa czas, w jakim malejąca wykładniczo wielkość zmniejszy się o współczynnik $1/e$ (~ 0.368). Jak widać, pole koercji zmniejszyło się z 4.5 kOe (dla świeżej próbki) do 150 Oe (dla próbki starzonej przez 221 dni) z charakterystycznym czasem $\tau_c = 33$ dni, a remanencja zmniejszyła się z 0.0722 emu/g (dla próbki bezpośrednio po syntezie) do 0.0022 emu/g (dla próbki starzonej przez 221 dni) z charakterystycznym czasem $\tau_{rem} = 46$ dni.

Jak pokazują wcześniejsze badania, w przypadku magnetyków molekularnych Mn_{12} -*st*, starzenie przez około 4 tygodnie powoduje obniżenie wartości bariery energetycznej o jedną czwartą przy zachowaniu typowych dla tego typu molekuł powolnych procesów relaksacyjnych [82]. W naszym przypadku można się spodziewać podobnego zachowania dla próbek po 35 i 65 dniach starzenia, co wynika z zachowania histerezy w zależności $M(H)$ z charakterystycznym kształtem przewężonym (Rys. 4.27a). Jednak taki kształt



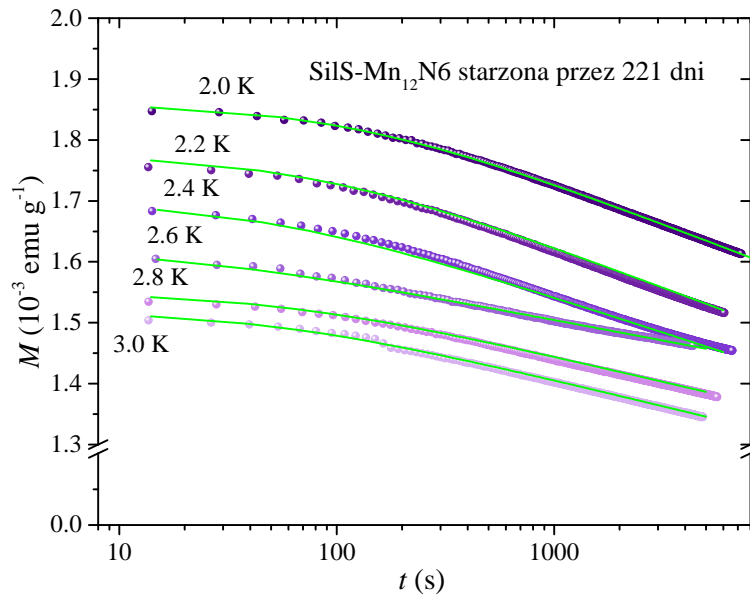
Rys. 4.27. Namagnesowanie izotermiczne przy $T = 2.0 \text{ K}$ dla próbki w procesie starzenia (dane zostały przedstawione w formie linii ciągłych w celu poprawy czytelności wykresu) (a) oraz zależność koercji i remanencji od czasu starzenia dla próbki $\text{SiIS-Mn}_{12}\text{N}_6$ (linie ciągłe przedstawiają najlepsze dopasowanie do funkcji eksponenty) (b)

nie jest już obserwowany dla próbek po 106, 163 i 221 dniach starzenia. Jest to prawdopodobnie związane z dekompozycją grup stearynianowych w czasie.

W celu zbadania właściwości dynamicznych starzonej próbki zmierzono zależność namagnesowania od czasu dla próbki $\text{SiIS-Mn}_{12}\text{N}_6$ starzonej przez 221 dni w zakresie temperatur $2.0 - 3.0 \text{ K}$. Pomiar został dokonany stosując taką samą procedurę jak dla próbki $\text{SiIS-Mn}_{12}\text{N}_6$ bezpośrednio po syntezie (Rys. 4.28). Jak widać, po wyłączeniu pola zewnętrznego w próbce pozostaje tylko niewielka część początkowego namagnesowania. Namagnesowanie pierwszego pomiarowego punktu przy 2.0 K jest mniejsze niż 0.8% początkowego namagnesowania przy wartości pola 50 kOe (dla świeżej próbki ta wartość wynosi 33.2% przy 2.0 K). Pomimo tego, w zachowaniu $M(t)$ dla tej próbki nadal obserwuje się powolną dynamikę magnetyczną. Jednak, takie zachowanie nie jest typowe dla magnetyków molekularnych Mn_{12} [18]. W szczególności namagnesowanie nie spada do zera przez długi czas, jak to zaobserwowano dla świeżej próbki i zależy liniowo od $\ln(t)$. Taka logarytmiczna zależność przy stałej temperaturze obserwowana jest w wielu układach magnetycznych i związana jest z tzw. lepkością magnetyczną (ang. *magnetic viscosity*) [199], którą można opisać przy pomocy:

$$M(t) = M_0 + S \ln(1 + t/t_0), \quad (4.12)$$

gdzie S jest współczynnikiem lepkości magnetycznej, t_0 jest stałym parametrem określającym czas referencyjny, a M_0 jest równe namagnesowaniu pierwszego punktu pomiarowego ($t=0$). Dopasowanie eksperymentalnych danych zależności $M(t)$ do funkcji (4.12) pokazuje, że współczynnik lepkości S zmniejsza się wraz ze spadkiem temperatury od $-8.7 \cdot$



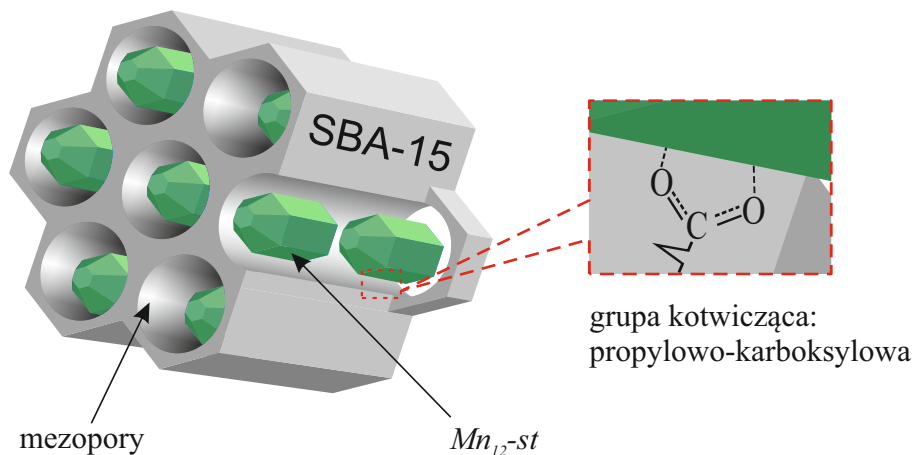
Rys. 4.28. Zależność namagnesowania od czasu dla próbki SilS-Mn₁₂N₆ starzonej przez 221 dni (linie ciągłe przedstawiają najlepsze dopasowanie do funkcji (4.12))

10^{-5} emu/g przy 3.0 K do $-1.4 \cdot 10^{-4}$ emu/g przy 2.0 K. Taka proporcjonalna zależność współczynnika lepkości od temperatury jest zgodna z teorią dla cząstek superparamagnetycznych [2]. Zaobserwowane właściwości dynamiczne próbki starzonej przez 221 dni nie mogą być wyjaśnione jedynie na podstawie modyfikacji procesu powolnej relaksacji magnetycznej. Zmiany dynamiki w próbce po starzeniu natomiast, są dodatkowo indukowane pojawieniem się lepkości magnetycznej. Jednak opis charakteru takiego zjawiska wymaga przeprowadzenia dodatkowych badań, które są planowane w przyszłości.

4.2.3 Własności magnetyczne molekuł Mn_{12} –*st* osadzonych wewnątrz mezoporowatej krzemionki

Oprócz sferycznych nanocząstek krzemionki istnieje wiele innych typów krzemionki, mogących służyć jako substrat do osadzania magnetyków molekularnych na powierzchni. Przykładem jest krzemionka porowata SBA-15, która znakomicie nadaje się na matrycę dla takiego materiału kompozytowego. Właściwości strukturalne i magnetyczne takiego materiału zostały opisane w literaturze [126, 196, 200]. Podobne badania zostały przeprowadzone przez zespół naukowy Instytutu Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie [161]. Biorąc pod uwagę wyniki tych badań możemy porównać właściwości magnetyków Mn_{12} –*st* osadzonych na dwóch różnych substratach krzemionkowych — sferycznych nanocząstkach krzemionkowych i mezoporowatej krzemionce SBA-15.

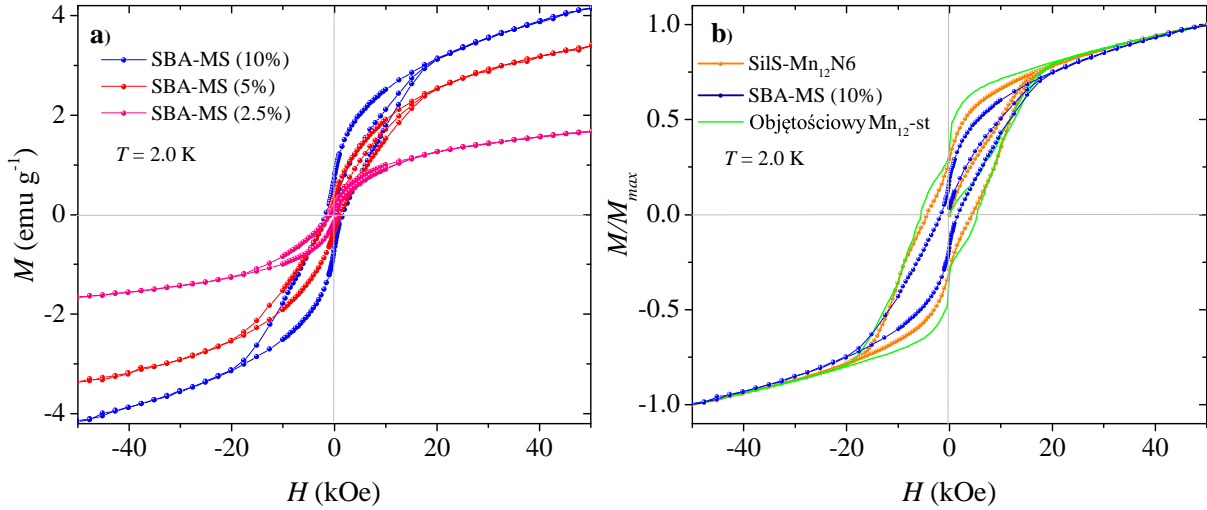
Przed porównaniem wyników pomiarów należy najpierw zwrócić uwagę na metodę



Rys. 4.29. Schematyczne przedstawienie meziporowatej krzemionki SBA-15 zawierającej molekuly Mn_{12-st} zakotwiczone w porach

osadzania się magnetyków Mn_{12-st} wewnątrz matrycy SBA-15 oraz na opis materiałów nanokompozytowych uzyskanych w powyższym badaniu [161]. Analogicznie jak w przypadku sferycznej krzemionki, molekuly Mn_{12-st} były zakotwiczone w meziporowatych kanałach krzemionki SBA-15 poprzez grupy propyloowo-karboksyłowe, jak pokazano na Rys. 4.29. Główna różnica polega jednak na procesie syntezy substratu krzemionkowego zawierającego grupy funkcyjne. W przeciwieństwie do metody graftingu stosowanej w przypadku sferycznych nanocząstek krzemionki (patrz Rozdział 3.4) w przypadku matrycy SBA-15 zastosowano metodę współkondensacji, w której wbudowanie grup funkcyjnych i tworzenie meziporowatej krzemionki zachodzi w jednym etapie, zapewniając jednorodne pokrycie powierzchni. W tym przypadku przygotowane były materiały o trzech różnych stężeniach molowych molekul Mn_{12-st} : 10%, 5% i 2.5% (stężenie molowe pokazuje na ile atomów krzemu przypada pojedyncza molekula Mn_{12-st} , czyli 10% znaczy 10 atomów Si na jedną molekule Mn_{12-st} , 5% — 20 atomów Si na jedną molekule Mn_{12-st} oraz 2.5% — 40 atomów Si na jedną molekule Mn_{12-st}). Oznacza to również różne odległości między zakotwiczonymi magnetykami. Przygotowane próbki oznaczono SBA-MS (X%), gdzie X oznacza procentową zawartość molekul Mn_{12-st} (SBA-MS (10%), SBA-MS (5%) i SBA-MS (2.5%)).

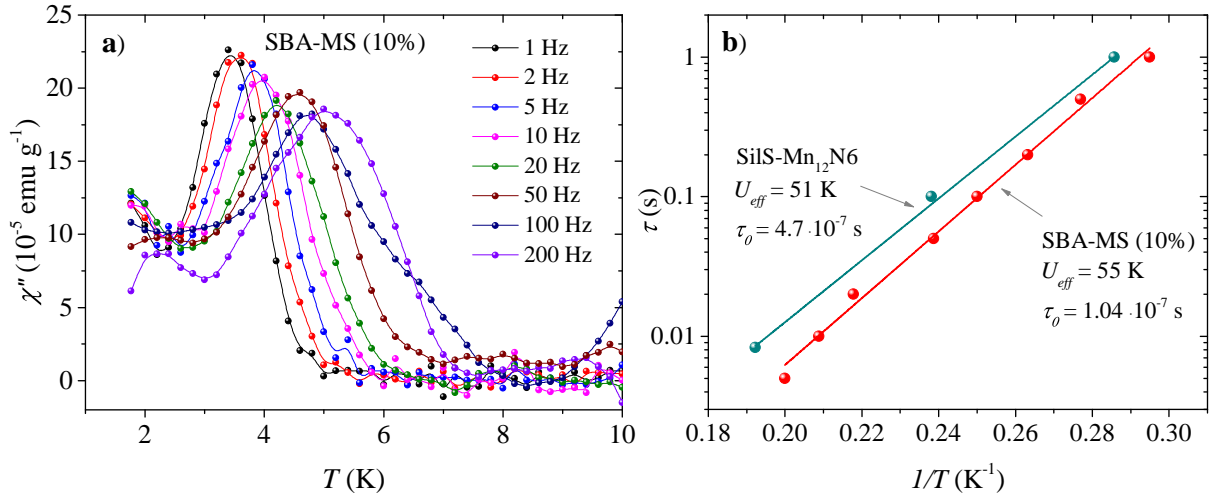
Dla porównania własności magnetycznych nanokompozytów na bazie dwóch różnych substratów krzemionkowych przeanalizowano wyniki namagnesowania stałoprądowego oraz podatności AC dla wyżej wymienionych próbek. Na Rys. 4.30a widać izotermiczne namagnesowanie molekul Mn_{12-st} zakotwiczonych na powierzchni meziporowatej krzemionki typu SBA-15 mierzonej w temperaturze 2.0 K. Dla wszystkich trzech stężeń molekul magnetycznych w próbce (10%, 5% i 2.5%) obserwowano widoczne pętle histerezy, co potwierdziło zachowanie właściwości magnetycznych po immobilizacji na powierzchni. Największe pole koercji (około 1600 Oe) wykazała próbka SBA-MS (10%), podczas gdy



Rys. 4.30. Pętle histerezy przy 2.0 K dla magnetyków $Mn_{12}-st$ osadzonych wewnątrz matrycy SBA-15 w trzech różnych stężeniach (a); porównanie pętli histerezy dla objętościowego $Mn_{12}-st$, próbki SilS- $Mn_{12}N_6$ i SBA-MS (10%) (b)

dla innych próbek wartość ta malała wraz ze stężeniem $Mn_{12}-st$. Ta próbka prezentowała najsilniejsze cechy typowe dla magnetyków molekularnych, dlatego też została wybrana do porównania z próbką SilS- $Mn_{12}N_6$, a także z objętościowym $Mn_{12}-st$. Jak widać na Rys. 4.30b, próbka SilS- $Mn_{12}N_6$ prezentuje relatywnie szeroką pętlę histerezy, zbliżoną do struktury objętościowej. Krzywa $M(H)$ próbki SBA-MS (10%) jest węższa i ma widocznie mniejszą wartość pola koercyjnego oraz magnetyzacji remanencji. Z drugiej strony, ta ostatnia próbka prezentuje bardziej widoczne zwiężenie w polu zerowym, co może wskazywać na bardziej istotny wpływ kwantowego tunelowania na szybkość przemagnesowania w tej próbce.

Oprócz statycznych pomiarów magnetycznych możemy również porównać dynamikę relaksacji magnetyków molekularnych osadzonych na dwóch różnych substratach krzemionkowych — sferycznych nanocząstkach i mezoporowatej matrycy SBA-15. Jak pokazano [161], molekuly $Mn_{12}-st$ osadzone w mezoporowatej krzemionce wykazują silnie zależną od częstotliwości podatność χ_{AC} z szerokim rozkładem czasów relaksacji. Typowy sygnał $\chi''(T)$ przy różnych częstotliwościach (od 1 Hz do 200 Hz) dla próbki SBA-MS (10%) pokazano na Rys. 4.31a. Biorąc temperatury odpowiadające maksimum podatności dla różnych częstotliwości, można otrzymać zależność czasu relaksacji od temperatury. Dopasowanie do prawa Arrheniusa ujawnia wartości efektywnej bariery energetycznej $U_{eff} \sim 55$ K i średniego czasu relaksacji $\tau_0 = 1.04 \cdot 10^{-7}$ s dla takiej próbki, które są bardzo zbliżone do odpowiednich danych dla objętościowego związku $Mn_{12}-st$. Ten wynik potwierdził, że magnetyki molekularne osadzone w mezoporowatej krzemionce zachowują powolną dynamikę relaksacji. Porównując zależność czasu



Rys. 4.31. Temperaturowa zależność podatności $\chi''(T)$ próbki SBA-MS (10%) dla różnych częstotliwości (a) i odpowiedni czas relaksacji w funkcji temperatury odwrotnej w porównaniu z próbką SilS-Mn₁₂N6 (b)

relaksacji od temperatury odwrotnej dla próbki SBA-MS (10%) z analogicznymi danymi dla molekuł Mn_{12} –*st* osadzonych na powierzchni sferycznych nanocząstek krzemionkowych (SilS-Mn₁₂N6), możemy zauważyć bardzo dobrą zgodność wyników (Rys. 4.31b), co potwierdza zachowanie powolnych relaksacji w obu materiałach.

Należy zauważyć, że w literaturze zostały opisane również próby osadzania związków Mn_{12} i innych magnetyków molekularnych na powierzchni różnych mezoporowatych struktur krzemionkowych przy użyciu różnych technik chemicznych (patrz Tabela 4.5). Matryce krzemionkowe MCM-41 należą do najpowszechniej stosowanych do tego celu typów materiałów. Liczne badania wskazują na bardzo perspektywiczne parametry magnetyczne osadzanych magnetyków, jednak często prosta procedura funkcjonalizacji matrycy mezoporowatej nie może zagwarantować separacji zakotwiczonych molekuł i regularnego ich rozmieszczenia wewnątrz porów krzemionkowych. Wszelkie praktyczne zastosowania takich nanokompozytów wymagają kontrolowanej organizacji i separacji magnetyków molekularnych w różnych wymiarach, aby umożliwić łatwe procesy odczytu i zapisu informacji. Również proces nanostrukturacji powinien zapewnić zachowanie integralności chemicznej i unikalnych właściwości magnetycznych osadzonych molekuł. Niestety, osiągnięcie kontroli międzymolekularnych odległości między poszczególnymi magnetykami wewnątrz kanałów mezoporowatej krzemionki jest bardzo trudnym zadaniem [201]. Z tego punktu widzenia sferyczne nanocząstki krzemionkowe jako substrat zapewniają nie tylko zachowanie właściwości osadzonych molekuł, ale, przy zastosowaniu jednostek dystansowych, dają możliwość poziomej separacji osadzonych magnetyków, a co za tym idzie, ich bardziej regularnej organizacji na powierzchni. To z kolei, daje takim materiałom ogromny potencjał aplikacyjny, zwłaszcza, w zastosowaniach nanotechnologicznych.

Tab. 4.5. Parametry magnetyczne niektórych materiałów nanokompozytowych na bazie krzemionki zawierających magnetyki molekularne w porównaniu do próbki SilS-Mn₁₂N6

Materiał nanokompozytowy		Bariera energetyczna U_{eff} (K)	Czas relaksacji τ_0 (s)	Referencja
Krzemionka (Host)	Magnetyk molekularny (Guest)			
Sferyczne nanocząstki	$Mn_{12}-stearate$	51(1)	$4.7(4) \cdot 10^{-7}$	—
SBA-15	$Mn_{12}-stearate$	~ 55	$1.04 \cdot 10^{-7}$	[161]
SBA-15	$Mn_{12}-acetate$	~ 70	$\sim 10^{-8}$	[126, 196, 200]
SBA-type	$Mn_{12}-benzionate$	~ 63	$4.6 \cdot 10^{-9}$	[127]
MCM-41	$Mn_{12}-acetate$	~ 60	$\sim 10^{-10} - 10^{-8}$	[124, 125]
UVM-7	Ni_8	~ 42	$0.5 \cdot 10^{-11}$	[202]
UVM-11	Ni_8	~ 30	$0.9 \cdot 10^{-11}$	[202]

Podsumowując uzyskane wyniki dla wszystkich próbek, możemy stwierdzić, że molekuly magnetyczne $Mn_{12}-st$ mogą być skutecznie osadzone na powierzchni sferycznych nanocząstek krzemionki, z zachowaniem swoich własności magnetycznych. Wszystkie badane próbki na bazie tego typu krzemionki wykazywały zachowanie zarówno statycznych i dynamicznych właściwości magnetycznych, podobnie do objętościowego $Mn_{12}-st$. Jak zaobserwowano, istotną rolę odgrywa wykorzystanie jednostek dystansowych. Takie molekuly pozwalają nie tylko na separację magnetyków na powierzchni, ale dają możliwość zwiększenia mobilności niektórych z nich. Różna ruchliwość (stopnie swobody) magnetycznych molekuł na powierzchni odpowiednio do różnych stężeń jednostek dystansowych pozwala na przybliżenie własności magnetycznych badanego nanokompozytu do charakterystyk objętościowego materiału $Mn_{12}-st$. Najbardziej obiecujące własności magnetyczne wykazała próbka SilS-Mn₁₂N6, posiadająca sześć molekuł dystansowych przypadających na pojedynczą grupę kotwiczącą i mająca możliwość preferencyjnej orientacji w polu magnetycznym niektórych osadzonych molekuł $Mn_{12}-st$. Dla takiej próbki zaobserwowano najwyższe pole koercji i magnetyzację remanencji. Również taki materiał nanokompozytowy wykazuje powolną relaksację magnetyzacji (zarówno dla pomiarów DC i AC) z wartością bariery energetycznej zbliżoną do oczekiwanej dla tego typu magnetyków molekularnych. Zaobserwowane niewielkie zmiany właściwości magnetycznych w porównaniu ze strukturą objętościową mogą być spowodowane możliwą modyfikacją anizotropii molekuł po depozycji na powierzchni.

Przeprowadzona analiza własności magnetycznych potwierdza możliwość funkcjonalizacji powierzchni krzemionki molekułami magnetycznymi $Mn_{12} - st$ z zachowaniem ich typowych charakterystyk, co otwiera możliwości różnorodnych zastosowań takich materiałów w nanoelektronice.

4.3 Własności optyczne

Badanie właściwości optycznych struktur nanowymiarowych jest obecnie dynamicznie rozwijająca się dziedziną nauki, ze względu na potencjalne zastosowania nanomateriałów w optoelektronice i fotonice. Tego typu materiały stosuje się obecnie w wielu dziedzinach techniki, od telekomunikacji optycznej do nanofotoniki [203]. Jednak poza tradycyjnymi metodami charakteryzacji optycznych własności materiałów, takimi jak absorpcja i odbicie czy spektroskopia fotoluminescencyjna, nieliniowe techniki optyczne mogą ujawnić całkiem nowe cechy materiałów i doprowadzić do coraz to nowych zastosowań. Optyka nieliniowa (ang. *nonlinear optics*, NLO) uwzględnia zjawiska zachodzące w materiałach oddziałujących ze światłem o dużym natężeniu (przy niskim natężeniu światła zjawiska nieliniowe są praktycznie niezauważalne). Dlatego też obserwacja właściwości NLO jest możliwa dzięki zastosowaniu odpowiednio intensywnego źródła światła, jakim jest laser.

Za początek dziedziny optyki nieliniowej uważa się odkrycie generacji drugiej harmonicznej przez Frankena [204], niedługo po zademonstrowaniu przez Maimana pierwszego działającego lasera [205]. Później okazało się, że w wyniku oddziaływania światła laserowego z materiałem pojawiają się nowe, bardzo interesujące efekty, związane z ogromnym natężeniem światła generowanego przez laser. Zaobserwowano: zwielokrotnienie częstotliwości fali elektromagnetycznej, samoogniskowanie się światła, nasycenie absorpcji i inne. Szybki rozwój laserów wymaga poszukiwania nowych materiałów o interesujących właściwościach nieliniowo-optycznych, które mogą mieć różnorodne zastosowania w fotonice i optoelektronice.

Rozdział niniejszy poświęcony jest badaniu typowych właściwości nieliniowo-optycznych materiałów nanokompozytowych będących przedmiotem niniejszej rozprawy, a mianowicie składowej harmonicznej światła drugiego i trzeciego rzędu. Istnieje kilka powodów, dla których badane w niniejszej pracy materiały nanokompozytowe mogą być rozważane jako potencjalne układy nieliniowo-optyczne. Po pierwsze, nanostrukturalną krzemionkę można rozpatrywać jako substrat do osadzania i regularnego rozkładu optycznie aktywnych jednostek funkcjonalnych, co pokazywano w wielu badaniach [206, 207, 208]. Po drugie, zwiększone nieliniowości optyczne mogą również wynikać z efektów kwantowego ograniczenia przestrzennego, prezentowanego w nanokompozytach i nanocząstkach w odniesieniu do odpowiednich materiałów objętościowych [209]. Co więcej, ostatnie ba-

dania pokazują możliwość syntezy nowych związków wykazujących zarówno właściwości magnetyków molekularnych, jak i własności nieliniowo-optyczne [210, 211]. Niektóre z takich układów pokazują nowe fizyczne efekty na granicy między optyką nieliniową a magnetyzmem molekularnym: generowanie drugiej harmonicznej indukowanej magnetyzacją (MSHG) poniżej temperatury krytycznej [212] i fotoprzełączanie płaszczyzny polaryzacji drugiej harmonicznej pod kątem 90 stopni w chiralnym fotomagnesie [213]. Jednak prawidłowe wytwarzanie magnetyków molekularnych z nieliniowymi właściwościami optycznymi zawsze wymaga starannego doboru komponentów i często skomplikowanych metod syntezy. Materiały będące przedmiotem niniejszej rozprawy (sferyczne nanocząstki krzemionkowe z osadzonymi na powierzchni magnetykami molekularnymi Mn_{12} -st) były przygotowywane z myślą o uzyskaniu głównie ustalonych własności magnetycznych, dlatego też ich własności NLO nie koniecznie muszą być zadowalające. Jednakże taki materiał można rozpatrywać jako punkt wyjściowy dla dalszej modyfikacji w celu optymalizacji jego własności optycznych. Dlatego też celowe jest zbadanie właściwości nieliniowo-optycznych wyjściowego nanokompozytu.

Opis metodyki badawczej

Fenomenologia nieliniowych efektów optycznych opiera się na procesie interakcji intensywnego światła z materią. Gdy światło laserowe posiada pole elektryczne zbliżone do wewnątrzatomowego pola materiału (które określa siły wiązania elektronów optycznych z jądrem atomowym substancji), pod jego wpływem może nastąpić zmiana właściwości atomów lub cząsteczek (a także całego materiału). W tym przypadku polaryzacja elektryczna materiału P_i nie będzie już liniową funkcją pola E_i ale będzie zależeć od jego wyższych składowych:

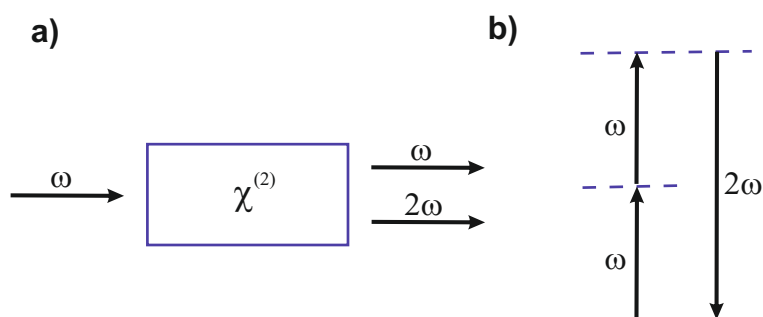
$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_j + \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots, \quad (4.13)$$

gdzie $\chi_{ij}^{(1)}$ jest tensorem drugiego rzędu podatności liniowej, $\chi_{ijk}^{(2)}$ jest tensorem trzeciego rzędu nieliniowej podatności optycznej drugiego rzędu, $\chi_{ijkl}^{(3)}$ jest tensorem czwartego rzędu nieliniowej podatności optycznej trzeciego rzędu, a ϵ_0 jest przenikalnością elektryczną próżni. Należy zauważyć, że we wzorze (4.13) zastosowano konwencję sumacji Einsteina.

Wyrażenie (4.13) opisuje odpowiedź NLO w materiale: pierwszy człon odpowiada liniowym efektom optycznym, takim jak odbicie, załamanie, liniowa absorpcja; drugi człon odpowiada nieliniowym efektom optycznym drugiego rzędu, takim jak generacja drugiej harmonicznej (ang. *second-harmonic generation*, SHG), efekt elektrooptyczny i inne; trzeci termin opisuje efekty NLO trzeciego rzędu, takie jak optyczny efekt Kerra, absorpcja dwufotonowa, generacja trzeciej harmonicznej (ang. *third-harmonic generation*, THG) i inne. Należy podkreślić, że w przypadku centrosymetrycznych materiałów

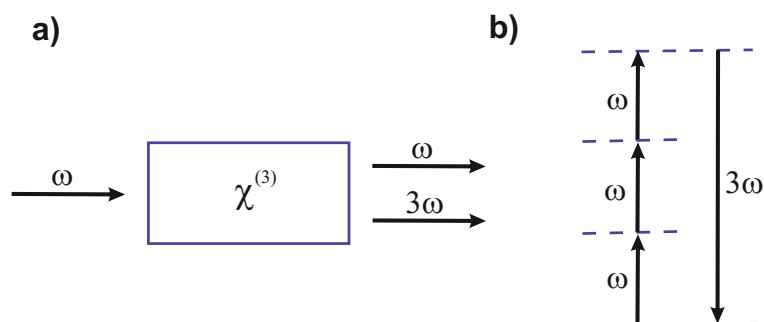
optycznych (które posiadają środek symetrii) z ogólnych właściwości tensorów wynika, że $\chi_{ijk}^{(2)}$ znika, a zatem takie materiały nie mogą wytwarzać nieliniowych oddziaływań optycznych drugiego rzędu. Dlatego NLO efekty drugiego rzędu są możliwe tylko w przypadku struktur niecentrosymetrycznych. Z drugiej strony nieliniowe oddziaływania optyczne trzeciego rzędu (tj. opisane przez podatność $\chi_{ijkl}^{(3)}$) mogą wystąpić zarówno dla ośrodków centrosymetrycznych, jak i niecentrosymetrycznych.

Z powyższego można łatwo wywnioskować, że polaryzacja odgrywa kluczową rolę w powstaniu zjawisk nieliniowo-optycznych, ponieważ zmienna w czasie polaryzacja może być źródłem nowych składowych pola elektromagnetycznego. Dlatego obserwacja znaczących właściwości NLO wymaga poszukiwania materiałów o wyższej polaryzowalności. Co więcej, efektywny transfer ładunku elektrycznego w strukturze sprzyja acentryczności gęstości ładunku w przestrzeni, co jest kluczowe dla wysokiej odpowiedzi NLO.



Rys. 4.32. Geometria SHG (a) i diagram poziomów energii opisujący SHG (linia ciągła na rysunku przedstawia podstawowy stan atomu, a linie przerywane reprezentują poziomy wirtualne. Poziomy te nie są poziomami własnymi energii swobodnego atomu, ale reprezentują połączoną energię jednego ze stanów własnych energii atomu i jednego lub więcej fotonów pola promieniowania) (b)

Spośród różnych nieliniowo-optycznych efektów najpowszechniej badanymi właściwościami optycznymi nanostruktur są efekty generowania wyższych harmonik. Szczególnie ważne jest generowanie drugiej i trzeciej harmonicznej (oczywiście w niektórych materiałach mogą być generowane kolejne harmoniczne, jednak natężenie takiego światła jest tak niskie, że detekcja jest bardzo trudna). Intensywność składowych harmonicznych silnie zależy od struktury oraz symetrii materiału. Generacja drugiej harmonicznej to zjawisko, w którym dwa fotony o częstotliwości podstawowej ω są absorbowane w bardzo krótkim czasie, powodując wzbudzenie o dwa poziomy wirtualne wyżej. Przy powrocie molekuly do stanu podstawowego, emitowany jest foton o energii (a więc i częstotliwości) odpowiadającej sumie energii obu zaabsorbowanych fotonów 2ω (Rys. 4.32). Podkreślić należy, że takie zdarzenie jest możliwe tylko wtedy, gdy fotony absorbowane są w czasie krótszym, niż czas możliwego przebywania elektrony na poziomie wirtualnym. Biorąc



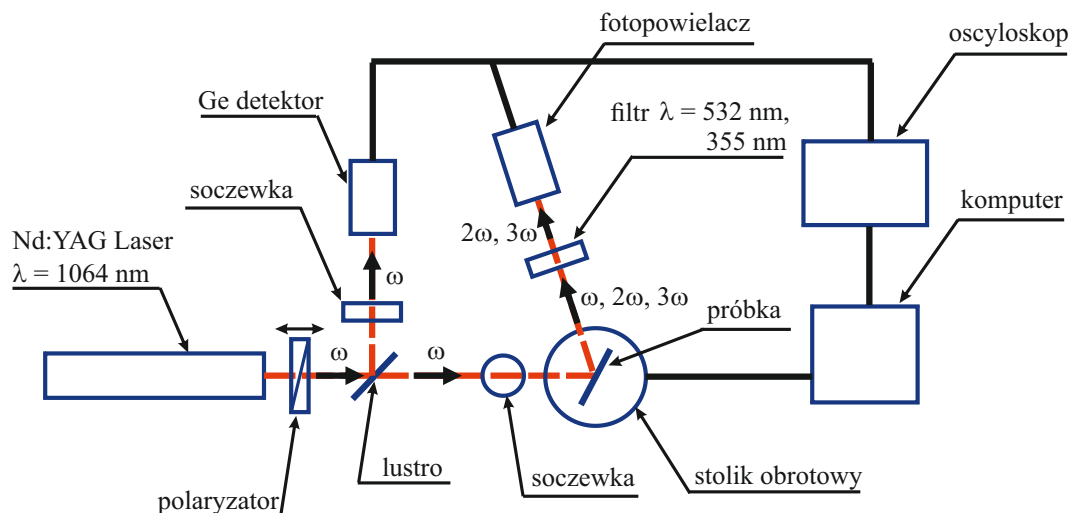
Rys. 4.33. Geometria THG (a) i diagram poziomów energii opisujący THG (b)

pod uwagę niewielkie prawdopodobieństwo takiego zjawiska, będzie ono obserwowane jedynie dla światła o dużym natężeniu (laser). W rezultacie możliwe jest przekształcenie sygnału wyjściowego lasera o stałej częstotliwości na inny obszar widmowy. Na przykład laser Nd:YAG pracujący w bliskiej podczerwieni przy długości fali $1.06 \mu\text{m}$ można przekształcić w źródło promieniowania o długości $0.53 \mu\text{m}$ w środku zakresu widzialnego, wykorzystując generację drugiej harmonicznej.

W procesie generacji trzeciej harmonicznej na ośrodek materialny pada fala świetlna o częstotliwości podstawowej ω i dzięki efektom nieliniowym trzeciego rzędu w ośrodku powstaje dodatkowa fala świetlna o potrójonej częstotliwości 3ω (Rys. 4.33). Jak łatwo wywnioskować na podstawie opisu dla SHG, wzbudzenie elektronu poprzez wychwyty trójfotonowy jest możliwe w przypadku istnienia poziomów wirtualnych o różnicy energii odpowiadającej energii fotonu promieniowania podstawowego. Co więcej, biorąc pod uwagę krótki czas możliwego przebywania elektronu na poziomie wirtualnym oraz konieczność wychwyty trzech fotonów w tym czasie, prawdopodobieństwo takiego wzbudzenia jest niewielkie, dużo mniejsze niż dla wychwyty dwuelektronowego (SHG). Dlatego też efekty wyższego rzędu obserwuje się dla światła laserowego, gdzie gęstość fotonów jest ogromna, i takie wzbudzenia są widoczne. W ten sposób materiały o silnych optycznych nieliniowościach drugiego i trzeciego rzędu mogą być badane pod kątem wytwarzania przełączników optycznych, modulatorów optycznych oraz laserowych generatorów drugiej i trzeciej harmonicznej [214].

Wyniki badań generacji drugiej i trzeciej harmonicznej

Pomiary nieliniowych własności optycznych badanych próbek (zarówno generacji drugiej, jak i trzeciej harmonicznej) były wykonane za pomocą podstawowego lasera nanosekundowego Nd:YAG generującego światło o długości z 1064 nm z czasem trwania impulsu około 10 ns i częstotliwością powtarzania impulsów 10 Hz . Sygnały wyjściowe rejestrowano za pomocą filtrów interferencyjnych z sygnałami o szerokości spektralnej 5 nm przy odpowiednio 532 nm i 355 nm . Wyniki NLO podano dla zoptymalizowanego kąta między propagacją wiązki podstawowej a powierzchnią próbki. Rejestracji dokonano za

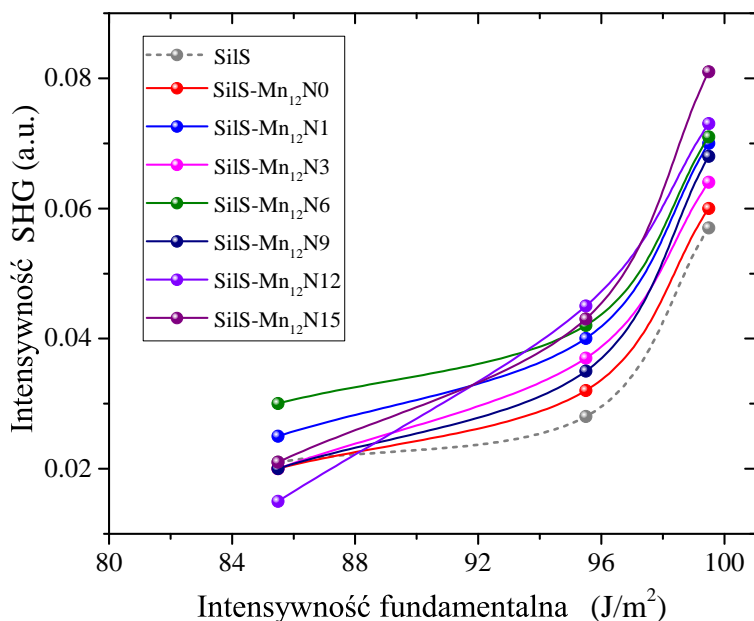


Rys. 4.34. Schemat pomiarowy do monitorowania generacji drugiej i trzeciej harmonicznej

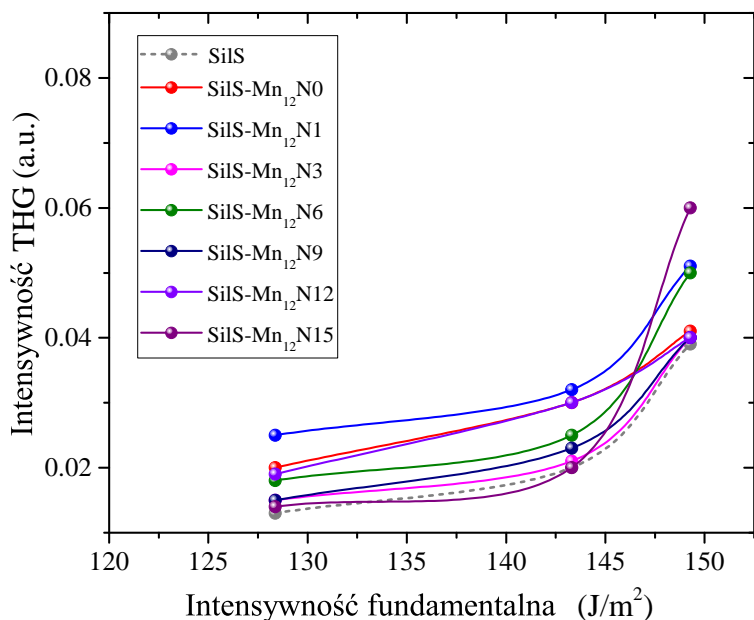
pomocą fotopowielacza o czasie relaksacji 1 ns, podłączonego do oscyloskopu Tectronics o rozdzielczości 1 GHz. W celu dokładniejszego skupienia wiązki podstawowej na próbce, między zwierciadłem a próbką umieszczono 2 mm przysłonę. Podstawową konfigurację zastosowaną w badaniu SHG i THG przedstawiono na Rys. 4.34.

Jako wynik pomiarów nieliniowych własności optycznych przedstawiono analizę zależności SHG i THG od podstawowej intensywności lasera dla próbek na bazie sferycznych nanocząstek krzemionkowych posiadających osadzone na powierzchni magnetyki molekularne $Mn_{12}-st$ o różnym stosunku między grupami dystansowymi a pojedynczą grupą kotwiczącą (próbki $SilSMn_{12}NX$, $X=1, 3, 6, 9$). Dodatkowo, do pomiarów NLO zostały syntezowane dwie próbki zawierające dwanaście i piętnaście jednostek dystansowych, przypadających na pojedynczą grupę kotwiczącą (oznaczone odpowiednio jako $SilS-Mn_{12}N12$ i $SilS-Mn_{12}N15$), w celu dokładniejszej analizy wyników. Sygnał generacji drugiej i trzeciej harmonicznej dla wszystkich próbek został porównywany z referencyjną próbką $SilS$ – sferycznymi nanocząstkami krzemionkowymi bez funkcjonalizacji powierzchni. Zależność SHG i THG od podstawowej gęstości energii światła laserowego przedstawiono na Rys. 4.35 i Rys. 4.36, odpowiednio.

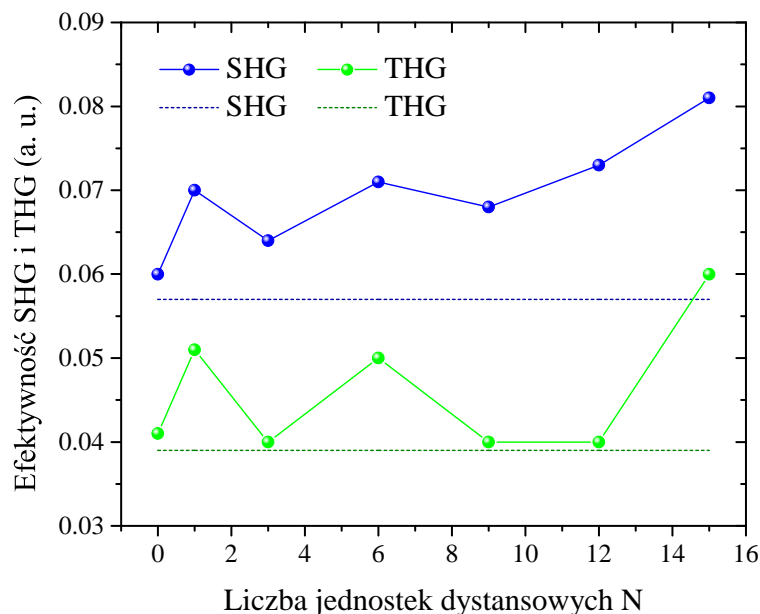
Jak widać, czysta krzemionka sferyczna nie wykazuje żadnego znaczącego sygnału SHG ani THG. Próbki sfunkcjonalizowane wykazują trochę większą odpowiedź SGH i THG, jednak wartości sygnału są nadal stosunkowo słabe i mogą być zaobserwowane tylko przy wysokich podstawowych intensywnościach. W tym przypadku sygnał nieliniowo-optyczny badanych materiałów może wynikać z rozkładu ładunku w przestrzeni wewnątrz klastra tworzącego odpowiednie momenty dipolowe, a także z interakcji międzymolekularnych. Jeśli chodzi o pierwszą cechę, niewielki wzrost sygnału SHG w porównaniu z



Rys. 4.35. Zależność SHG od podstawowej gęstość energii światła laserowego dla próbek z różnym stosunku grup dystansowych do pojedynczej grupy funkcjonalnej, w porównaniu do niesfunkcjonalizowanej krzemionki



Rys. 4.36. Zależność THG od podstawowej gęstość energii światła laserowego dla próbek z różnym stosunku grup dystansowych do pojedynczej grupy funkcjonalnej, w porównaniu do niesfunkcjonalizowanej krzemionki



Rys. 4.37. Efektywność generacji drugiej i trzeciej harmonicznej w zależności od ilości grup dystansowych (przypadających na grupę kotwiczącą). Przerywane linie proste pokazują poziom sygnału SHG i THG dla niesfunkcjonalizowanej krzemionki. Na wykresie przedstawiono wartości sygnału dla maksymalnej gęstości światła padającego

niesfunkcjonalizowaną krzemionką może wynikać prawdopodobnie z niecentrosymetrycznej grupy przestrzennej wyjściowego związku Mn_{12} , który krystalizuje się w tetragonalną grupę przestrzenną $I\bar{4}$ [30]. Jednak długie ligandy stearynowe mogą tłumić skuteczny wewnątrzcząsteczkowy transfer ładunku, co prowadzi do słabej odpowiedzi nieliniowo optycznej. Z drugiej strony, próbki o różnym stosunku grup dystansowych nie wykazują znaczącej różnicy w odpowiedzi generacji drugiej jak i zarówno trzeciej harmonicznej. Wydaje się jednak, że w przypadku SHG sygnał wzrasta nieznacznie dla bardziej rozseparowanych molekuł na powierzchni. Prawdopodobnie mogło to wynikać z faktu, że duża separacja międzymolekularna zapewnia dominację oddziaływań dipolarnych między różnymi molekułami $Mn_{12}-st$, uniemożliwiając jakiegokolwiek inne interakcje [215].

Efektywność SHG i THG dla wszystkich badanych próbek podsumowano na Rys. 4.37. Jak widać, sygnał generacji drugiej harmonicznej niemonotonicznie wzrasta ze zwiększeniem liczby grup dystansowych w próbkach, podczas gdy odpowiedź THG jest niską i różni się od sygnału dla czystej krzemionki tylko dla niektórych próbek. Do porównania, próbka $SiS-Mn_{12}N_6$ wykazuje zwiększenie sygnału SHG o $\sim 25\%$ i sygnału THG o $\sim 28\%$ w porównaniu do czystej krzemionki, a dla próbki $SiS-Mn_{12}N_{15}$ wzrost sygnału SHG wynosi $\sim 40\%$ i sygnału THG $\sim 50\%$.

Podsumowując, badany materiał kompozytowy — sferyczne nanocząstki krzemionkowe z rozmieszczonymi na powierzchni magnetykami molekularnymi wykazał nieznaczny

sygnał generacji drugiej i trzeciej harmonicznej. Jednak, jak zaobserwowano, stosowanie większej liczby grup dystansowych, co zwiększa separację molekuł na powierzchni, prowadzi do wzrostu odpowiedzi nieliniowo-optycznej. Taka obserwacja może służyć jako punkt wyjścia do wytworzenia materiału o potencjalnie lepszych własnościach NLO poprzez użycie optycznie aktywnych molekuł rozłożonych regularnie na podłożu ze sferycznej krzemionki. Takimi optycznie aktywnymi centrami mogą być nanokrystaliny tlenku manganu, które można uzyskać w prosty sposób poprzez dekompozycję termiczną materiałów będących przedmiotem niniejszej pracy. To prowadzi nas do ostatniego rozdziału pracy.

Rozdział 5

Perspektywy optymalizacji własności badanego nanokompozytu poprzez post-syntezyowe modyfikacje strukturalne

Rozdział niniejszy ma na celu przedstawić możliwości rozwoju badanej tematyki, mianowicie pokazać sposoby modyfikacji otrzymanych materiałów. Badane w niniejszej pracy struktury kompozytowe na bazie krzemionki nanostrukturalnej mogą być rozpatrywane jako materiał wyjściowy do uzyskania nowych materiałów nanokompozytowych o jeszcze bardziej pożądanym i unikalnym cechach.

Jak wspomniano wcześniej, badany materiał — sferyczne nanocząstki krzemionkowe z osadzonymi na powierzchni magnetykami molekularnymi, wykazał niesatysfakcjonujące własności nieliniowo-optyczne. Natężenie zarówno drugiej, jak i trzeciej harmonicznej światła było bardzo niskie i w zasadzie porównywalne z odpowiedziami NLO czystej matrycy krzemionkowej.

W celu zwiększenia natężenia składowych harmonicznych światła przechodzącego przez badane nanokompozyty podjęto próbę modyfikacji powierzchniowych molekuł aktywnych poprzez ich transformację w nanokrystaliny tlenku manganu. Jako metodę ku temu odpowiednią przyjęto dekompozycję termiczną badanych nanomateriałów.

W tym miejscu podkreślić należy, że rezultatem takich działań było otrzymanie zupełnie nowych nanokompozytów o własnościach zgoła innych, niż dla materiałów wyjściowych. Dlatego też w niniejszym rozdziale opisano jedynie wyniki badań wstępnych dla przetworzonych związków. Stanowią one będą wstęp do ich dogłębnej analizy, która zostanie przeprowadzona w przyszłości, być może w ramach projektu naukowego. Badania takie bowiem wymagają ogromnych nakładów czasowych, jak również finansowych.

Przedstawione badania chociaż dotyczą materiałów innych, niż te będące obiektem niniejszej rozprawy, są one jednak ich bezpośrednią pochodną, dlatego też uwzględnienie niniejszego rozdziału w całej rozprawie wydaje się zasadne.

W celu zintensyfikowania odpowiedzi nieliniowo-optycznej badanych materiałów kompozytowych na bazie krzemionki konieczna była modyfikacja jednostek powierzchniowych, czyli magnetyków molekularnych $Mn_{12} - st$. Zgodnie z literaturą, kalcynacja molekuł $Mn_{12} - ac$ osadzonych na powierzchni krzemionki mezoporowatej pozwala na uzyskanie na powierzchni nanocząstek tlenku manganu o wielkości kilku nanometrów [124, 200]. Taki proces jest możliwy dzięki dekompozycji grup ligandów w wysokiej temperaturze (około 700 °C) i tworzeniu nowej fazy tlenku manganu ze struktury wewnętrznego klastra molekuly. Podobne podejście zastosowano do badanych w pracy nanokompozytów.

Dla tych celów wybrana została próbka SilS-Mn₁₂N6. Jak można wywnioskować z przeprowadzonych pomiarów (patrz Rozdział 4) ten materiał wydaje się najbardziej optymalny z punktu widzenia struktury, własności magnetycznych i nieliniowo-optycznych. Prawdopodobnie, molekuly osadzone w tej próbce są najbardziej regularnie umieszczone na powierzchni, co jest warunkiem kluczowym dla powstania odseparowanych i chemicznie stabilnych nanocząstek tlenku manganu po termicznej obróbce.

Można przypuszczać, że stosowanie różnej liczby grup dystansowych pozwala na kontrolę gęstości pokrycia powierzchni przez takie nanocząstki. W przypadku gęsto rozmieszczonych molekuł magnetycznych w początkowym kompozycie (np. próbce SilS-Mn₁₂N0) po obróbce termicznej można otrzymać kompozyt zawierający krzemionkę sferyczną pokrytą warstwą tlenku manganu. Z drugiej strony, stosując więcej separatorów (grup dystansowych) w wyjściowym związku, możliwe jest uzyskanie silnie rozseparowanych nanocząstek na powierzchni podczas procesu kalcynacji. Takie podejście pozwala na uzyskanie wielofunkcyjnych materiałów o interesujących właściwościach magnetycznych, elektrochemicznych i nieliniowo-optycznych.

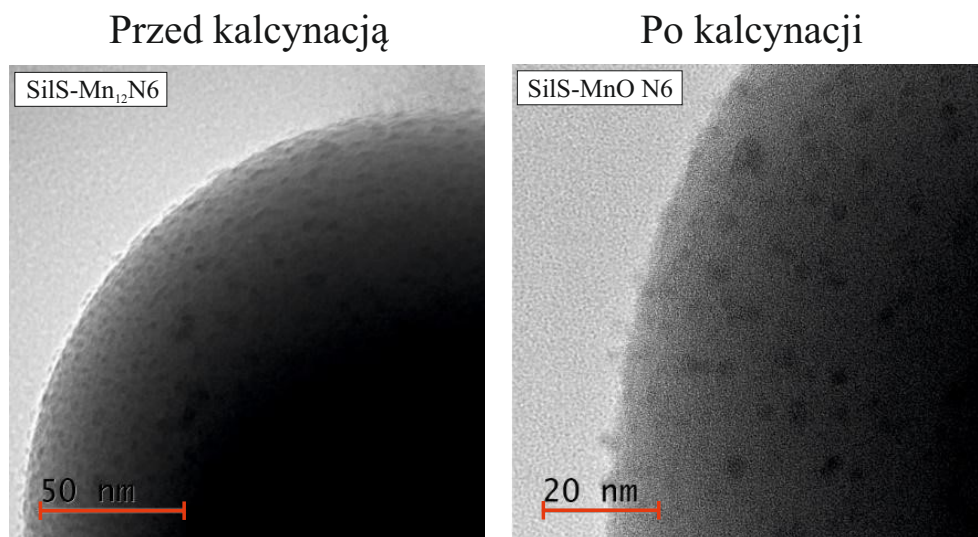
Procedura tworzenia nanocząstek tlenku manganu na powierzchni sferycznych cząstek krzemionkowych została przeprowadzona poprzez kalcynację wyjściowego nanokompozytu (SilS-Mn₁₂N6), w temperaturze 973 K (700 °C) w przepływie powietrza z szybkością nagrzewania 2 °C min⁻¹. Uzyskaną próbkę oznaczono jako SilS-MnO N6. Przypomnijmy, że liczba N w notacji próbek określa liczbę jednostek dystansowych na pojedynczą grupę kotwiczącą.

W celu charakterystyki otrzymanego materiału została przeprowadzona analiza strukturalna (mikroskopia TEM i spektroskopia Raman), magnetyczna (magnetometria SQUID) oraz optyczna (nieliniowość optyczna drugiego i trzeciego rzędu).

5.1 Wyniki badań strukturalnych i składu chemicznego

Transmisyjna mikroskopia elektronowa

Obrazowanie TEM było przeprowadzone stosując ten sam sprzęt i metodykę pomiarową jak i w przypadku niewypalanych materiałów. Zdjęcia mikroskopowe sfunkcjonalizowanych sferycznych nanocząstek krzemionkowych po kalcynacji przedstawione na Rys. 5.1 w porównaniu do kompozytu wyjściowego. Jak widać, rezultatem dekompozycji termicznej była nowa grupa nanokompozytów: sferyczna krzemionka zawierająca nanocząstki tlenku manganu które posiadają prawdopodobnie jedynie 12 atomów manganu. Wniosek taki można wysunąć na podstawie obserwacji mikroskopowej uzyskanego nanokompozytu (Rys. 5.1).

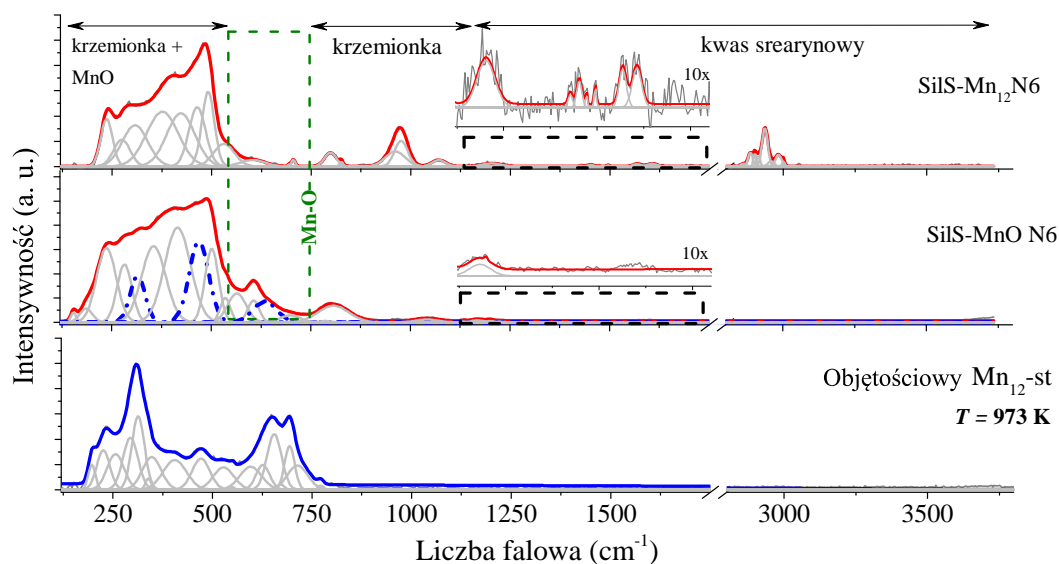


Rys. 5.1. Zdjęcia mikroskopowe krzemionki sferycznej zawierające molekuly magnetyczne Mn_{12} -st (SiIS- $Mn_{12}N_6$) przed (lewa strona) i po procesie kalcynacji (prawa strona)

Na zdjęciu widać wyraźnie, że po procesie kalcynacji nanocząstki tlenkowe manganu nadal pozostają rozseparowane. Zatem z dużym prawdopodobieństwem można przyjąć, że każda taka nanocząstka powstała z pojedynczej molekuly magnetycznej Mn_{12} -st, zatem zawiera 12 atomów manganu. Potwierdzeniem tego może być również to, że zakotwiczenie klastrów Mn_{12} na powierzchni za pomocą jednostek propylowo-węglowych spowodowało rozproszenie miejsc wiązania magnetyków molekularnych, co przeciwdziało agregacji utworzonego tlenku manganu. Co więcej, w zależności od liczby grup trimetylosilanowych (stanowiących jednostki dystansowe) w próbce możemy zapewnić kontrolowaną separację zakotwiczonych molekuł i po obróbce termicznej uzyskać dobrze zdyspergowane nanocząstki bez ich agregacji. Oba te czynniki (wielkość nanokrystalitów i ich kontrolowana dystrybucja) mają kluczowe znaczenie dla wysokiej odpowiedzi nieliniowo-optycznej nanokompozytu.

Spektroskopia Ramana

W celu określenia zmian struktury chemicznej materiału po dekompozycji termicznej, przeprowadzono pomiar spektroskopii Ramana (Rys. 5.2). Badanie odbywało się w ten sam sposób jak wcześniej opisano w pracy.



Rys. 5.2. Widma Ramana próbki SilS- $Mn_{12}N_6$ przed i po procesie kalcynacji. Do porównania dodano również widmo Ramana objętościowego $Mn_{12} - st$ po kalcynacji przy 973 K. Widma zostały dopasowane z wykorzystaniem oprogramowania GRAMS z minimalną liczbą komponentów. Czarne prostokąty wskazują obszar charakterystyczny dla drgań jednostek stearynianowych a zielony prostokąt pokazuje obszar charakterystyczny dla drgań $Mn-O$

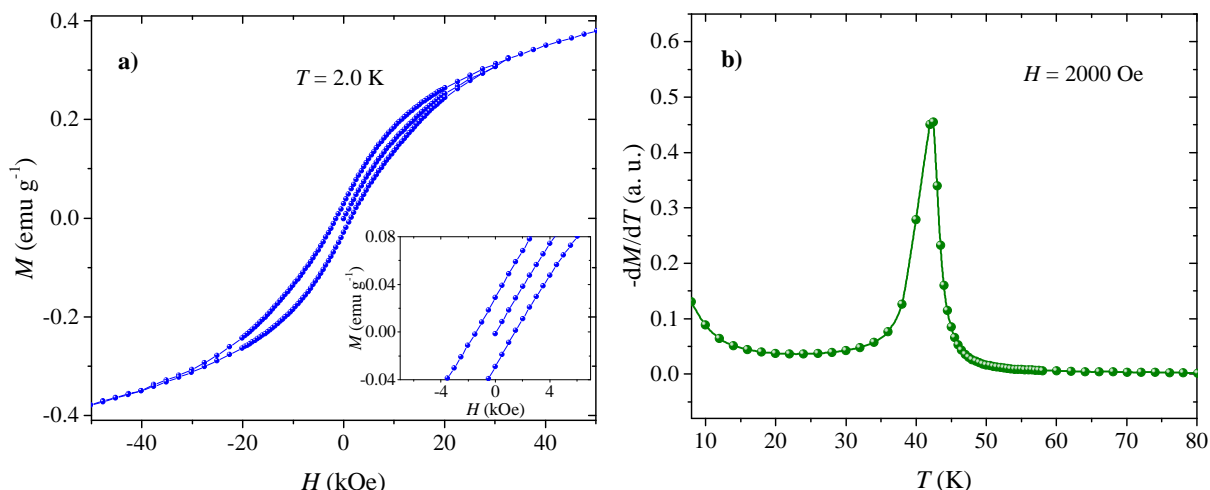
Badanie spektroskopowe Ramana próbki po kalcynacji przy 973 K wykazało pełną dekompozycję grup stearynianowych, a także pełne odwodnienie i dehydroksylację układu. W przeciwieństwie do wyjściowego kompozytu (SilS- $Mn_{12}N_6$), widmo ramanowskie takiej próbki pokazuje brak typowych pasm charakterystycznych dla stearynianu w obszarze $1100 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ i $2800 - 3100 \text{ cm}^{-1}$. W zakresie niskich częstotliwości określenie struktury nanocząstek, powstałych po dekompozycji termicznej jest dość skomplikowanym, ponieważ zgodnie z danymi literaturowymi główne pasma tlenków manganu (obszar $200 - 770 \text{ cm}^{-1}$) pokrywają się z głównymi pasmami od krzemionki. Jak pokazują poprzednie badania, utrata ligandów karboksylanowych w klastrach Mn_{12} , które w naszym przypadku przedstawione przez kwas stearynowy, prowadzi do powstania nowej fazy tlenku manganu [124] lub deformacji struktury ligandu, co może prowadzić do izomeryzacji molekuł [82]. Zgodnie z taką hipotezą można przypuszczać, że piki pojawiające się w

obszarze tlenku manganu (zielony prostokąt na Rys. 5.2) w widmie kalcynowanej próbki SilS-MnO N6 są związane z drganiami $Mn - O$ w strukturze krystalicznej MnO_2 [216] lub pochodzą z połączenia MnO_2 z $MnOOH$ [217]. Możliwe jest również porównanie i przewidywanie możliwych pozycji pasm od tlenków manganu dzięki porównaniu próbki SilS-MnO N6 z widmem próbki referencyjnej: objętościowego $Mn_{12}-st$ po dekompozycji termicznej. Taka próbka była kalcynowana w temperaturze 700 °C (973 K) i może być stosowana do porównania wpływu dekompozycji termicznej na strukturę objętościowego $Mn_{12} - st$ z molekułami na powierzchni krzemionki. Widmo Ramana objętościowego $Mn_{12} - st$ po kalcynacji pokazuje obecność pasm przy 307, 472 i 648 cm^{-1} , które są typowymi pasmami od Mn_3O_4 [218]. Porównanie tego widma z próbką SilS-MnO N6, pozwala na skorelowanie takich pasm w obu próbkach (jak pokazano na Rys. 5.2). Jednak poprzez małą intensywność obserwowanych pików w próbce SilS-MnO N6 hipoteza ta potrzebuje dodatkowego potwierdzenia inną techniką badawczą.

5.2 Wyniki badań własności magnetycznych

Jak widać z pomiarów strukturalnych, samo potwierdzenie struktury otrzymanego tlenku manganu jest niezwykle trudne ze względu na małą objętość nanocząstek. Dlatego dodatkową informację na ten temat uzyskano na podstawie pomiarów magnetycznych.

W tym celu wykonano pomiary zależności namagnesowania od przyłożonego pola w temperaturze 2.0 K (Rys. 5.3a). Pomiary magnetyczne nanokompozytu po dekompozycji termicznej zostały wykonane w ten sam sposób jak dla próbek niekalcynowanych. Jak widać, w porównaniu z materiałem wyjściowym SilS-Mn₁₂N6 (patrz Rys. 4.17), kalcynowana próbka wykazuje węższą pętlę histerezy z polem koercji około 1000 Oe. Obserwowana otwarta pętla histerezy w zależności $M(H)$ może wskazywać, że sygnał magnetyczny w próbce pochodzi od nanocząstek tlenku manganu osadzonych na krzemionce, oddziałujących ferromagnetycznie [219]. W celu potwierdzenia tego, dodatkowo zmierzono zależność namagnesowania od temperatury przy stosowaniu stałego zewnętrznego pola magnetycznego o wartości $H = 2000$ Oe w zakresie temperatur 2.0 - 100 K. W celu potwierdzenia obecności w próbce temperatury krytycznej należy rozważyć pierwszą pochodną M względem temperatury T , $\partial M/\partial T$, gdzie M to namagnesowanie FC. Odpowiedni wykres przedstawia Rys. 5.3b. Wyraźnie widoczne maksimum przy $T = 42$ K wskazuje na obecność temperatury porządkowania, która odpowiada wartości temperatury Curie dla tlenku manganu Mn_3O_4 [219]. W rezultacie, przeprowadzone pomiary magnetyczne wskazują na powstanie na powierzchni krzemionki nanocząstek Mn_3O_4 w procesie dekompozycji termicznej.



Rys. 5.3. Zależność namagnesowania od przyłożonego pola dla temperatury $T = 2.0$ K (a) oraz zależność temperaturowa pochodnej $\partial M/\partial T$ przy stałym polu $H = 2000$ Oe (b) dla próbki SilS-MnO N6

5.3 Wyniki badań nieliniowych własności optycznych

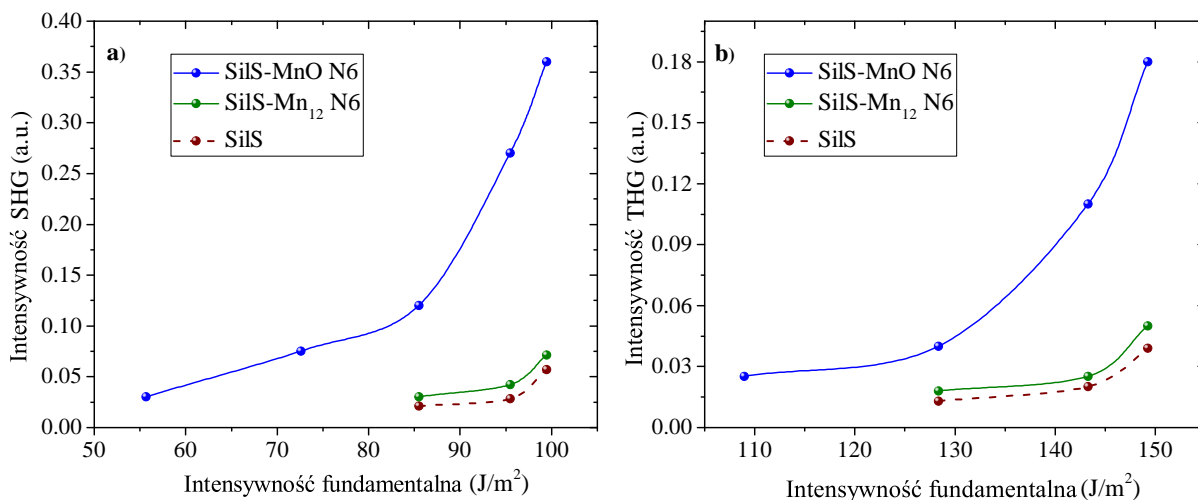
Właściwości nieliniowo-optyczne próbki po kalcynacji były badane w taki sam sposób, jak w przypadku próbek niekalcynowanych, poprzez pomiar składowej harmonicznej światła drugiego i trzeciego rzędu. Uzyskaną zależność SHG i THG od intensywności podstawowej przedstawiono na Rys. 5.4. Jak widać, próbka po dekompozycji termicznej wykazuje znacznie większy sygnał generacji drugiej oraz trzeciej harmonicznej, jak należało się spodziewać. Dla porównania, przy największej intensywności podstawowej próbka SilS-MnO N6 wykazała 5-krotnie wyższy sygnał SHG i prawie 4-krotnie wyższy sygnał THG niż próbka niekalcynowana SilS-Mn₁₂N6.

Zmodyfikowany materiał nanokompozytowy jest niezwykle perspektywiczny z punktu widzenia własności optycznych, należy zatem przyjrzeć się analizie wyników NLO bardziej szczegółowo. Aby zrozumieć zwiększone nieliniowo-optyczne właściwości próbki po kalcynacji, należy rozważyć pochodzenie odpowiedzi NLO w takim materiale nanokompozytowym. W tym celu należy najpierw zdefiniować zależność między parametrami odpowiadającymi efektom nieliniowo-optycznym na poziomie mikroskopowym a eksperymentalnie zmierzonymi podatnościami makroskopowymi (przedstawionymi w równaniu (4.13)). Ogólnie rzecz biorąc, oprócz makroskopowego pola elektrycznego E_i , zastosowanego do materiału, należy wziąć pod uwagę efektywne pole elektryczne F_i , którego doświadcza każdy atom, które jest również znane jako pole lokalne Lorentza [220]. Przy zastosowaniu takiego modelu związek między podatnościami makroskopowymi a odpo-

wiadającymi im wartościami mikroskopowymi jest następujący:

$$\begin{aligned}\chi_{ij}^{(1)} &= NF_iF_j\alpha_{ij}, \\ \chi_{ijk}^{(2)} &= NF_iF_jF_k\beta_{ijk}, \\ \chi_{ijkl}^{(3)} &= NF_iF_jF_kF_l\gamma_{ijkl}.\end{aligned}\tag{5.1}$$

gdzie N to liczba molekuł na cm^3 , $F_{i,j,k,l}$ odpowiadająca współczynnikom lokalnego pola Lorenza, a $\alpha_{ij}, \beta_{ijk}, \gamma_{ijkl}$ są współczynnikami związanymi z polaryzowalnością, hiperpolaryzowalnością pierwszego i drugiego rzędu, odpowiednio. Hiperpolaryzowalność determinuje nieliniową optyczną właściwość materiału oraz, na poziomie mikroskopowym, efektywność nanoobjektów w przekształcaniu fotonów o częstotliwości podstawowej w fotony harmoniczne. W ten sposób β_{ijk} prowadzi do SHG w strukturze, a γ_{ijkl} — do THG.



Rys. 5.4. Zależność sygnału generacji drugiej (a) i trzeciej (b) harmonicznej od podstawowej gęstości energii światła laserowego dla próbek przed i po kalcynacji

Jak pokazano w literaturze [221, 222], powierzchnia nanocząstek odgrywa kluczową rolę w określaniu własności nieliniowo-optycznych drugiego i trzeciego rzędu. W przypadku bardzo małych cząstek, o średnicach około kilku nanometrów, wzrost hiperpolaryzowalności na jednostkę objętości przypisuje się udziałowi powierzchni wynikającemu z zerwania centrosymetrii na powierzchni nanocząstki i odchylenia od kształtu centrosymetrycznego. Na powierzchni takiej nanocząstki otoczenie atomów powierzchniowych jest niesymetryczne, a zatem powoduje polaryzację wiązań między atomami [223]. Ponadto w materiałach kompozytowych lokalne pole elektryczne może znacznie różnić się przestrzennie, i efekt ten może prowadzić do ogólnego zwiększenia hiperpolaryzacji i w rezultacie — odpowiedzi nieliniowo-optycznej [220].

Z drugiej strony, ważną rzeczą, którą należy wziąć pod uwagę, są tak zwane efekty

ógraniczonych rozmiarów (ang. *finite-size*) obserwowane dla małych cząstek, gdy ich średnica wynosi kilka nanometrów. Jeśli cząstki są dostatecznie małe to one wykazują efekty ograniczeń kwantowych (ang. *quantum confinement*), co skutkuje znacznym wzmocnieniem nieliniowości optycznej. Zrozumieć ten fakt można przez rozważenie uproszczonego modelu dwupoziomowego, stosowanego dla układów molekularnych do interpretacji nieliniowych właściwości optycznych drugiego rzędu przy rozważaniu udziału powierzchni [224]:

$$\beta_{ijk} = \frac{3\mu_i\mu_j\Delta\mu_k E_g^2}{2(E_g^2 - E_0^2)(E_g^2 - 4E_0^2)}, \quad (5.2)$$

gdzie β to hiperpolaryzowalność, μ to przejściowy moment dipolowy, $\Delta\mu$ zmiana momentu dipolowego między stanem podstawowym a stanem wzbudzonym, E_g to energia pasma wzbronionego, a E_0 to energia padającego fotonu. Należy zauważyć, że podobny model jest również używany do hiperpolaryzacji wyższego rzędu. Powyższe wyrażenie (5.2) jest powszechnie używane do interpretacji zależności hiperpolaryzacji nieliniowo-optycznej od wielkości nanocząstek. Jak pokazano [223], wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru nanocząstek, przejściowy moment dipolowy μ i zmiana momentu dipolowego $\Delta\mu$ zwiększają się ze względu na zwiększone przekrywanie funkcji falowych elektronów i dziur oraz ze względu na koherentny ruch ekscytonu. Badania eksperymentalne potwierdzają wzrost hiperpolaryzacji na jednostkę objętości wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru nanocząstek [225].

Na podstawie powyższych faktów można przypuszczać, że dekompozycja termiczna badanych nanomateriałów kompozytowych na bazie krzemionki prowadzi do znacznego wzrostu nieliniowej odpowiedzi optycznej w wyniku modyfikacji morfologii materiału. Kluczowym czynnikiem zwiększającym generacje drugiej i trzeciej harmonicznej jest tworzenie na powierzchni krzemionki nanocząstek tlenku manganu. Ponieważ obserwowane nanocząstki mają wielkość około kilku nanometrów, powierzchniowe efekty i efekty ograniczeń przestrzennych mogą znacznie zwiększać odpowiedź nieliniowo-optyczną. Można również zasugerować, że wzrost liczby jednostek dystansowych w próbkach z molekułami magnetycznymi może skutkować utworzeniem nanocząstek o bardziej jednorodnych rozmiarach i większej dyspersji po obróbce termicznej, co doprowadzi do jeszcze większej odpowiedzi NLO.

Jak pokazano w tym rozdziale, badany materiał nanokompozytowy — sferyczne nanocząstki krzemionkowe z osadzonymi na powierzchni molekułami magnetycznymi łatwo poddaje się modyfikacji struktury poprzez dekompozycję termiczną. Kalcynacja w temperaturze 973 K prowadzi do całkowitej zmiany morfologii i struktury powierzchniowych molekuł, i powstania nanocząstek tlenku manganu. Uzyskany w ten sposób materiał kom-

pozytowy posiada nowe właściwości. Szczególnie interesujące jest jego zastosowanie jako materiału nieliniowo-optycznego. Badanie SGH i THG kalcynowanych próbek ujawniło znaczny wzrost odpowiedzi NLO. Ponadto teoretycznie istnieje możliwość dostrojenia oczekiwanych właściwości poprzez kontrolowanie liczby grup dystansowych w wyjściowym nanokompozycie. Odkrycia te mogą mieć znaczenie zarówno dla podstawowych aspektów, jak i dla niektórych możliwych zastosowań takich materiałów, które mogą być docelowo użyte jako modulatory światła laserowego i transformatory częstotliwości. Jednak właściwe zrozumienie pochodzenia sygnału SHG i THG w próbkach wymaga dalszych badań materiału. Ważne jest, aby znać dokładną strukturę i skład nostruktur powierzchniowych otrzymanych z magnetyków $Mn_{12}-st$ w procesie kalcynacji. Ponadto rozmiar, rozmieszczenie i interakcja takich nanocząstek z krzemionką są ważnymi czynnikami dla zrozumienia fenomenologii odpowiedzi nieliniowo-optycznej. Wszystkie te czynniki otwierają szerokie pole do dalszych badań tych pionierskich struktur nanokompozytowych.

Podsumowanie

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono syntezę nowych materiałów kompozytowych na bazie nanostruktur krzemionkowych, dokładnie zbadano ich strukturę, własności magnetyczne i optyczne. Otrzymany materiał nanokompozytowy był oparty na matrycach ze sferycznych nanocząstek krzemionkowych o średnicy około 300 nm na powierzchni których jednorodnie rozlokowane były magnetyki molekularne Mn_{12} -*stearate*, z możliwością kontroli ich dystrybucji.

Uzyskanie prezentowanych tu pionierskich materiałów możliwe było dzięki zastosowaniu metod inżynierii molekularnej, pozwalających na odpowiednie zaprojektowanie procesu syntezy w taki sposób, aby otrzymane materiały posiadały założoną strukturę, implikującą dane własności fizykochemiczne.

Sama procedura syntezy opierała się na chemicznym kotwiczeniu molekuł magnetycznych do powierzchni krzemionki za pomocą grup kwasu propylowo-węglowego. Dodatkowo, przedstawiona została metoda separacji umieszczonych na powierzchni magnetyków molekularnych oraz kontroli ich dystrybucji poprzez zastosowanie odpowiednich molekuł dystansowych. W ramach pracy, zsyntezowane zostały próbki zawierające różne stosunki grup dystansowych do pojedynczej grupy kotwiczącej. Podkreślić należy, że proponowana metoda syntezy została zaprezentowana po raz pierwszy w pracach, których współautorem jest autor niniejszej rozprawy.

W celu potwierdzenia prawidłowości syntezy przeprowadzona została analiza struktury i składu chemicznego materiałów kompozytowych. Powierzchnia właściwa sferycznych cząstek krzemionkowych została obliczona przy użyciu badań sorpcji azotu i metody BET. Analiza wykazała wartość typową dla tego materiału. Obserwacja próbek za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej potwierdziła zakładany kształt oraz rozmiar nanocząstek krzemionkowych. Transmisyjna mikroskopia elektronowa ujawniła obecność zakotwiczonych molekuł magnetycznych na powierzchni sfunekjonalizowanej krzemionki dla wszystkich badanych próbek. Co więcej, analiza obrazów TEM w dużym powiększeniu pozwoliła na oszacowanie rozmiaru pojedynczych magnetyków molekularnych oraz sposobu ich kotwiczenia do powierzchni. Jak pokazano, w próbkach zawierających sześć i więcej grup dystansowych przypadających na pojedynczą grupę kotwiczącą, część osa-

dzonych magnetyków molekularnych posiada swobodę reorientacji na powierzchni, co ma bezpośredni wpływ na ich własności magnetyczne. Stosowana różnicowa impulsowa anodowa voltamperometria strippingowa potwierdziła chemiczne wiązanie molekuł z substratem krzemionkowym za pomocą grup węglowych i pozwoliła na analizę ilości takich wiązań w próbkach z różnym stosunkiem grup dystansowych do grup kotwiczących.

W celu potwierdzenia, że w otrzymanym materiale kompozytowym zakotwiczone magnetyki molekularne zachowują swoje własności magnetyczne, przeprowadzono badania za pomocą magnetometru SQUID. Analiza zależności namagnesowania od przyłożonego pola magnetycznego pokazała widoczne pętle histerezy dla wszystkich badanych próbek, potwierdzając typowe dla magnetyków molekularnych zachowanie również po zakotwiczeniu na powierzchni krzemionki. Najwyższe wartości pola koercji wykazały próbki zawierające sześć i dziewięć grup dystansowych przypadającymi na pojedynczą grupę kotwiczącą. Ten wynik pozostał w zgodzie z badaniami strukturalnymi i potwierdził, że obecność w takich próbkach molekuł ze swobodą reorientacji na powierzchni ma bezpośredni wpływ na zwiększenie własności magnetycznych. Pomiar czasowej zależności namagnesowania potwierdził zachowanie powolnych relaksacji magnetyzacji w badanych próbkach. Otrzymane wartości efektywnej bariery reorientacji magnetyzacji okazały się podobne do danych literaturowych dla objętościowych magnetyków molekularnych $Mn_{12}-st$.

Dodatkowo, dla próbki zawierającej sześć jednostek dystansowych (na pojedynczą grupę kotwiczącą) zbadano własności magnetyczne w zmiennym polu magnetycznym, które pokazały parametry relaksacji zbliżone do analogicznych pomiarów literaturowych. Przeanalizowano również wpływ starzenia na własności magnetyczne dla wybranej próbki. Badanie wykazało eksponencjalne zmniejszenie koercji i remanencji z czasem. Na koniec, własności magnetyczne badanego nanokompozytu zawierającego molekuły $Mn_{12}-st$ na powierzchni sferycznych nanocząstek krzemionkowych były porównane z własnościami magnetyków molekularnych osadzonych na powierzchni innych form nanostrukturalnej krzemionki.

Własności nieliniowo-optyczne były badane poprzez analizę generacji drugiej i trzeciej harmonicznej światła laserowego. Osadzone na powierzchni magnetyki molekularne nie wykazały jednak istotnych cech nieliniowo-optycznych.

Dodatkowo, w pracy pokazano możliwość modyfikacji uzyskanych materiałów nanokompozytowych w celu optymalizacji ich struktury pod kontem konkretnej aplikacji. Wypalanie wyjściowych próbek w wysokiej temperaturze (973 K) wskazało na możliwość tworzenia nanocząstek tlenku manganu na powierzchni sferycznych cząstek krzemionkowych poprzez termiczną dekompozycję magnetyków molekularnych. Otrzymany nowy materiał wykazał zmianę własności magnetycznych a także znaczący wzrost nieliniowej odpowiedzi optycznej. Otrzymany modyfikowany nanokompozyt stanowi nowy materiał

który wymaga ogromnej ilości dalszych badań, co będzie przedmiotem dalszych prac.

Podsumowując, można stwierdzić, że teza stawiana w niniejszej pracy została udowodniona: *istnieje możliwość syntezy nowego materiału nanokompozytowego opartego na krzemionce sferycznej posiadającego magnetyki molekularne zakotwiczone na powierzchni z zachowaniem ich struktury i właściwości magnetycznych. Taki nanokompozyt pozwala również na kontrolowaną separację zakotwiczonych molekuł, a także modyfikacje ich struktury w celu uzyskania nowych unikalnych właściwości.*

Co więcej, zastosowana procedura syntezy *pozwała na kontrolę odległości między osadzonymi magnetykami molekularnymi i badania ich własności jako odseparowanych obiektów (a nie w stanie objętościowym).*

Zaś uzyskany materiał:

► pozwala na bezpośrednią obserwację zakotwiczonych molekuł za pomocą obrazowania TEM i analizę sposobu ich łączenia do powierzchni;

► wykazuje zachowanie struktury i składu chemicznego magnetycznych molekuł po depozycji;

► wykazuje zachowanie unikalnych własności magnetycznych magnetyków molekularnych po depozycji na powierzchni (wysoką wartość pola koercji i magnetyzacji remanencji, powolne relaksacje magnetyczne, obecność efektów kwantowego tunelowania magnetyzacji) — *zaprezentowany sposób syntezy nie powoduje utraty własności magnetycznych przez rozseparowane magnetyki molekularne;*

► pozwala na modyfikację struktury osadzonych molekuł poprzez dekompozycję termiczną i w wyniku tego znaczne zwiększenie ich nieliniowych własności optycznych (generację drugiej i trzeciej harmonicznej).

Materiały badane w ramach niniejszej pracy mogą być potencjalnie rozważane jako elementy pamięci magnetycznej o dużej gęstości, elementy urządzeń spintronicznych i komputerów kwantowych. Co więcej, pokazana możliwość modyfikacji takich struktur pozwala na ich stosowanie jako perspektywnych materiałów nieliniowo-optycznych. Co więcej, otrzymane w pracy wyniki będą korzystne do dalszych badań zachowania magnetyków molekularnych na powierzchni oraz analizy innych podobnych materiałów nanokompozytowych.

Bibliografia

- [1] A. H. Morrish, *The physical principles of magnetism*. Wiley-IEEE Press, 2001.
- [2] L. Néel, “Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites,” *Ann. géophys.*, vol. 5, pp. 99–136, 1949.
- [3] G. E. Moore *et al.*, *Cramming more components onto integrated circuits*. McGraw-Hill New York, NY, USA, 1965.
- [4] G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, and R. Sessoli *Mrs Bulletin*, vol. 25, no. 11, pp. 66–71, 2000.
- [5] J. Bartolomé, F. Luis, and J. Fernández, *Molecular Magnets, Physics and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.
- [6] D. Gatteschi, R. Sessoli, and J. Villain, *Molecular nanomagnets*, vol. 5. Oxford University Press on Demand, 2006.
- [7] R. Sessoli *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 274, no. 1, pp. 145–157, 1995.
- [8] T. Lis *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 36, no. 9, pp. 2042–2046, 1980.
- [9] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, and M. Guillot *Journal of the American Chemical Society*, vol. 113, no. 15, pp. 5873–5874, 1991.
- [10] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, and M. Novak *Nature*, vol. 365, no. 6442, pp. 141–143, 1993.
- [11] R. Robinson, P. Brown, D. Argyriou, D. Hendrickson, and S. Aubin *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 12, no. 12, p. 2805, 2000.
- [12] A.-L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, G. L. Abbati, A. Cornia, A. C. Fabretti, and M. G. Uytterhoeven *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 36, no. 21, pp. 2329–2331, 1997.

- [13] N. Domingo, B. Williamson, J. Gómez-Segura, P. Gerbier, D. Ruiz-Molina, D. B. Amabilino, J. Veciana, and J. Tejada *Physical Review B*, vol. 69, no. 5, p. 052405, 2004.
- [14] J. R. Friedman, M. Sarachik, J. Tejada, and R. Ziolo *Physical review letters*, vol. 76, no. 20, p. 3830, 1996.
- [15] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, and B. Barbara *Nature*, vol. 383, no. 6596, pp. 145–147, 1996.
- [16] A. L. Barra, D. Gatteschi, and R. Sessoli *Physical Review B*, vol. 56, no. 13, p. 8192, 1997.
- [17] I. Mirebeau, M. Hennion, H. Casalta, H. Andres, H. Güdel, A. Irodova, and A. Caneschi *Physical review letters*, vol. 83, no. 3, p. 628, 1999.
- [18] L. Thomas, A. Caneschi, and B. Barbara *Physical review letters*, vol. 83, no. 12, p. 2398, 1999.
- [19] L. Bokacheva, A. D. Kent, and M. A. Walters *Physical review letters*, vol. 85, no. 22, p. 4803, 2000.
- [20] D. Garanin and E. Chudnovsky *Physical Review B*, vol. 56, no. 17, p. 11102, 1997.
- [21] G. Arom, S. M. Aubin, M. A. Bolcar, G. Christou, H. J. Eppley, K. Folting, D. N. Hendrickson, J. C. Huffman, R. C. Squire, H.-L. Tsai, *et al.* *Polyhedron*, vol. 17, no. 17, pp. 3005–3020, 1998.
- [22] B. Sieklucka and D. Pinkowicz, *Molecular magnetic materials: concepts and applications*. John Wiley & Sons, 2017.
- [23] K. Weighardt, K. Pohl, I. Jibril, and G. Huttner *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 23, no. 1, pp. 77–78, 1984.
- [24] S. Isaacman, R. Kumar, E. Del Barco, A. D. Kent, J. W. Canary, and A. Jerschow *Polyhedron*, vol. 24, no. 16-17, pp. 2691–2694, 2005.
- [25] E. Rodríguez, M. Gich, A. Roig, E. Molins, N. Nedelko, A. Ślawska-Waniewska, and A. Szewczyk *Polyhedron*, vol. 25, no. 1, pp. 113–118, 2006.
- [26] A. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. Fabrizi De Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, and L. Sorace *Journal of the American Chemical Society*, vol. 121, no. 22, pp. 5302–5310, 1999.

- [27] S. M. Aubin, N. R. Dilley, L. Pardi, J. Krzystek, M. W. Wemple, L.-C. Brunel, M. B. Maple, G. Christou, and D. N. Hendrickson *Journal of the American Chemical Society*, vol. 120, no. 20, pp. 4991–5004, 1998.
- [28] W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, D. N. Hendrickson, and G. Christou *Nature*, vol. 416, no. 6879, pp. 406–409, 2002.
- [29] S. Hill, R. Edwards, N. Aliaga-Alcalde, and G. Christou *Science*, vol. 302, no. 5647, pp. 1015–1018, 2003.
- [30] N. E. Chakov, S.-C. Lee, A. G. Harter, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, S. O. Hill, N. Dalal, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, and G. Christou *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 21, pp. 6975–6989, 2006.
- [31] C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, and E. K. Brechin *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 10, pp. 2754–2755, 2007.
- [32] G. Aromi and E. K. Brechin *Single-molecule magnets and related phenomena*, pp. 1–67, 2006.
- [33] R. Inglis, L. F. Jones, C. J. Milios, S. Datta, A. Collins, S. Parsons, W. Wernsdorfer, S. Hill, S. P. Perlepes, S. Piligkos, *et al.* *Dalton Transactions*, no. 18, pp. 3403–3412, 2009.
- [34] A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, and A. K. Powell *Angewandte Chemie*, vol. 118, no. 30, pp. 5048–5051, 2006.
- [35] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, and Y. Kaizu *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 29, pp. 8694–8695, 2003.
- [36] J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans, and J. R. Long *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 36, pp. 14236–14239, 2011.
- [37] M. J. Giansiracusa, S. Al-Badran, A. K. Kostopoulos, G. F. Whitehead, D. Collison, F. Tuna, R. E. Winpenny, and N. F. Chilton *Dalton Transactions*, vol. 48, no. 29, pp. 10795–10798, 2019.
- [38] J. Liu, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, V. Vieru, L. Ungur, J.-H. Jia, L. F. Chibotaru, Y. Lan, W. Wernsdorfer, S. Gao, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, no. 16, pp. 5441–5450, 2016.
- [39] Y.-S. Ding, N. F. Chilton, R. E. Winpenny, and Y.-Z. Zheng *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 55, no. 52, pp. 16071–16074, 2016.

- [40] C. A. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton, and D. P. Mills *Nature*, vol. 548, no. 7668, pp. 439–442, 2017.
- [41] K. R. McClain, C. A. Gould, K. Chakarawet, S. J. Teat, T. J. Groshens, J. R. Long, and B. G. Harvey *Chemical science*, vol. 9, no. 45, pp. 8492–8503, 2018.
- [42] F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki, and R. A. Layfield *Science*, vol. 362, no. 6421, pp. 1400–1403, 2018.
- [43] T. Shiga, H. Nojiri, and H. Oshio *Inorganic chemistry*, vol. 59, no. 7, pp. 4163–4166, 2020.
- [44] A. Cornia and M. Mannini, *Single-molecule magnets on surfaces*. Springer, 2014.
- [45] M. Mannini, F. Pineider, P. Sainctavit, C. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A. M. Talarico, M.-A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi, *et al. Nature materials*, vol. 8, no. 3, pp. 194–197, 2009.
- [46] A. Ardavan, O. Rival, J. J. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco, and R. E. Winpenny *Physical review letters*, vol. 98, no. 5, p. 057201, 2007.
- [47] M. N. Leuenberger and D. Loss *Nature*, vol. 410, no. 6830, pp. 789–793, 2001.
- [48] F. Troiani, A. Ghirri, M. Affronte, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, S. Piligkos, G. Timco, and R. Winpenny *Physical review letters*, vol. 94, no. 20, p. 207208, 2005.
- [49] H. Heersche, Z. De Groot, J. Folk, H. Van Der Zant, C. Romeike, M. Wegewijs, L. Zobbi, D. Barreca, E. Tondello, and A. Cornia *Physical review letters*, vol. 96, no. 20, p. 206801, 2006.
- [50] M.-H. Jo, J. E. Grose, K. Baheti, M. M. Deshmukh, J. J. Sokol, E. M. Rumberger, D. N. Hendrickson, J. R. Long, H. Park, and D. Ralph *Nano Letters*, vol. 6, no. 9, pp. 2014–2020, 2006.
- [51] L. Bogani and W. Wernsdorfer in *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*, pp. 194–201, World Scientific, 2010.
- [52] S. Sanvito *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 6, pp. 3336–3355, 2011.
- [53] K. Katoh, H. Isshiki, T. Komeda, and M. Yamashita *Chemistry—An Asian Journal*, vol. 7, no. 6, pp. 1154–1169, 2012.

- [54] A. Cornia, M. Mannini, P. Sainctavit, and R. Sessoli *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 6, pp. 3076–3091, 2011.
- [55] L. Bogani, L. Cavigli, M. Gurioli, R. L. Novak, M. Mannini, A. Caneschi, F. Pineider, R. Sessoli, M. Clemente-León, E. Coronado, *et al. Advanced Materials*, vol. 19, no. 22, pp. 3906–3911, 2007.
- [56] M. Mannini, P. Sainctavit, R. Sessoli, C. Cartier dit Moulin, F. Pineider, M.-A. Arrio, A. Cornia, and D. Gatteschi *Chemistry—A European Journal*, vol. 14, no. 25, pp. 7530–7535, 2008.
- [57] A. Cornia, A. C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zobbi, D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. Del Pennino, V. De Renzi, *et al. Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, no. 14, pp. 1645–1648, 2003.
- [58] M. Clemente-León, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, and F. M. Romero *Comptes Rendus Chimie*, vol. 6, no. 7, pp. 683–688, 2003.
- [59] S. Voss, M. Burgert, M. Fonin, U. Groth, and U. Rüdiger *Dalton Transactions*, no. 4, pp. 499–505, 2008.
- [60] L. Zobbi, M. Mannini, M. Pacchioni, G. Chastanet, D. Bonacchi, C. Zanardi, R. Biagi, U. Del Pennino, D. Gatteschi, A. Cornia, *et al. Chemical communications*, no. 12, pp. 1640–1642, 2005.
- [61] M. Mannini, F. Pineider, C. Danieli, F. Totti, L. Sorace, P. Sainctavit, M.-A. Arrio, E. Otero, L. Joly, J. C. Cezar, *et al. Nature*, vol. 468, no. 7322, pp. 417–421, 2010.
- [62] M. Pacchioni, A. Cornia, A. C. Fabretti, L. Zobbi, D. Bonacchi, A. Caneschi, G. Chastanet, D. Gatteschi, and R. Sessoli *Chemical communications*, no. 22, pp. 2604–2605, 2004.
- [63] M. Mannini, F. Pineider, P. Sainctavit, L. Joly, A. Fraile-Rodríguez, M.-A. Arrio, C. Cartier dit Moulin, W. Wernsdorfer, A. Cornia, D. Gatteschi, *et al. Advanced Materials*, vol. 21, no. 2, pp. 167–171, 2009.
- [64] P. Artus, C. Boskovic, J. Yoo, W. E. Streib, L.-C. Brunel, D. N. Hendrickson, and G. Christou *Inorganic chemistry*, vol. 40, no. 17, pp. 4199–4210, 2001.
- [65] M. Fonin, S. Voss, S. Herr, G. De Loubens, A. D. Kent, M. Burgert, U. Groth, and U. Rüdiger *Polyhedron*, vol. 28, no. 9-10, pp. 1977–1981, 2009.

- [66] L. Margheriti, M. Mannini, L. Sorace, L. Gorini, D. Gatteschi, A. Caneschi, D. Chiappe, R. Moroni, F. B. de Mongeot, A. Cornia, *et al. Small*, vol. 5, no. 12, pp. 1460–1466, 2009.
- [67] N. Ishikawa *Polyhedron*, vol. 26, no. 9-11, pp. 2147–2153, 2007.
- [68] J. Gómez-Segura, I. Díez-Pérez, N. Ishikawa, M. Nakano, J. Veciana, and D. Ruiz-Molina *Chemical communications*, no. 27, pp. 2866–2868, 2006.
- [69] S. Kyatskaya, J. R. Galan Mascaros, L. Bogani, F. Hennrich, M. Kappes, W. Wernsdorfer, and M. Ruben *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 42, pp. 15143–15151, 2009.
- [70] A. Hofmann, Z. Salman, M. Mannini, A. Amato, L. Malavolti, E. Morenzoni, T. Prokscha, R. Sessoli, and A. Suter *ACS nano*, vol. 6, no. 9, pp. 8390–8396, 2012.
- [71] C. Wäckerlin, F. Donati, A. Singha, R. Baltic, S. Rusponi, K. Diller, F. Patthey, M. Pivetta, Y. Lan, S. Klyatskaya, *et al. Advanced Materials*, vol. 28, no. 26, pp. 5142–5142, 2016.
- [72] A. L. Rizzini, C. Krull, T. Balashov, J. Kavich, A. Mugarza, P. S. Miedema, P. K. Thakur, V. Sessi, S. Klyatskaya, M. Ruben, *et al. Physical review letters*, vol. 107, no. 17, p. 177205, 2011.
- [73] M. Lopes, A. Candini, M. Urdampilleta, A. Reserbat-Plantey, V. Bellini, S. Klyatskaya, L. Marty, M. Ruben, M. Affronte, W. Wernsdorfer, *et al. ACS nano*, vol. 4, no. 12, pp. 7531–7537, 2010.
- [74] M. Mannini, F. Bertani, C. Tudisco, L. Malavolti, L. Poggini, K. Misztal, D. Menozzi, A. Motta, E. Otero, P. Ohresser, *et al. Nature communications*, vol. 5, no. 1, pp. 1–8, 2014.
- [75] V. Corradini, A. Ghirri, E. Garlatti, R. Biagi, V. De Renzi, U. del Pennino, V. Bellini, S. Carretta, P. Santini, G. Timco, *et al. Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 17, pp. 3706–3713, 2012.
- [76] A. Ghirri, V. Corradini, C. Cervetti, A. Candini, U. Del Pennino, G. Timco, R. J. Pritchard, C. A. Muryn, R. E. Winpenney, and M. Affronte *Advanced Functional Materials*, vol. 20, no. 10, pp. 1552–1560, 2010.

- [77] V. E. Campbell, M. Tonelli, I. Cimatti, J.-B. Moussy, L. Torteck, Y. J. Dappe, E. Rivière, R. Guillot, S. Delprat, R. Mattana, *et al.* *Nature communications*, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, 2016.
- [78] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, and D. N. Hendrickson *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, no. 5, pp. 1804–1816, 1993.
- [79] S. Gao and M. Affronte, *Molecular nanomagnets and related phenomena*. Springer, 2015.
- [80] C. D. Park and D. Y. Jeong *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 22, no. 6, pp. 611–615, 2001.
- [81] S. Verma, A. Verma, A. K. Srivastava, A. Gupta, S. P. Singh, and P. Singh *Materials Chemistry and Physics*, vol. 177, pp. 140–146, 2016.
- [82] A. Verma, S. Verma, P. Singh, and A. Gupta *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 439, pp. 76–81, 2017.
- [83] R. K. Iler and R. Iler, “The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry,” 1979.
- [84] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn *Journal of colloid and interface science*, vol. 26, no. 1, pp. 62–69, 1968.
- [85] T. G. Kim, G. S. An, J. S. Han, J. U. Hur, B. G. Park, and S.-C. Choi *Journal of the Korean Ceramic Society*, vol. 54, no. 1, pp. 49–54, 2017.
- [86] I. A. Ibrahim, A. Zikry, and M. A. Sharaf *J. Am. Sci*, vol. 6, no. 11, pp. 985–989, 2010.
- [87] X.-D. Wang, Z.-X. Shen, T. Sang, X.-B. Cheng, M.-F. Li, L.-Y. Chen, and Z.-S. Wang *Journal of colloid and interface science*, vol. 341, no. 1, pp. 23–29, 2010.
- [88] G. Kolbe, *Das komplexchemische verhalten der kieselsäure*. PhD thesis, Verlag Nicht Ermittlbar, 1956.
- [89] G. Bogush, M. Tracy, and C. Zukoski Iv *Journal of non-crystalline solids*, vol. 104, no. 1, pp. 95–106, 1988.
- [90] S. M. Chang, M. Lee, and W.-S. Kim *Journal of colloid and interface science*, vol. 286, no. 2, pp. 536–542, 2005.

- [91] N. Enomoto, T. Koyano, and Z.-e. Nakagawa *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 3, no. 2, pp. S105–S109, 1996.
- [92] T. Matsoukas and E. Gulari *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 124, no. 1, pp. 252–261, 1988.
- [93] T. Matsoukas and E. Gulari *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 132, no. 1, pp. 13–21, 1989.
- [94] D. H. Napper *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 9, no. 4, pp. 467–477, 1970.
- [95] G. Bogush and C. Zukoski Iv *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 142, no. 1, pp. 1–18, 1991.
- [96] G. Bogush and C. Zukoski Iv *Journal of colloid and interface science*, vol. 142, no. 1, pp. 19–34, 1991.
- [97] J. Wells, L. Koopal, and A. d. de Keizer *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 166, no. 1-3, pp. 171–176, 2000.
- [98] V. Masalov, N. Sukhinina, E. Kudrenko, and G. Emelchenko *Nanotechnology*, vol. 22, no. 27, p. 275718, 2011.
- [99] I. Karpov, E. Samarov, V. Masalov, S. Bozhko, and G. Emel’chenko *Physics of the Solid State*, vol. 47, no. 2, pp. 347–351, 2005.
- [100] E. Samarov, A. Mokrushin, V. Masalov, G. Abrosimova, and G. Emel’chenko *Physics of the Solid State*, vol. 48, no. 7, pp. 1280–1283, 2006.
- [101] A. Van Helden, J. Jansen, and A. Vrij *Journal of colloid and interface science*, vol. 81, no. 2, pp. 354–368, 1981.
- [102] J. Rouquerol, D. Avnir, C. Fairbridge, D. Everett, J. Haynes, N. Pernicone, J. Ramsay, K. Sing, K. Unger, *et al. Pure and applied chemistry*, vol. 66, no. 8, p. 1739, 1994.
- [103] A. F. Cronstedt, *Natural zeolite and minerals*. Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar Stockholm, 1756.
- [104] V. Chiola, J. E. Ritsko, and C. D. Vanderpool, “Process for producing low bulk density silica,” *US Patent*, vol. 3 556 725, 1971.

- [105] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 63, no. 4, pp. 988–992, 1990.
- [106] S. Inagaki, Y. Fukushima, and K. Kuroda *Chemical Communications*, no. 8, pp. 680–682, 1993.
- [107] S. Inagaki, “Fsm-16 and mesoporous organosilicas,” in *Mesoporous Crystals and Related Nano-Structured Materials* (O. Terasaki, ed.), vol. 148 of *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 109–132, Elsevier, 2004.
- [108] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, and J. Beck *Nature*, vol. 359, pp. 710–712, 1992.
- [109] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, no. 27, pp. 10834–10843, 1992.
- [110] A. Galarneau, M. Nader, F. Guenneau, F. Di Renzo, and A. Gedeon *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 23, pp. 8268–8277, 2007.
- [111] P. T. Tanev and T. J. Pinnavaia *Science*, vol. 267, pp. 865–869, 1996.
- [112] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, and T. J. Pinnavaia *Science*, vol. 269, no. 5228, pp. 1242–1244, 1995.
- [113] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky *Science*, vol. 279, no. 5350, pp. 548–552, 1998.
- [114] G. Wanka, H. Hoffmann, and W. Ulbricht *Macromolecules*, vol. 27, no. 15, pp. 4145–4159, 1994.
- [115] E. B. Celer, M. Kruk, Y. Zuzek, and M. Jaroniec *Journal of Materials Chemistry*, vol. 16, no. 27, pp. 2824–2833, 2006.
- [116] K. Klabunde and R. Richards, *NANOSCALE MATERIALS IN CHEMISTRY*. Hoboken, New Jersey : John Wiley and Sons, Inc., 2009.
- [117] A. V. Kiselev and V. I. Lygin, *Infrared Spectra of Surface Compounds*. Wiley, New York, 1975.
- [118] E. Vansant, P. Van Der Voort, and K. Vrancken, *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, vol. 93. Elsevier Science, 1995.

- [119] A. Van Blaaderen and A. Kentgens *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 149, no. 3, pp. 161–178, 1992.
- [120] A. Van Blaaderen, J. Van Geest, and A. Vrij *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 154, no. 2, pp. 481–501, 1992.
- [121] J. Chen, Q. Li, R. Xu, and F. Xiao *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 34, no. 23–24, pp. 2694–2696, 1996.
- [122] X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, and H. Y. Zhu *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 33, pp. 6525–6531, 1997.
- [123] M. Ide, M. El-Roz, E. De Canck, A. Vicente, T. Planckaert, T. Bogaerts, I. Van Driessche, F. Lynen, V. Van Speybroeck, F. Thybault-Starzyk, and P. Van Der Voort *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, pp. 642–650, 2013.
- [124] M. Clemente-León, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, P. Amorós, J. Ramírez-Castellanos, and J. M. González-Calbet *Journal of Materials Chemistry*, vol. 13, no. 12, pp. 3089–3095, 2003.
- [125] M. Clemente-León, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, J. Martínez-Agudo, and P. Amorós *Polyhedron*, vol. 22, no. 14-17, pp. 2395–2400, 2003.
- [126] S. Willemin, G. Arrachart, L. Lecren, J. Larionova, T. Coradin, R. Clérac, T. Mallah, C. Guérin, and C. Sanchez *New Journal of Chemistry*, vol. 27, no. 10, pp. 1533–1539, 2003.
- [127] T. Coradin, J. Larionova, A. A. Smith, G. Rogez, R. Clérac, C. Guérin, G. Blondin, R. E. Winpenney, C. Sanchez, and T. Mallah *Advanced Materials*, vol. 14, no. 12, pp. 896–898, 2002.
- [128] I. Kornarakis, G. Sopasis, C. J. Milios, and G. S. Armatas *RSC advances*, vol. 2, no. 26, pp. 9809–9815, 2012.
- [129] M. Laskowska, M. Oyama, I. Kityk, M. Marszalek, M. Dulski, and L. Laskowski *Applied Surface Science*, vol. 481, pp. 433–436, 2019.
- [130] D. Levy and M. Zayat, *The Sol-Gel Handbook, 3 Volume Set: Synthesis, Characterization, and Applications*, vol. 2. John Wiley & Sons, 2015.
- [131] S. Fiorilli, D. Caldarola, H. Ma, and B. Onida *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 60, no. 3, pp. 260–265, 2011.

- [132] C. S. Gill, B. A. Price, and C. W. Jones *Journal of Catalysis*, vol. 251, no. 1, pp. 145–152, 2007.
- [133] R. Kumar, I. Roy, T. Y. Ohulchanskyy, L. N. Goswami, A. C. Bonoiu, E. J. Bergey, K. M. Trampusch, A. Maitra, and P. N. Prasad *ACS nano*, vol. 2, no. 3, pp. 449–456, 2008.
- [134] K. Blau and J. M. Halket, *Handbook of derivatives for chromatography*. Wiley, 1993.
- [135] M. A. Brook, *Silicon in organic, organometallic, and polymer chemistry*. New York; J. Wiley,; c2000., 2000.
- [136] W. Gao, M. Rigout, and H. Owens *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 18, no. 12, pp. 1–10, 2016.
- [137] R. Bagai and G. Christou *Chemical Society Reviews*, vol. 38, no. 4, pp. 1011–1026, 2009.
- [138] I. Langmuir *Journal of the American Chemical society*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [139] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller *Journal of the American chemical society*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [140] S. Brunauer, L. Deming, W. Deming, and E. Teller *Journal of the American chemical society*, vol. 62, p. 1723, 1940.
- [141] S. Lowell and J. E. Shields, vol. 2. Springer Science & Business Media, 2013.
- [142] M. Szekeres, J. Tóth, and I. Dékány *Langmuir*, vol. 18, no. 7, pp. 2678–2685, 2002.
- [143] P. A. Toer and L. Reimer, *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. Springer Science & Business Media, 1998.
- [144] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.
- [145] B. David, C. Williams, and C. Barry, *Transmission Electron Microscopy*. Springer-Verlag US, 2009.
- [146] J. Mast, E. Verleysen, V.-D. Hodoroaba, and R. Kaegi, *Characterization of nanomaterials by transmission electron microscopy: Measurement procedures*. Elsevier, 2020.

- [147] S. Kahle, Z. Deng, N. Malinowski, C. Tonnoir, A. Forment-Aliaga, N. Thontasen, G. Rinke, D. Le, V. Turkowski, T. S. Rahman, *et al. Nano letters*, vol. 12, no. 1, pp. 518–521, 2012.
- [148] L. Laskowski, I. Kityk, P. Konieczny, O. Pastukh, M. Schabikowski, and M. Laskowska *Nanomaterials*, vol. 9, no. 5, p. 764, 2019.
- [149] A.-L. Barra, F. Bianchi, A. Caneschi, A. Cornia, D. Gatteschi, L. Gorini, L. Gregoli, M. Maffini, F. Parenti, R. Sessoli, *et al.*, 2007.
- [150] M. Laskowska, O. Pastukh, D. Kuźma, and Ł. Laskowski *Nanomaterials*, vol. 9, no. 12, p. 1730, 2019.
- [151] H. Siegerman and G. O’Dom, *Differential pulse anodic stripping of trace metals*. American Laboratory, 1972.
- [152] T. Copeland and R. Skogerboe *Analytical Chemistry*, vol. 46, no. 14, pp. 1257A–1268a, 1974.
- [153] P. Kissinger and W. R. Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, revised and expanded*. CRC press, 2018.
- [154] A. Molina and J. González, *Pulse voltammetry in physical electrochemistry and electroanalysis*. Springer, 2016.
- [155] M. Etienne, J. Bessiere, and A. Walcarius *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 76, no. 1-3, pp. 531–538, 2001.
- [156] Ł. Laskowski, M. Laskowska, M. Dulski, M. Zubko, J. Jelonkiewicz, M. Perzanowski, N. Vilà, and A. Walcarius *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 274, pp. 356–362, 2019.
- [157] J. R. Ferraro, *Introductory raman spectroscopy*. Elsevier, 2003.
- [158] P. Graves and D. Gardiner, *Practical raman spectroscopy*. Springer, 1989.
- [159] H. A. Szymanski, *Raman spectroscopy: theory and practice*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [160] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry, 6th Edition*. John Wiley and Sons, 2009.

- [161] M. Laskowska, M. Bałanda, M. Fitta, M. Dulski, M. Zubko, P. Pawlik, and Ł. Laskowski *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 478, pp. 20–27, 2019.
- [162] A. Alessi, S. Agnello, G. Buscarino, and F. Gelardi *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 44, no. 6, pp. 810–816, 2013.
- [163] D. W. Matson, S. K. Sharma, and J. A. Philpotts *Journal of non-crystalline solids*, vol. 58, no. 2-3, pp. 323–352, 1983.
- [164] F. L. Galeener and A. Geissberger *Physical Review B*, vol. 27, no. 10, p. 6199, 1983.
- [165] T. Furukawa, K. E. Fox, and W. B. White *The Journal of Chemical Physics*, vol. 75, no. 7, pp. 3226–3237, 1981.
- [166] K. Awazu and H. Kawazoe *Journal of Applied physics*, vol. 94, no. 10, pp. 6243–6262, 2003.
- [167] V. Bykov, O. Koroleva, and A. Osipov *Geochemistry International*, vol. 47, no. 11, pp. 1067–1074, 2009.
- [168] P. F. McMillan, G. H. Wolf, and B. T. Poe *Chemical Geology*, vol. 96, no. 3-4, pp. 351–366, 1992.
- [169] J. Peszke, M. Dulski, A. Nowak, K. Balin, M. Zubko, S. Sułowicz, B. Nowak, Z. Piotrowska-Seget, E. Talik, M. Wojtyniak, *et al. RSC advances*, vol. 7, no. 45, pp. 28092–28104, 2017.
- [170] B. Parkinson, D. Holland, M. E. Smith, C. Larson, J. Doerr, M. Affatigato, S. A. Feller, A. Howes, and C. Scales *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, no. 17, pp. 1936–1942, 2008.
- [171] J. Tan, S. Zhao, W. Wang, G. Davies, and X. Mo *Materials Science and Engineering: B*, vol. 106, no. 3, pp. 295–299, 2004.
- [172] S. K. Sharma, J. F. Mammone, and M. F. Nicol *Nature*, vol. 292, no. 5819, pp. 140–141, 1981.
- [173] J. Clarke and A. I. Braginski, *The SQUID Handbook, 1: Fundamentals and Technology of SQUIDS and SQUID Systems*, vol. 1. Wiley-Vch, 2004.
- [174] F. Pointillart, K. Bernot, S. Golhen, B. Le Guennic, T. Guizouarn, L. Ouahab, and O. Cador *Angewandte Chemie*, vol. 127, no. 5, pp. 1524–1527, 2015.

- [175] E. M. Pineda, T. Komeda, K. Katoh, M. Yamashita, and M. Ruben *Dalton Transactions*, vol. 45, no. 46, pp. 18417–18433, 2016.
- [176] D. Mitcov, A. H. Pedersen, M. Ceccato, R. M. Gelardi, T. Hassenkam, A. Konstantatos, A. Reinholdt, M. A. Sørensen, P. W. Thulstrup, M. G. Vinum, *et al. Chemical science*, vol. 10, no. 10, pp. 3065–3073, 2019.
- [177] E. Coronado, M. Feliz, A. Forment-Aliaga, C. J. Gómez-García, R. Llusar, and F. M. Romero *Inorganic chemistry*, vol. 40, no. 24, pp. 6084–6085, 2001.
- [178] K. Mertes, Y. Suzuki, M. Sarachik, Y. Paltiel, H. Shtrikman, E. Zeldov, E. Rumberger, D. Hendrickson, and G. Christou *Physical review letters*, vol. 87, no. 22, p. 227205, 2001.
- [179] R. Amigo, E. Del Barco, L. Casas, E. Molins, J. Tejada, I. Rutel, B. Mommouton, N. Dalal, and J. Brooks *Physical Review B*, vol. 65, no. 17, p. 172403, 2002.
- [180] D. Garanin and E. Chudnovsky *Physical Review B*, vol. 65, no. 9, p. 094423, 2002.
- [181] A. Cornia, R. Sessoli, L. Sorace, D. Gatteschi, A. Barra, and C. Daiguebonne *Physical review letters*, vol. 89, no. 25, p. 257201, 2002.
- [182] M. Heu, B. Suh, S. Yoon, W. Jeon, Y. Kim, and D. Jung *JOURNAL-KOREAN PHYSICAL SOCIETY*, vol. 43, no. 1, pp. 544–547, 2003.
- [183] S. Yoon, M. Heu, W. Jeon, D.-Y. Jung, B. Suh, and S. Yoon *Physical Review B*, vol. 67, no. 5, p. 052402, 2003.
- [184] S. M. Aubin, Z. Sun, H. J. Eppley, E. M. Rumberger, I. A. Guzei, K. Folting, P. K. Gantzel, A. L. Rheingold, G. Christou, and D. N. Hendrickson *Inorganic chemistry*, vol. 40, no. 9, pp. 2127–2146, 2001.
- [185] M. Soler, W. Wernsdorfer, Z. Sun, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, and G. Christou *Chemical Communications*, no. 21, pp. 2672–2673, 2003.
- [186] P. Parois, S. A. Moggach, J. Sanchez-Benitez, K. V. Kamenev, A. R. Lennie, J. E. Warren, E. K. Brechin, S. Parsons, and M. Murrie *Chemical communications*, vol. 46, no. 11, pp. 1881–1883, 2010.
- [187] H. Sun, W. Li, L. Wollenberg, B. Li, L. Wu, F. Li, and L. Xu *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 44, pp. 14674–14680, 2009.

- [188] J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, A. Gaita-Arino, C. Giménez-Saiz, F. M. Romero, W. Wernsdorfer, R. Biagi, and V. Corradini *Inorganic chemistry*, vol. 49, no. 2, pp. 386–396, 2010.
- [189] M. Balanda *Acta Phys. Pol. A*, vol. 124, no. 6, pp. 964–976, 2013.
- [190] H. Casimir and F. Du Pré *Physica*, vol. 5, no. 6, pp. 507–511, 1938.
- [191] K. S. Cole and R. H. Cole *The Journal of chemical physics*, vol. 9, no. 4, pp. 341–351, 1941.
- [192] C. Dekker, A. Arts, H. De Wijn, A. Van Duynveldt, and J. Mydosh *Physical Review B*, vol. 40, no. 16, p. 11243, 1989.
- [193] M. Evangelisti and J. Bartolomé *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 221, no. 1-2, pp. 99–102, 2000.
- [194] N. E. Chakov, M. Soler, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, and G. Christou *Inorganic chemistry*, vol. 44, no. 15, pp. 5304–5321, 2005.
- [195] C. Boskovic, E. K. Brechin, W. E. Streib, K. Folting, J. C. Bollinger, D. N. Hendrickson, and G. Christou *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no. 14, pp. 3725–3736, 2002.
- [196] M. Balanda, R. Pełka, M. Fitta, Ł. Laskowski, and M. Laskowska *RSC advances*, vol. 6, no. 54, pp. 49179–49186, 2016.
- [197] J. A. Mydosh, *Spin glasses: an experimental introduction*. Taylor and Francis, 1993.
- [198] M. Novak, W. Folly, J. Sinnecker, and S. Soriano *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 294, no. 2, pp. 133–140, 2005.
- [199] J. A. Ewing *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, no. 176, pp. 523–640, 1885.
- [200] B. Folch, J. Larionova, Y. Guari, C. Guérin, A. Mehdi, and C. Reyé *Journal of materials chemistry*, vol. 14, no. 17, pp. 2703–2711, 2004.
- [201] D. Aulakh, H. K. Bilan, and M. Wriedt *CrystEngComm*, vol. 20, no. 8, pp. 1011–1030, 2018.
- [202] E. Pardo, P. Burguete, R. Ruiz-García, M. Julve, D. Beltrán, Y. Journaux, P. Amorós, and F. Lloret *Journal of Materials Chemistry*, vol. 16, no. 26, pp. 2702–2714, 2006.

- [203] C. Dupas and M. Lahmani, *Nanoscience: nanotechnologies and nanophysics*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [204] E. P. Franken, A. E. Hill, C. Peters, and G. Weinreich *Physical Review Letters*, vol. 7, no. 4, p. 118, 1961.
- [205] T. H. Maiman *et al.* *Nature*, vol. 187, pp. 493–494, 1960.
- [206] E. Besson, A. Mehdi, C. Réyé, A. Gibaud, and R. J. Corriu, *Direct synthesis of mesoporous hybrid organic-inorganic silica powders and thin films for potential non linear optic applications*. Springer, 2008.
- [207] M. Laskowska, I. Kityk, M. Dulski, J. Jędryka, A. Wojciechowski, J. Jelonkiewicz, M. Wojtyniak, and Ł. Laskowski *Nanoscale*, vol. 9, no. 33, pp. 12110–12123, 2017.
- [208] M. Laskowska, I. Kityk, O. Pastukh, M. Dulski, M. Zubko, J. Jedryka, K. Cpałka, P. M. Zieliński, and Ł. Laskowski *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 306, p. 110435, 2020.
- [209] P. Roussignol, D. Ricard, and C. Flytzanis *Applied Physics B*, vol. 51, no. 6, pp. 437–442, 1990.
- [210] K. Kumar, O. Stefanczyk, K. Nakabayashi, K. Imoto, and S.-i. Ohkoshi *CrystEngComm*, vol. 21, no. 39, pp. 5882–5889, 2019.
- [211] S.-D. Zhu, J.-J. Hu, L. Dong, H.-R. Wen, S.-J. Liu, Y.-B. Lu, and C.-M. Liu *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, pp. 16032–16041, 2020.
- [212] D. Pinkowicz, R. Podgajny, W. Nitek, M. Rams, A. M. Majcher, T. Nuida, S.-i. Ohkoshi, and B. Sieklucka *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 1, pp. 21–31, 2011.
- [213] S.-i. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai, and H. Tokoro *Nature Photonics*, vol. 8, no. 1, pp. 65–71, 2014.
- [214] H. S. Nalwa, *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, Ten-Volume Set*, vol. 1. Academic Press, 2000.
- [215] S. Barraza-Lopez, M. C. Avery, and K. Park *Physical Review B*, vol. 76, no. 22, p. 224413, 2007.
- [216] H. Wang, Z. Zhang, C. Dong, G. Chen, Y. Wang, and H. Guan *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, pp. 1–11, 2017.

- [217] Y. Wang, H. Guan, S. Du, and Y. Wang *RSC advances*, vol. 5, no. 108, pp. 88979–88988, 2015.
- [218] R. Bussamara, W. W. Melo, J. D. Scholten, P. Migowski, G. Marin, M. J. Zapata, G. Machado, S. R. Teixeira, M. A. Novak, and J. Dupont *Dalton Transactions*, vol. 42, no. 40, pp. 14473–14479, 2013.
- [219] G. Srinivasan and M. S. Seehra *Physical Review B*, vol. 28, no. 1, p. 1, 1983.
- [220] R. Boyd and B. Masters, *Nonlinear Optics 3rd edn.* New York: Academic, 2008.
- [221] Y.-X. Zhang and Y.-h. Wang *RSC advances*, vol. 7, no. 71, pp. 45129–45144, 2017.
- [222] Q. Wang, J. Xu, and R.-H. Xie in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 7, pp. 101–111, American Scientific Publishers, 2004.
- [223] P.-F. Brevet *Comprehensive Nanoscience and Technology*, vol. 3, pp. 351–381, 2011.
- [224] D. S. Chemia, J. Zyss, and ed., *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals (Vol. 2)*. Orlando, FL, Academic Press, 1987.
- [225] B. Santos, G. Pereira, D. Petrov, and C. de Mello Donegá *Optics communications*, vol. 178, no. 1-3, pp. 187–192, 2000.