

INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków

www.ifj.edu.pl/reports/2006.html

Kraków, lipiec 2006

Raport Nr 1978/PS

**Własności relaksacyjne i fazy magnetyczne
niskowymiarowych magnetyków molekularnych**

Maria Bałanda

Rozprawa habilitacyjna – Habilitation Thesis

Pragnę serdecznie podziękować wszystkim osobom, które przyczyniły się do powstania tej pracy.

Dziękuję moim kolegom,

dr hab. Zbigniewowi Tomkowiczowi i dr Andrzejowi Pacynie za wieloletnią i ważną dla mnie współpracę; Zbyszkowi dziękuję za cenne dyskusje i przykład rzetelnej pracy, Andrzejowi za wszelką pomoc w pracowni i wsparcie.

Prof. Wolfgangowi Haase, dr Karstenowi Falkowi i dr Klausowi Griesarowi dziękuję za współpracę oraz za udostępnienie próbek związków porfiryn manganu, badania których stanowią przedmiot niniejszej pracy.

Prof. Wolfgangowi Haase i Prof. Stanisławowi Wróblowi wdzięczna jestem za zaproszenie mnie do udziału w seminariach, a następnie do współautorstwa w książce „Relaxation Phenomena”.

Dziękuję bardzo Prof. Tadeuszowi Wasiutyńskiemu, Prof. Marii Massalskiej-Arodź i doc. Piotrowi Zielińskiemu za miłą zachętę do napisania tej pracy, a wszystkim kolegom z Zakładu za codzienny uśmiech i dobrą atmosferę.

Prof. Jerzemu Janikowi i Prof. Andrzejowi Szytule dziękuję za wieloletnią przychylność.

Wdzięczna też jestem Prof. Barbarze Siekluckiej i jej zespołowi za wspólne prace z dziedziny magnetyków molekularnych.

Relaxation properties and magnetic phases of low dimensional molecular magnets

The subject of the paper is a study of magnetic relaxation and type of magnetic ordering in the group of new quasi one-dimensional molecular magnets. Several structural modifications of Mn-porphyrin based linear systems are investigated. The compounds are built of chains with $[\text{MnR}_4\text{TPP}]^+$ complexes bound to $[\text{TCNE}]^-$ radicals, with solvent molecules located randomly between the chains; (TPP – tetraphenylporphyrin, TCNE - tetracyanoethylene, R – functional group substituted to the phenyl ring). Magnetic moments of Mn^{III} -ions ($S = 2$) and of radicals ($s = \frac{1}{2}$) are strongly antiferromagnetically coupled. Magnetic interactions between the chains, mainly of the dipolar origin, are very weak due to the large interchain distances.

AC susceptibility and DC magnetization measurements show a variety of types of magnetic ordering and spin relaxation dependent on type and position of the substitution. The ferromagnetic state ($T_c \approx 22$ K) with a spin-glass-like character is observed for long alkoxy groups $\text{R} = \text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 10, 12, 14$) in spite of the interchain spacing increased up to 30 Å. Glassy features come from frustration of dipolar forces and random anisotropy caused by the solvent.

At $T \approx 8$ K a second AC susceptibility anomaly is seen, which may be interpreted as the reentrant spin glass transition (for $n = 12$), or a superparamagnetic-like blocking of slowly relaxing magnetic moments in the chains.

Magnetic relaxation in the compound with $\text{R} = \text{CH}_3$, classified as a cluster-glass ($T_f = 7.9$ K), is very sensitive to the applied magnetic field which narrows the distribution of relaxation times. In DC field of 300 Oe, relaxation is already of the pure Debye character.

A spectacular change is achieved when using fluorine atoms ($\text{R} = \text{F}$) substituted into *para*-, *meta* and *ortho*-position. The compound with F in *ortho*-position behaves similarly as a molecular nanomagnet, the so called Single Chain Magnet (SCM), with a superparamagnetic-like relaxation and blocking at $T_b = 6.6$ K. Distribution of relaxation times obtained from Cole-Cole analysis is very narrow and, in opposite to that of spin glasses, does not change with temperature. The medium relaxation time follows the Arrhenius law with activation energy equal to (123 ± 2) K. Relaxation time increases ten orders of magnitude when cooling the system from 10 K down to 4.2 K. The compound with $\text{R} = \text{F}$ in *meta*-position shows the phase transition at $T_f = 8.8$ K to the spin-glass phase, followed with blocking at 5.4 K. Substitution of F in *para*-position results in cluster-glass behavior with a relatively high freezing temperature of 26 K.

The extremely high ratio of intra- to interchain exchange integrals for *ortho*-F sample, equal to $5.4 \cdot 10^4$, confirms the perfect magnetic isolation of the chains, which is the necessary condition for SCM. For other investigated compounds that ratio is also high ($\approx 1 \cdot 10^4$). Keeping in mind the blocking anomaly observed for *meta*-F additionally to the transition at T_f and a similar behavior for the remaining compounds in the applied field, one can conclude that properties of all Mn-porphyrin based magnets are governed by the slow relaxation of magnetic moments in the chains. Therefore, the SCM features are seen in all compounds under study. However, the *ortho*-F modification is not the pure SCM, as this name is reserved for Ising systems with slow dynamics predicted in the Glauber model. The system under study is an anisotropic Heisenberg polymer, where the single ion anisotropy is small compared to the exchange integral. Nevertheless, the explanation of the properties of this real system in frames of the SCM model seems to be more reasonable than the fractal spin glass approach, used sometimes for related systems.

In order to make the paper complete, the main part of the thesis is preceded with chapters describing in short the properties of molecular magnets, mechanisms of magnetic interactions and basic features of low-dimensional magnets and systems with competing interactions. Also, magnetic relaxation has been reviewed with special attention paid to relaxation in slowly relaxing systems, such as spin glasses, superparamagnets and molecular nanomagnets.

Własności relaksacyjne i fazy magnetyczne niskowymiarowych magnetyków molekularnych

1. Wprowadzenie i plan pracy.....	3
1.1 Magnetyki molekularne, nanomateriały molekularne i materiały funkcyjne	
1.2 Krótki przegląd własności najważniejszych magnetyków molekularnych	
1.2.1 Magnetyki organiczne	
1.2.2 Molekularne magnetyki metalo-organiczne	
<i>Układy quasi-jednowymiarowe</i>	
<i>Układy quasi-dwuwymiarowe</i>	
<i>Układy trzywymiarowe</i>	
SMM – <i>nanomagnes molekularne</i>	
SCM – <i>nanomagnes łańcuchowe</i>	
1.3 Cel i plan pracy.....	10
2. Mechanizmy oddziaływania magnetycznego.....	13
2.1 Oddziaływania wymienne - wymiana bezpośrednia	
2.2 Oddziaływanie RKKY	
2.3 Oddziaływania nadwymienne	
2.4 Wymiana podwójna i anizotropowa	
2.5 Sprzężenia magnetyczne wewnątrz- i międzymolekularne	
2.6 Oddziaływanie dipolowe	
3. Magnetyki niskowymiarowe i układy z konkurencją oddziaływań.....	20
3.1 Model Landaua dla ferromagnetyka	
3.2 Modele magnetyków i wymiarowość układu	
3.3 Wykładniki krytyczne	
3.4 Szkła spinowe	
3.5 Superparamagnetyki	
4. Zjawiska relaksacyjne w magnetykach.....	27
4.1 Relaksacja magnetyczna w polu stałym	
4.2 Relaksacja w zmiennym polu magnetycznym i podatność dynamiczna χ_{AC}	
4.3 Dynamiczna podatność paramagnetyków i układów z uporządkowaniem dalekiego zasięgu.....	32
4.3.1 Paramagnetyki	
4.3.2 Magnetyki z uporządkowaniem dalekiego zasięgu : ferro-, ferri- i antyferromagnetyki	
4.4 Magnetyczna podatność dynamiczna i relaksacja w układach z powolną dynamiką spinową.....	34
4.4.1 Szkła spinowe i speromagnetyki	
4.4.2 Superparamagnetyki	
4.4.3 Nanomagnes molekularne.....	38
<i>Relaksacja i tunelowanie w cząsteczkach z dużą barierą</i>	
<i>Dynamika Glaubera w łańcuchu Isinga - molekularne nanodrut magnetyczne</i>	

5. Magnetyki na bazie porfiryny manganu - układy quasi-jednowymiarowe.....	42
5.1 Oddziaływania magnetyczne w związkach $[\text{MnR}_4\text{TPP}][\text{TCNE}]$	
5.2 Charakterystyka uporządkowania magnetycznego w $[\text{MnR}_4\text{TPP}][\text{TCNE}]*\text{solvent}$	
5.3 Podatność dynamiczna i analiza własności relaksacyjnych związków z grupą $\text{R} = \text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 10, 12, 14$).....	47
5.3.1 $\text{R} = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	
5.3.2 Grupy funkcyjne $\text{R} = \text{OC}_{10}\text{H}_{21}$ i $\text{R} = \text{OC}_{14}\text{H}_{29}$	
5.3.3 Relaksacja termoremanencji i namagnesowania dla związku z $\text{R} = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	
5.4 Grupa funkcyjna $\text{R} = \text{CH}_3$	58
5.5 Własności związków z podstawieniem fluoru w pozycji <i>para</i> , <i>meta</i> i <i>ortho</i>	60
5.5.1 Para F	
5.5.2 Meta F	
5.5.3 Ortho F	
6. Podsumowanie i dyskusja.....	72
Literatura.....	77

1. Wprowadzenie i plan pracy

1.1 Magnetyki molekularne, nanomateriały molekularne i materiały funkcyjne

Okolo 30 lat temu tradycyjny i podstawowy podzial zachowan magnetycznych na dia-, para-, ferro-, antyferro- i ferrimagnetyczne stal sie niewystarczajacy do opisu wlasnosci intensywnie rozszerzanej listy nowych zwiazkow magnetycznych (glownie tlenkow), polaczen miedzymetalicznych, a takze magnetycznych materialow amorficznych. Poznano slabe ferromagnetyki, magnetyki spiralne, metamagnetyki, superparamagnetyki oraz szkla spinowe, a takze układy o charakterystykach podobnych do wlasnosci szkieł spinowych t.j. szkła klastrowe czy speromagnetyki [1]. Wszystkie te nazwy okrešlają rodzaj uporządkowania momentów magnetycznych, nošnikami których są spiny elektronów rezydujących (jeśli nie rozważać magnetyzmu pasmowego) na orbitalach atomowych 3d (4d, 5d) lub 4f.

W połowie lat osiemdziesiątych zaczęły pojawiać się związki i materiały magnetyczne całkiem nowego rodzaju, o innej budowie chemicznej i nietypowych mechanizmach oddziaływania magnetycznego. Te nowe materiały to magnetyki molekularne, których niezwykle i bardzo obiecujące własności znajdują się obecnie w centrum zainteresowania wielu grup badawczych. Początek badań magnetyzmu substancji molekularnych stanowiły poszukiwania stabilnych rodników, czyli molekuł organicznych posiadających niesparowany spin. Znana była już hipoteza McConnella [2], postulująca sprzężenie ferromagnetyczne między dodatnią gęstością spinową jednego rodnika a ujemną gęstością drugiego. Pierwszym ferromagnetykiem molekularnym był odkryty w 1985 r. przez Millera i in. [3] związek, którego cząsteczka składająca się z 18-tu atomów węgla, 6-ciu atomów wodoru i 4-ech atomów węgla zawierała tylko jeden atom żelaza. Była to sól z przeniesieniem ładunku (CT-charge transfer), zbudowana z łańcuchów $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{C}_5)_2]^{\bullet+}[\text{TCNE}]^{\bullet-}$, gdzie kompleks $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{C}_5)_2$ jest donorem, a akceptor TCNE (tetracyanoetylen) molekułą organiczną. Momenty magnetyczne związane są tu zarówno z donorem jak i z akceptorem, a temperatura Curie T_c wynosi 4.8 K. W roku 1991 okazało się, że ferromagnetykiem ($T_c = 0.6$ K) jest syntetyzowana przez Kinoshita i in.[4] pochodna tlenku azotu p-NPNN, a więc związek typowo organiczny (Rys.1). Przyjęto, że magnetykiem molekularnym określa się związek organiczny lub metaloorganiczny, otrzymany metodą niskotemperaturowej syntezy chemicznej, w którym grupy organiczne pośredniczą w oddziaływaniu momentów jonów metali przejściowych lub same mogą być nošnikiem momentów magnetycznych.

Magnetyki molekularne stanowią rozległą i wciąż powiększającą się rodzinę materiałów o szerokiej gamie własności magnetycznych i dodatkowych atrybutach, takich jak mała gęstość, przezroczystość, bardzo słabe przewodnictwo elektryczne, biokompatybilność, a także możliwość modelowania własności poprzez odpowiednią preparatykę. Prace w dziedzinie magnetyzmu molekularnego, związane z projektowaniem nowych układów, poszukiwaniem metod syntezy, wyznaczaniem struktury i poznawaniem własności otrzymanych związków, przeszły już przez kilka etapów. W początkowym okresie badania koncentrowały się głównie na poszukiwaniu magnetyków z trójwymiarowym uporządkowaniem dalekiego zasięgu i wysoką temperaturą krytyczną. Dla pewnych substancji metaloorganicznych udało się osiągnąć T_c sięgające, a nawet przewyższające, temperaturę pokojową. Dla otrzymania wysokiej temperatury krytycznej niezbędne są jednak silne oddziaływania magnetyczne w trzech wymiarach, podczas gdy powszechną cechą nowych magnetyków jest niska wymiarowość związana z małym udziałem wiązań kowalencyjnych w substancjach molekularnych. Powyższa cecha, mimo iż niesprzyjająca wysokim temperaturom uporządkowania magnetycznego okazuje się

jednak użyteczną, ponieważ dzięki zaawansowanym metodom preparatyki chemicznej możliwa staje się synteza dwu-, jedno- i zero-wymiarowych materiałów molekularnych, a więc nanomateriałów. Tę alternatywną metodę otrzymywania obiektów w skali *nano*, określa się mianem *bottom-up approach*, w przeciwieństwie do metod typowych, polegających na pomniejszaniu skali elementów (*top-down approach*).

Niewątpliwie najbardziej istotnym sukcesem magnetyzmu molekularnego było odkrycie niezwyklej własności pewnych klastrów molekularnych. Wysoka wartość spinu w połączeniu z anizotropią magnetyczną, jaka cechuje te zero-wymiarowe obiekty, jest przyczyną bardzo powolnej relaksacji, a nawet bistabilności magnetycznej [5], co stwarza możliwość wykorzystania ich jako elementów pamięci magnetycznej. Odkrycie własności tych cząsteczek, obiektów z pogranicza świata klasycznego i kwantowego, nazywanych (nano)magnesami molekularnymi (SMM - *Single Molecule Magnets*), wzbudziło ogromne zainteresowanie wśród fizyków i rozpoczęło dobę nanomagnetyzmu molekularnego, ważnego ze względów poznawczych, a także potencjalnych zastosowań. Ostatnio, podobne własności relaksacyjne zauważono w anizotropowych układach jednowymiarowych tzw. nanomagnesach łańcuchowych (SCM – *Single Chain Magnets*).

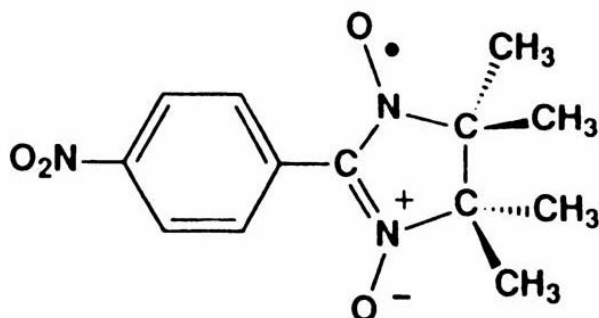
Magnetyzm molekularny stanowi też bazę do poszukiwania tzw. materiałów funkcyjnych. Ponieważ w substancjach molekularnych cząsteczki zachowują swoje indywidualne cechy, stwarza to możliwość projektowania na ich bazie materiałów o zadanych własnościach. Chodzi tu głównie o zmianę stanu spinowego kompleksów jonów $3d^4 - 3d^7$, czyli przejście LS – HS (*low spin, high spin*) ze stanu niskospinowego do wysokospinowego pod wpływem zmiany temperatury lub oświetlenia [6]. Jeżeli pod wpływem naświetlania jakiegoś związku, u jonów np. kobaltu pojawi się spin, a udział wiązań chemicznych gwarantuje oddziaływanie nadwymienne, wtedy stan magnetyczny związku zmieni się z dia- (lub para-) do ferro- (lub ferri)-magnetycznego. Materiały tego typu to tzw. materiały przełączalne (*switchable materials*) i magnetyki fotoindukowane (*photoinduced magnets*). Oddzielną gałęzią badań są prace nad otrzymaniem magnetyków, które oprócz magnetyzmu wykazywałyby aktywność optyczną lub przewodnictwo czy nadprzewodnictwo [7]. Realizacja takich projektów odbywa się poprzez łączenie odpowiednich bloków molekularnych (*molecular building blocks*) w materiał dwusieczowy, tak, że każda z sieci posiada odpowiednią własność.

Magnetyki molekularne są już przedmiotem kilku opracowań książkowych oraz prac przeglądowych [8-14]. Dziełem o fundamentalnym znaczeniu jest monografia O. Kahna [8] będąca systematycznym kursem projektowania własności coraz bardziej złożonych układów molekularnych poczynając od struktury elektronowej jonów metali, rodzaju ligandów i symetrii całego kompleksu. Książka ta przedstawia więc przejście od magnetochemii do magnetyzmu molekularnego, który jest dziedziną interdyscyplinarną. Lista syntetyzowanych układów jest już długa i zawiera, obok połączeń typowo organicznych, związki koordynacyjne metali przejściowych o strukturze jednowymiarowej (łańcuchy), dwuwymiarowej (warstwy) oraz trzywymiarowej, a także, wspomniane wyżej, układy zero-wymiarowe. Poniżej przedstawiono pokrótce kilka najważniejszych przykładów.

1.2 Krótki przegląd własności najważniejszych magnetyków molekularnych

1.2.1 Magnetyki organiczne

Rys.1 przedstawia strukturę cząsteczki p-NPNN (*para-nitrophenyl nitronyl nitroxide*), tworzącej w jednej fazie krystalicznej pierwszy organiczny ferromagnetyk z $T_c = 0.65$ K. Moment magnetyczny związany z jednym niesparowanym elektronem jest zdelokalizowany wzdłuż linii wiązania O-N-C-N-O, a stan z magnetycznym uporządkowaniem dalekiego zasięgu jest wynikiem m.in. oddziaływania między dodatnią a ujemną gęstością spinową, przewidzianego w [2].



Rys.1 Struktura cząsteczki pochodnej tlenku azotu p-NPNN ($T_c = 0.6$ K).

Lista substancji organicznych wykazujących spontaniczny moment magnetyczny zawiera też inne rodniki (*verdazyl*, *TEMPO*), jednak temperatury Curie tych układów są niskie ($T_c \approx 1.5$ K). Ferromagnetyczne własności poniżej $T_c = 16.1$ K wykazuje też pochodna fullereny TDAE- C_{60} [15]. Występuje tu przeniesienie elektronu z TDAE na molekułę C_{60} , a układ jest przewodzący. Ogromne zainteresowanie wywołała praca [16] informująca o zaobserwowaniu wysokotemperaturowego magnetyzmu w spolimeryzowanym C_{60} . Jakkolwiek można przypuszczać, że momenty magnetyczne powstają dzięki zdefektowanym w procesie polimeryzacji wiązaniom, mechanizm oddziaływania między nimi pozostaje całkowicie nieznanym.

Obecnie najwyższa temperatura występowania spontanicznego momentu magnetycznego (słabego) wynosi 36 K i jest to temperatura uporządkowania niekolinearnego antyferromagnetyka z oddziaływaniem Działoszyńskiego-Moriya dla fluorowej pochodnej CNSSN (*dithiadiazolyl*) [17]. Rodniki S/N są małe, stabilne i wykazują silne sprzężenie spin-orbita. Struktura krystaliczna składa się z łańcuchów, sprzężenie magnetyczne związane jest z ich polarnym charakterem. Związek ten jest dobrym kandydatem na materiał wielofunkcyjny.

1.2.2 Molekularne magnetyki metalo-organiczne

Układy quasi-jednowymiarowe

Badania układów niskowymiarowych, a zwłaszcza magnetyków jednowymiarowych są ważne ze względu na możliwość porównania ich własności z przewidywaniami teoretycznymi oraz z obliczeniami modelowymi. Mogą tu pojawić się interesujące efekty spinowe (przejście Peierlsa, efekt Haldane'a), nietypowe też są wzbudzenia magnetyczne. Izolowany łańcuch spinów nie może porządkować się, jednak obecność nawet bardzo

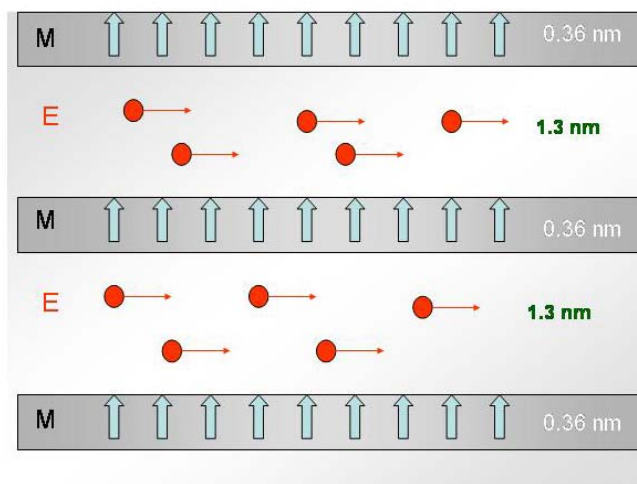
słabego oddziaływania między łańcuchami powoduje przejście w niskiej temperaturze do trzywymiarowej fazy magnetycznej.

Metody syntezy związków molekularnych umożliwiają kontrolę oddziaływań w łańcuchu i między łańcuchami. Szczególnie owocne okazało się łączenie kationu metaloorganicznego lub samego metalu z anionem TCNE, który z powodu małych rozmiarów gwarantuje silne sprzężenia. Pierwszy ferromagnetyk $[\text{Fe}(\text{III})(\text{CH}_3\text{C}_5)_2][\text{TCNE}]$ miał przejście w $T_c = 4.8$ K, dla związku tego typu z manganem $T_c = 8.8$ K. Są to sole CT, gdzie spiny donora i akceptora ($s = 1/2$) sprzężone są dodatnio. Przy pomocy ligandu hfac (*hexafluoroacetylacetonate*) otrzymano łańcuchy z Mn ($T_c = 8$ K) [18] lub zawierające jony lantanowców. Związki $\text{Gd}(\text{hfac})_3\text{NITR}$ (NIT-nitronyl nitroxide, $R = \text{Et}$) i $[\text{Co}(\text{hfac})_2\text{NITPhOMe}]$ mają chiralną strukturę, a drugi z nich, z oddziaływaniami typu Isinga (Rozdz.3.2), jest przykładem nanomagnesu łańcuchowego. Inną ciekawą i liczną grupę magnetyków łańcuchowych stanowią związki na bazie porfiryny manganu (najwyższa temperatura T_c sięga ok. 26 K). Badania własności układów z tej rodziny są głównym przedmiotem niniejszej dysertacji, a odnośniki literaturowe podane są w Rozdz.5.

Układy quasi-dwuwymiarowe

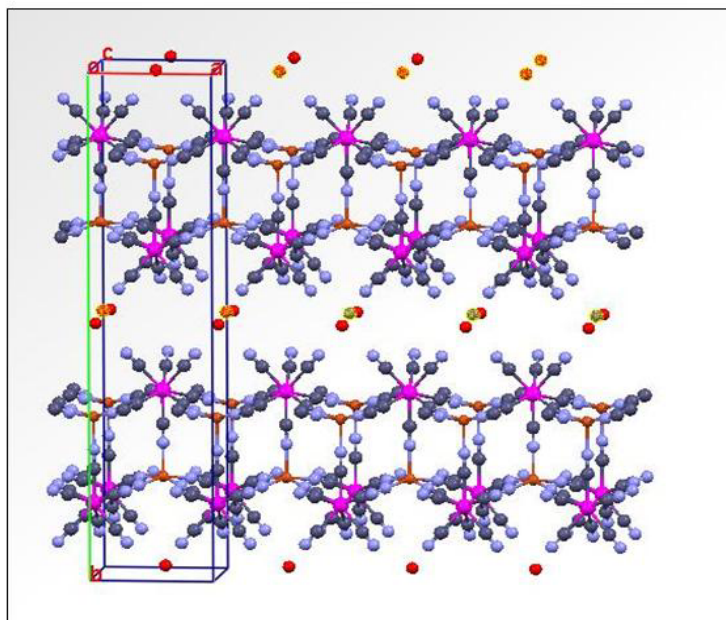
Układy dwuwymiarowe są interesujące ze względu na złożone diagramy fazowe w zewnętrznym polu magnetycznym (metamagnetyzm) oraz magnetostrukturalne korelacje wewnątrz i między warstwami. Prototypem magnetyków dwuwymiarowych są wodorotlenki $\text{M}(\text{OH})_2$ metali przejściowych, zbudowane z warstw metali skoordynowanych grupami OH. W związkach pokrewnych $\text{M}_2(\text{OH})_3\text{X}$, podstawianie różnych anionów X, gdzie $\text{X} = \text{NO}_3^-$, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_4^-$ lub $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COO}^-$, powoduje rozsuwanie tych warstw na odległość c aż do ok. 40 Å ($n = 12$, grupa karboksylowa) i w sposób zasadniczy zmienia własności magnetyczne [19]. W wysokich temperaturach dominuje oddziaływanie ferromagnetyczne w warstwie. Rodzaj oddziaływania dalekiego zasięgu, jaki pojawia się w niskich temperaturach zależy od c : dla $c < 10$ Å jest to metamagnetyzm z małym polem krytycznym, dla c w przedziale (29 – 40) Å uporządkowanie jest ferromagnetyczne z T_c zmieniającym się odpowiednio od 21.1 K do 19 K. Natura oddziaływań powodujących pojawienie się porządku magnetycznego przy tak dużych odległościach między warstwami będzie omówiona w Rozdz.2.

Warstwowe magnetyki stanowią bazę dla inżynierii (*nano*)materiałów funkcyjnych. Molekularne struktury dwuwymiarowe zbudowane są z warstw nieorganicznych zawierających jony metali, które rozdzielone są długimi grupami organicznymi. Odległość międzywarstwowa wynosi zwykle powyżej 10 Å. Szczególnie przydatną grupą organiczną jest cząsteczka BEDT-TTF, która jest donorem. Na bazie BEDT-TTF otrzymano wiele związków typu soli charge transfer będących dobrymi metalami organicznymi, a nawet nadprzewodnikami [7]. Pierwszym związkiem molekularnym wykazującym współistnienie ferromagnetyzmu i przewodnictwa metalicznego był warstwowy układ hybrydowy składający się z nieorganicznych płaszczyzn $[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^-$ odseparowanych warstwami rodnika [BEDT-TTF] [6] (Rys.2). Warstwa nieorganiczna jest ferromagnetyczna ($T_c = 5.5$ K) i nieprzewodząca, natomiast część organiczna jest przewodząca. W jednym związku występują więc dwie niezależne podsieci o różnych własnościach elektronowych.



Rys.2 Struktura warstwowa $[\text{BEDT-TTF}]_3[\text{MnCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (wg [6]) składająca się z naprzemiennych warstw nieorganicznych (0.36 nm) i organicznych (1.3 nm). W układzie tym współistnieje ferromagnetyzm (M) związany z elektronami zlokalizowanymi warstwy nieorganicznej oraz przewodnictwo pasmowe (E) warstwy BEDT-TTF.

Rys.3 przedstawia oryginalną strukturę magnetyków syntetyzowanych na bazie oktaedryjanku wolframu lub molibdenu $[\text{W}(\text{Mo})^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$ i Cu^{II} . Jest to dwuwymiarowy polimer koordynacyjny. Momenty magnetyczne miedzi i wolframu (molibdenu) są silnie sprzęgnięte w dwuwarstwach poprzez mostki CN, a oddziaływanie między dwuwarstwami jest głównie pochodzenia dipolowego. Związek z wolframem jest metamagnetykiem z niskim polem krytycznym, silną anizotropią i ostrym przejściem w $T_c = 34 \text{ K}$. Związek z molibdenem poniżej przejścia w $T_c = 38.5 \text{ K}$ jest miękkim ferromagnetykiem.

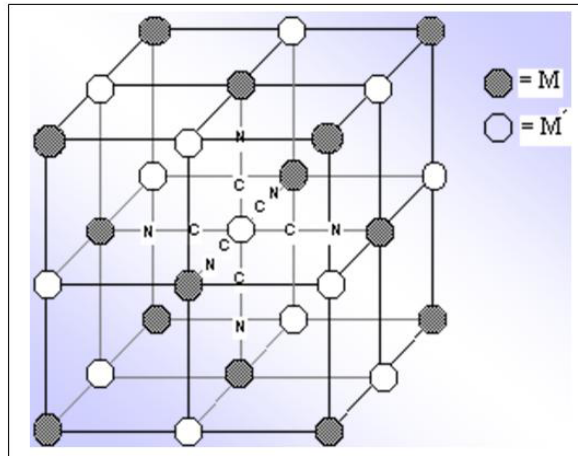


Rys.3 Struktura magnetyka $(\text{tetrenH}_5)_{0.8}\{\text{Cu}_4^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_4\} \cdot 7.2\text{H}_2\text{O}$ [20] zbudowanego z podwójnych warstw $\{\text{Cu}_4^{\text{II}}[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]_4\}_n$ odległych od siebie o ok. 10 Å. W przestrzeni między warstwami znajdują się cząsteczki tetrenu i wody. Trzy mostki CN są niewykorzystane.

Układy trójwymiarowe

Dla układów z oddziaływaniem magnetycznym we wszystkich trzech wymiarach temperatury przejścia do stanu z uporządkowaniem dalekiego zasięgu są najwyższe. Magnetyki te można podzielić na dwie kategorie: pierwszą, w której grupa organiczna nie posiada momentu magnetycznego, a tylko pośredniczy w oddziaływaniu między momentami metali oraz drugą, w której zarówno metal, jak i grupa organiczna posiadają moment magnetyczny.

Pierwsza kategoria reprezentowana jest głównie przez heksacyjanki $(K)_x[M'(CN)_6] \cdot nH_2O$, będące analogami błękitu pruskiego $(Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 14 H_2O)$ i charakteryzującymi się prostą strukturą. Silne pole krystaliczne wokół jonu metalu M' prowadzi do stanu niskospinowego, z kolei jony M są w stanie wysokospinowym. Dzięki wysokiej symetrii, magnetyzm tej bardzo licznej rodziny związków jest dobrze poznany i zrozumiany [9,21]. Uporządkowanie magnetyczne jest efektem nadwymiany poprzez orbitale grupy CN. Zmiana metali M i M' oraz różna stechiometria zmieniają typ uporządkowania i temperaturę krytyczną. Najwyższe T_c , wynoszące 376 K uzyskano metodą sol-żel dla $KV[Cr(CN)_6] \cdot 2H_2O$ [22]. Dla związków z tej grupy obserwuje się ciekawe własności, takie jak punkt kompensacji dla niektórych ferrimagnetycznych heksacyjanków, ujemne namagnesowanie dla układu $Sm_{0.52}Gd_{0.48}[Cr(CN)_6]$ oraz efekty fotomagnetyczne. Spektakularne przejście z dia- do ferromagnetyzmu pod wpływem naświetlania obserwowano dla $K_{0.4}Co_{1.3}[Fe(CN)_6]5H_2O$ [23]. Polega ono na zmianie stanu $Fe(II-LS)-CN-Co(III-LS)$ w stan $Fe(III, S = 1/2)-CN-Co(II-HS)$. Oprócz mostków CN, silne sprzężenie spinów metali zapewnia ligand $[N \equiv C - N - C \equiv]$ użyty do budowy magnetycznych kompleksów $M^{II}[N(CN)_2]_2$ ($M = V, Ni, Co, \dots$).



Rys.4 Struktura krystaliczna f.c.c. związków typu błękitu pruskiego $(K)_x[M'(CN)_6] \cdot nH_2O$.

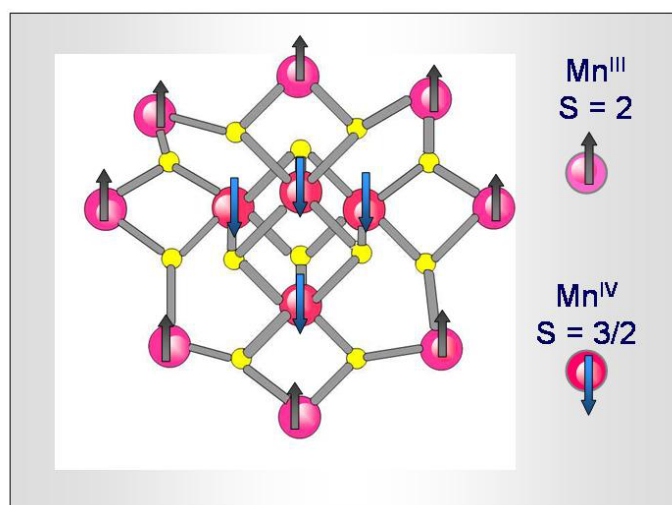
M - metal w stanie wysokospinowym, M' – metal w stanie niskospinowym. Nie pokazano wszystkich wiązań CN, cząsteczek wody krystalizacyjnej i metalu alkalicznego K , który może lokować się w przestrzeni międzywęzłowej.

Grupa związków drugiej kategorii nie jest zbyt liczna, przykładem jest tu $V(TCNE)_x \cdot y(CH_2Cl_2)$ [24] z temperaturą krytyczną powyżej temperatury pokojowej, lecz o nieznanym strukturze. Każdy jon V^{II} ($S = 3/2$) sprzężony jest antyrównolegle poprzez przekaz ładunku z dwoma ligandami $TCNE^{\bullet-}$ ($s = 1/2$). Przy zastąpieniu wanadu przez Fe otrzymuje się magnetyk o $T_c = 97$ K; dla manganu $T_c = 75$ K.

SMM – nanomagnesesy molekularne

Odrębną, a zarazem niezwykłą klasę materiałów molekularnych stanowią cząsteczki o wysokim spinie i anizotropii magnetycznej. Z powodu dużej liczby jonów metalu (np. Mn) mogą być traktowane jako klastry metaliczne zanurzone w matrycy organicznej.

Rys.5 przedstawia cząsteczkę $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, zwaną dalej Mn12, syntetyzowaną i opisaną przez Lisa [25]. Osiem zewnętrznych jonów Mn^{3+} ($S = 2$) i cztery wewnętrzne jony Mn^{4+} ($S = 3/2$) połączone są poprzez atomy tlenu. Wypadkowy spin $S = 10$ i w niskiej temperaturze cząsteczka będzie w stanie $S_z = \pm 10$. Zainteresowanie tym układem zaczęło się od momentu stwierdzenia [26], że przy obniżaniu temperatury poniżej 4.2 K czas relaksacji namagnesowania (Rozdz.4) rośnie w sposób eksponencjalny osiągając miesiące, a nawet lata. Takie własności mają superparamagnetyki poniżej temperatury blokowania. W pomiarze namagnesowania dla $T < 4.2$ K pojawia się pętla histerezy będąca wynikiem powolnej odpowiedzi każdej indywidualnej molekuly na zmianę pola, a nie kolektywnego procesu typowego dla ferromagnetyka. Skoro cząsteczki zachowują się jak mikroskopijne magnesy (SMM), pojawia się idea, że obiekty takie mogą w przyszłości być elementami pamięci magnetycznej o rekordowej gęstości zapisu. Przyczyna powolnej relaksacji Mn12 [27], związana z dużą barierą energetyczną na zmianę orientacji spinu, oraz informacje na temat tunelowania kwantowego obserwowanego dla tych obiektów podane są w Rozdz.4.



Rys.5 Schemat struktury cząsteczki Mn12: osiem zewnętrznych jonów Mn^{III} i cztery wewnętrzne jony Mn^{IV} połączone są poprzez atomy tlenu (małe żółte sfery). Spiny Mn^{III} ($S = 2$) i Mn^{IV} ($S = 3/2$) są sprzężone antyferromagnetycznie dając wypadkowy spin $S = 10$. Ligandy organiczne zostały pominięte.

Pośród innych znanych molekuł wysokospinowych stosunkowo dużą barierę na reorientację spinu ma kation $[\text{Fe}_8(\text{tacn})_6\text{O}_2(\text{OH})_{12}]^{8+}$, Fe_8 , (tacn=1,4,7-triazacyclononane). Momenty dwóch z ośmiu jonów Fe^{III} o spinie $S = 5/2$ skierowane są przeciwnie dając wypadkowy spin $S_{\text{tot}} = 10$. Rozszczepienie stanu podstawowego jest prawie trzykrotnie mniejsze niż dla Mn12. Istnieje też składowa poprzeczna anizotropii, ponieważ kation jest niesymetryczny. W rezultacie relaksacja jest szybsza i wyższe jest prawdopodobieństwo efektów kwantowych [28].

Dziedzina związana z poszukiwaniem nowych molekularnych nanomagnesów o wyższej anizotropii i wyższej temperaturze blokowania wciąż się rozwija. Materiały te

otrzymuje się w postaci proszków i monokryształów. Cechą korzystną w porównaniu z tradycyjnymi nanocząstkami jest identyczny rozmiar klastrów danego typu oraz możliwość stosunkowo łatwego rozprowadzania ich na podkładkach dla badań np. transportowych. Wydaje się, że ambitny projekt zapisu informacji w jednej cząsteczce ma szanse realizacji.

SCM – nanomagnesy łańcuchowe

Opisane powyżej cząsteczki są obiektami zero-wymiarowymi o własnościach z pogranicza zjawisk klasycznych i kwantowych. W sposób naturalny pojawia się pytanie, o podobne zachowanie układów jednowymiarowych.

W roku 2001 pojawiło się doniesienie [29] na temat powolnej relaksacji w układzie jednowymiarowym otrzymanym na bazie $\text{Co}(\text{hfac})_2$ i rodników NITR, nazywanym CoNITPhOMe . Łańcuchy o strukturze spiralnej są równoległe do osi c komórki tetragonalnej. Momenty magnetyczne jonów kobaltu są silnie sprzęgnięte antyferromagnetycznie z momentami rodnika, a źródłem anizotropii łańcucha jest anizotropia jednoosiowa Co^{II} . Odległość między jonami metalu z sąsiednich łańcuchów wynosi 11.3 \AA , a więc są to łańcuchy izolowane. Relaksacja takiego układu może być opisana przy pomocy modelu Glaubera dla ferromagnetycznych łańcuchów z oddziaływaniem Isinga. Pomiar dynamicznej podatności magnetycznej wykonane dla monokryształu stwierdziły eksponencjalny wzrost czasu relaksacji przy obniżaniu temperatury. Gdy T maleje od 15 K do 4 K czas relaksacji rośnie o 10 rzędów wielkości. Następnym przykładem nanomagnesu łańcuchowego jest jednowymiarowy układ zbudowany z naprzemiennie położonych dimerów $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2]^{2+}$ i kompleksów $\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2$. W niskich temperaturach związek ten może być opisany jako łańcuch ferromagnetycznie sprzęgniętych jednostek $[\text{Mn}^{\text{III}} - \text{Ni}^{\text{II}} - \text{Mn}^{\text{III}}]$ z wypadkowym spinem $S_T = 3$. Efektywna całka wymiany w tym SCM jest niższa niż całka wymiany w CoNITPhOMe , niższa jest też bariera charakteryzująca proces relaksacyjny w tym układzie.

Tak jak w przypadku nanomagnesów cząsteczkowych, takie magnetyczne nanodrutki molekularne znajdują się w centrum zainteresowania. Dwa lata temu odkryto, że czas relaksacji zależy w sposób liniowy od długości łańcucha. Otwiera to możliwość stosowania segmentów łańcuchów jako nanometrycznych jednostek pamięci magnetycznej, prawdopodobnie z wyższą temperaturą blokowania i wyższym momentem niż dla SMM.

1.3 Cel i plan pracy

Niniejsza praca poświęcona jest własnościom relaksacyjnym bardzo interesujących i ważnych ze względów poznawczych magnetyków molekularnych. Są to związki $[\text{MnR}_4\text{TPP}][\text{TCNE}] \cdot \text{solvent}$ o budowie łańcuchowej, gdzie kompleksy porfirynowe z jodem manganu $[\text{MnR}_4\text{TPP}]^+$ łączą się poprzez niewielkie molekuly organiczne TCNE^- . Symbol R oznacza grupę funkcyjną, która podstawiona na peryferiach kompleksu $[\text{MnTPP}]^+$ w istotny sposób zmienia własności związku. Badania magnetyzmu związków z tej rodziny, zapoczątkowane ok. 10 lat temu, prowadzone były również w IFJ w Krakowie przez autorkę dysertacji. Pomiar dynamicznej podatności magnetycznej oraz magnetyzacji dostarczyły informacji o oddziaływaniach, anizotropii i bogactwie zachowań magnetycznych różnych modyfikacji strukturalnych tego układu. Ostatnio, wśród grupy związków, syntetyzowanych w TU Darmstadt, znalazły się dwa układy o specyficznych własnościach. Pierwszy z nich, gdzie podstawnikiem R jest atom fluoru w pozycji *ortho*,

nazywany dalej Ortho-F, zachowuje się w sposób bardzo zbliżony do wspomnianych powyżej molekularnych nanodrutów magnetycznych, tzw. SCM, cechujących się powolną dynamiką spinową. Aktualnie znane są tylko dwa typy takich magnetyków [29,30] i są to układy o skomplikowanej budowie, dlatego też znalezienie kolejnego nanomagnesu łańcuchowego wśród związków na bazie porfiryny byłoby wielkim sukcesem. Drugi dostarczony związek, Meta-F, łączy w sobie cechy nanodrutu SCM oraz własności typowe dla innych układów z tej rodziny, które też same w sobie są dość skomplikowane. Po otrzymaniu wyników dla związków Ortho-F i Meta-F powstał pomysł przeprowadzenia analizy własności relaksacyjnych w obrębie grupy wszystkich dostępnych do badań związków. Zamierzeniem było, aby układom badanym wcześniej przyjrzeć się dokładniej, tym razem w aspekcie cech zauważonych u Ortho-F.

Poniżej przedstawione są nowe wyniki podatności dynamicznej dla Ortho-F i Meta-F, a także dodatkowe dane doświadczalne dla pozostałych magnetyków na bazie porfiryny manganu badanych wcześniej w Krakowie. Wszystkie wyniki analizowane są pod kątem otrzymania informacji o czasach relaksacji, rozkładach czasów relaksacji, wykładnikach krytycznych oraz o zachowaniu w polu magnetycznym. Dla dwóch związków zamieszczone też są zależności czasowe termoremanencji i namagnesowania, które zdają sprawę z powolniejszych procesów w badanych układach. Celem tej analizy było poznanie i zrozumienie przyczyn, dla których podstawienia różnych grup organicznych przy niezmiennych centrach magnetycznych, w sposób decydujący zmieniają relaksacje i typ uporządkowania magnetycznego, czyli fazę magnetyczną. Trzeba podkreślić, że uzupełnienie danych eksperymentalnych o wyniki dla próbek Ortho-F i Meta-F pozwoliło na stworzenie pełnego obrazu własności relaksacyjnych tych quasi-jednowymiarowych układów oraz na dyskusję warunków niezbędnych do wystąpienia zachowania typu SCM.

Struktura magnetyków molekularnych jest skomplikowana, a mechanizm oddziaływań magnetycznych, prowadzących do uporządkowania dalekiego zasięgu lub powstania momentu magnetycznego w obrębie kompleksu, - złożony. Oprócz mechanizmów występujących u tradycyjnych magnetyków nieorganicznych, pojawiają się nowe mechanizmy sprzężeń wewnątrz- i międzymolekularnych. Istotną rolę też stają się oddziaływań dipolowych, zwłaszcza dla niskowymiarowych klastrów, składających się z momentów, skorelowanych poprzez oddziaływania wymienne. Za przejście w T_c może być odpowiedzialnych kilka mechanizmów i właśnie złożoność oddziaływań jest jedną z głównych cech tych materiałów. Następną cechą jest często spotykany niski wymiar, zarówno strukturalny, jak i magnetyczny, a także lokalna albo globalna konkurencja oddziaływań sprawiająca, że prosty podział na ferro- czy antyferromagnetyki, lub zwykłe szkła spinowe, jest zbyt ubogi. W konsekwencji, własności relaksacyjne takich układów też są złożone jednak zawierają w sobie informację, jaki jest główny mechanizm zmiany magnetyzacji w układzie.

W zamyśle autora niniejsza praca, oprócz prezentacji wyników badań związków porfiryny manganu, ma być jednocześnie niewielką monografią opisującą pokrótce hasła zawarte w tytule, a więc fazy magnetyczne, niski wymiar magnetyczny oraz relaksację, z uwzględnieniem informacji dotyczących magnetyków molekularnych. Zainteresowanie tematem magnetyzmu molekularnego jest bardzo duże, trzeba jednak stwierdzić, że w dobie ogromnego rozwoju magnetyzmu i dziedzin pokrewnych (spintronika, badania układów silnie skorelowanych, gigantycznego magnetooporu, nanocząstek, czy ferromagnetycznych heterostruktur półprzewodnikowych) magnetyki molekularne nie weszły jeszcze do bardziej ogólnych opracowań pisanych przez fizyków.

Praca składa się z sześciu rozdziałów. Po niniejszym, wstępnym rozdziale, w Rozdz.2 przedstawiono mechanizmy oddziaływania magnetycznego występujące w tlenkach, czy

metalach, a także sprzężenia magnetyczne, jakie mogą być obecne wewnątrz- i między cząsteczkami. Podkreślono też rolę oddziaływań dipolowych w stabilizacji uporządkowania dalekiego zasięgu.

Rozdział trzeci podaje podstawowe informacje o modelowych układach magnetycznych jedno-, dwu- i trójwymiarowych, warunkach wystąpienia uporządkowania dalekiego zasięgu i wykładnikach krytycznych. Opisane są też układy charakteryzujące się konkurencją oddziaływań (szkła spinowe) i superparamagnetyki, jako że cechy szkieł spinowych lub superparamagnetyków poniżej temperatury blokowania występują często w przypadku magnetyków molekularnych.

Rozdział czwarty zatytułowany „Zjawiska relaksacyjne w magnetykach” został pomyślany jako krótki przegląd obejmujący dynamikę spinową począwszy od paramagnetyków, poprzez układy uporządkowane i szkła do nanomagnesów molekularnych. Rozdział składa się z czterech części. Dwie pierwsze stanowią wprowadzenie w zagadnienia relaksacji magnetycznej w polu stałym i zmiennym. Wytlumaczone są zależności między rzeczywistą, a urojoną składową dynamiczną podatnością magnetyczną oraz podatność nieliniowa. W części trzeciej omówiona jest dynamiczna podatność paramagnetyków i układów z uporządkowaniem dalekiego zasięgu. Tematem czwartej części jest relaksacja w układach z powolną dynamiką spinową, a więc w szklach spinowych, superparamagnetykach oraz nanomagnesach molekularnych. Właśnie relaksacja i tunelowanie w anizotropowych cząsteczkach wysokospinowych oraz poszukiwanie i badanie łańcuchów molekularnych z oddziaływaniem typu Isinga stanowią, obok materiałów funkcyjnych, najbardziej aktualne zagadnienia w fizyce molekularnych magnetyków.

Rozdziały drugi, trzeci i czwarty stanowią kanwę dla rozdziału piątego, który jest zasadniczą częścią niniejszej rozprawy i obejmuje badania relaksacji w siedmiu quasi-jednowymiarowych związkach na bazie porfiryryny manganu $[\text{MnR}_4\text{TPP}][\text{TCNE}]\cdot\text{solvent}$. Po podaniu informacji o oddziaływaniach i uporządkowaniu magnetycznym prezentowane są wyniki i analiza podatności dynamicznej dla związków, gdzie zmienia się kolejno grupa funkcyjna R. W pierwszych trzech układach jest to długa grupa alkoxyłowa $\text{R} = \text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 10, 12, 14$), zwiększająca odległość między łańcuchami do ok. 30 Å. Mimo tak dużej odległości w związkach tych występuje ostre przejście do uporządkowania dalekiego zasięgu. Wyznaczane są rozkłady czasów relaksacji, temperatury i wykładniki krytyczne. Następnie przedstawiony jest związek z $\text{R} = \text{CH}_3$, którego relaksacja bardzo się zmienia pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego. Ostatnią grupą związków są układy, w których podstawiany jest atom fluoru w pozycji począwszy od najdalszej (*para*) poprzez pośrednią (*meta*) do najbliższej (*ortho*) względem jonu manganu, głównego nośnika momentu magnetycznego. Własności zmieniają radykalnie, prowadząc związek od fazy klastrowego szkła spinowego do układu zbliżonego do SCM. Dla wszystkich badanych modyfikacji wyznaczano parametr zależności temperatury maksimum podatności od logarytmu częstości pola zmiennego, który jest pomocny przy klasyfikowaniu nowych materiałów magnetycznych. Zależność czasu relaksacji od temperatury dobrze opisuje wzór Arrheniusa. Dla Meta-F i Ortho-F wyznaczono zależność energii aktywacji od pola magnetycznego, skąd można było wnioskować o solitonowym mechanizmie relaksacji.

Rozdział szósty zawiera podsumowanie wszystkich wyników ujęte w tabelach oraz dyskusję poświęconą warunkom wystąpienia przejścia do fazy ferromagnetycznej lub fazy szkła spinowego w porównaniu z warunkami niezbędnymi dla superparamagnetycznego zachowania typu SCM. Dyskusję zamyka najważniejszy wniosek płynący z przedstawionej pracy, że powolna dynamika charakteryzująca SCM widoczna jest we wszystkich badanych układach porfiryrynowych.

2. Mechanizmy oddziaływania magnetycznego.

2.1 Oddziaływania wymienne - wymiana bezpośrednia

Dominującym oddziaływaniem prowadzącym do uporządkowania dalekiego zasięgu momentów magnetycznych (niesparowanych spinów elektronowych) jest oddziaływanie wymienne. U podstaw oddziaływania wymiennego leży tendencja do obniżania energii w układzie poprzez odsuwanie w przestrzeni ładunków o tym samym znaku oraz zakaz Pauliego. Jeżeli energię układu dwóch elektronów w stanie singletowym oznaczymy przez E_S , a energię stanu trypletowego przez E_T , wtedy całka wymiany w hamiltonianie $H^{spin} = -2J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ dana jest

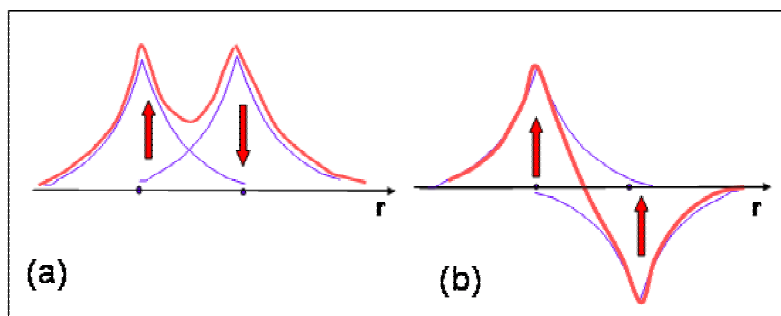
$$J = \frac{E_S - E_T}{2}. \quad (1)$$

Gdy $E_S > E_T$ całka J jest dodatnia, tzn. sprzężenie jest ferromagnetyczne i spin wypadkowy $S = 1$; gdy $E_S < E_T$, całka J jest ujemna, sprzężenie jest antyferromagnetyczne, spin wypadkowy $S = 0$. W układzie wieloelektronowym trzeba uwzględnić wzajemne oddziaływania każdej pary spinów zgodnie z hamiltonianem

$$H = -2 \sum J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (2)$$

tak więc wyliczenie efektywnej całki wymiany jest sprawą skomplikowaną. W atomie elektrony obsadzają orbitale w taki sposób, że stan podstawowy przyjmuje maksymalną wartość całkowitego spinu S , jaka dozwolona jest przez zasadę Pauliego (reguła Hunda), czyli całka wymiany jest dodatnia.

W układzie dwu- lub wieloatomowym elektrony obsadzają orbitale molekularne, odpowiadające sumie (orbital wiążący) i różnicy (orbital antywiązący) orbitali atomowych. Wypadkowa funkcja falowa składa się z części przestrzennej i spinowej. Ponieważ elektrony są fermionami funkcja ta powinna być antysymetryczna, tzn. zmieniać znak przy przestawieniu elektronów. Rysunek 6 przedstawia orbitale cząsteczki dwuatomowej, np. cząsteczki H_2 . Gdy funkcja falowa (w przestrzeni rzeczywistej) jest symetryczna, elektrony mają spiny antyrównoległe (orbital wiążący), natomiast w przypadku antysymetrycznego orbitalu antywiązącego, spiny są równoległe. Elektrony oddziałują dzięki przestrzennemu przekrywaniu się orbitali. Jest to oddziaływanie bezpośrednie, dlatego taki typ sprzężenia nazywa się bezpośrednim (prostym) oddziaływaniem wymiennym (*direct exchange*). Mechanizm wymienny jest krótkozasięgowy i gwałtownie słabnie przy wzroście odległości r między oddziałującymi spinami. Wg [31] jest to zależność r^{-10} .



Rys.6 Orbital wiążący (a) i antywiązący (b) cząsteczki dwuatomowej, np. H_2 .

Ogólnie można rozważyć następujące sytuacje:

a) Orbitale przekrywają się, lecz całka przekrywania σ jest zerowa ($\sigma = 0$) z powodu odpowiednich znaków funkcji falowych (Rys.7). Zgodnie z regułą Hunda spiny elektronów ustawią się równoległe, a różnica energii stanu trypletowego i singletowego wyniesie $2K$, gdzie K oznacza całkę wymiany potencjalnej (*potential exchange integral*)

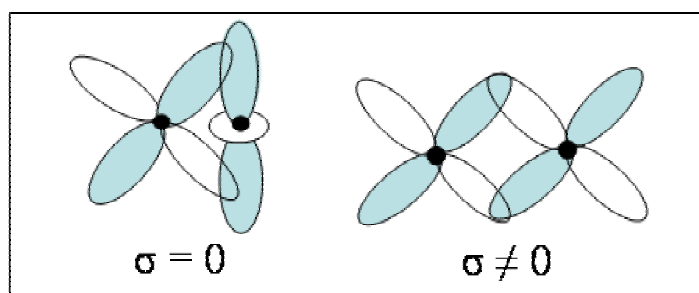
b) Orbitale przekrywają się i całka przekrywania σ jest niezerowa ($\sigma \neq 0$); w porównaniu do poprzedniego przypadku pojawia się tendencja do tworzenia wiązania o antyrównoległym ustawieniu spinów, a energia układu dana jest teraz

$$2J = E_S - E_T = 2K - 4\sigma t, \quad (3)$$

gdzie t jest tzw. całką przeskoku (hoppingu), a człon $4\sigma t$ jest odpowiedzialny za wymianę kinetyczną (*kinetic exchange*). Przy odpowiednio dużym przekrywaniu orbitali, człon wymiany kinetycznej jest silniejszy od wymiany potencjalnej, rezultatem czego stabilizuje się stan singletowy.

c) Orbitale silnie się przekrywają i całka przekrywania σ jest duża; tworzy się silny orbital wiążący, a związane z tym obniżenie energii przewyższa energię odpychania coulombowskiego. Stabilizuje się stan singletowy wiązania chemicznego.

Przestrzennie symetryczny orbital wiążący ma zwykle najniższą energię, dlatego też najbardziej prawdopodobny jest stan singletowy z antyrównoległym ustawieniem spinów.



Rys.7 Przykład orbitali d z zerową i niezerową całką przekrywania σ . Funkcja falowa jest dodatnia w obszarach zaciemnionych, a ujemna w białych.

3.2 Oddziaływanie RKKY

W rzeczywistych układach bezpośrednia wymiana nie jest najważniejszym mechanizmem, a nawet często nie może być realizowana z powodu zbyt dużej odległości r między jonami magnetycznymi i niewystarczającego przekrywania się orbitali magnetycznych. Dzieje się tak w przypadku metali ziem rzadkich, u których elektrony z powłoki 4f są silnie zlokalizowane w pobliżu jądra. W przypadku metali przejściowych, t.j. Fe, Co, Ni, rozciągłość orbitali 3d jest większa, jednak, tak jak i dla metali 4f, momenty magnetyczne oddziałują za pośrednictwem elektronów przewodnictwa. Jest to wymiana pośrednia (*indirect exchange*). Moment magnetyczny zlokalizowany na atomie (jonie) polaryzuje spiny elektronów przewodnictwa, które z kolei oddziałują z momentem sąsiedniego atomu. Jest tzw. mechanizm RKKY autorstwa Rudermana, Kittela, Kasuyi i Yosidy. Oddziaływanie to jest długozasięgowe, zależy od gęstości stanów dla elektronów przewodnictwa, a całka wymiany w sposób oscylacyjny zmienia się z odległością r . Dla

układu trójwymiarowego $J_{RKKY} \propto \frac{\cos(2k_F r)}{r^3}$. Oddziaływanie RKKY prowadzi do uporządkowania dalekiego zasięgu z wielką różnorodnością struktur magnetycznych (ferro- i antyferromagnetyczne, spiralne, współmierne i niewspółmierne, itd), obserwowanych głównie dla metali i związków ziem rzadkich.

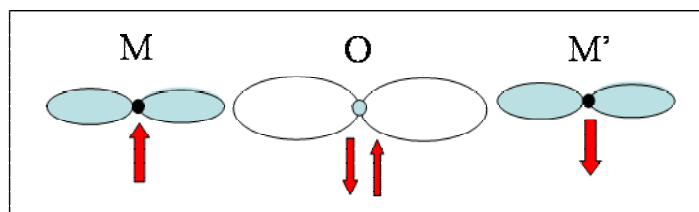
2.3 Oddziaływania nadwymienne

Inny typ wymiany pośredniej jest realizowany w magnetycznych związkach niemetalicznych zawierających np. tlen lub fluor. Oddziaływanie pomiędzy odległymi od siebie jonami magnetycznymi M i M' odbywa się za pośrednictwem stanów wzbudzonych orbitali p jonu niemagnetycznego (ligand L), np. O, znajdującego się pośrodku. Jest to tzw. oddziaływanie nadwymienne (*superexchange*), które odpowiedzialne jest za właściwości większości związków magnetycznych, a zwłaszcza tlenków metali przejściowych. Charakterystyczne jest, że te same elektrony 3d decydują tu zarówno o właściwościach elektronowych, jak i magnetycznych, w przeciwieństwie do tlenków ziem rzadkich, gdzie za magnetyzm odpowiedzialne są elektrony 4f, a elektrony 5d/6s przenoszą magnetyzm i określają właściwości transportowe.

Mechanizm nadwymiany składa się z dwóch przyczynków: (nad)wymiany potencjalnej, związanej z odpychaniem się elektronów, która może prowadzić do ferromagnetyzmu (część słabsza), oraz (nad)wymiany kinetycznej, preferującej sprzężenie antyferromagnetyczne. Wymiana potencjalna stabilizuje ferromagnetyczny stan podstawowy poprzez orbitale ortogonalne, natomiast antyferromagnetyzm jest wynikiem przekrywania się do połowy wypełnionych orbitali jonów metalu z orbitalami ligandu. W modelu Hubbarda opis nadwymiany poprzez orbitale ligandu zawiera element macierzowy t przeskoku elektronu oraz energię U odpychania coulombowskiego między ładunkami. Stan układu, gdy $U \ll t$, jest stanem metalicznym, natomiast dla dużej odległości metal – ligand, stan podstawowy jest nieprzewodzący (izolator Motta-Hubbarda) z elektronami zlokalizowanymi na swoich jonach. Spiny tych sąsiadujących ze sobą elektronów mogą być skierowane zgodnie lub przeciwnie. Energia układu może być obniżona (zasada nieoznaczoności Heisenberga) poprzez wirtualny przeskoczek elektronu (delokalizację), który, w myśl zasady Pauliego, jest możliwy tylko dla konfiguracji antyrównoległej. Ten wirtualny hopping (wymiana kinetyczna) obniża energię o $\Delta E = \frac{2t^2}{U}$ i tym samym prowadzi do antyferromagnetycznego sprzężenia spinów, gdzie całka wymiany $J = \Delta E$.

Wartość całki wymiany jest zależna od konfiguracji elektronowej jonów magnetycznych oraz od kąta M-O-M' tworzonego przez wiązania, ponieważ decyduje on o całości przekrywania się orbitali. W rzeczywistych związkach elektrony obsadzają orbitale o różnej orientacji i różnym przekrywaniu, zarówno wzajemnym jak i przekrywaniu z orbitalami p-elektronowymi ligandów. Uwarunkowania te mają zasadniczy wpływ na oddziaływanie wymienne, dlatego też przewidzenie znaku lub/i wartości całki wymiany nie jest sprawą łatwą. Goodenough-Kanamori i Anderson podali reguły, według których można oszacować typ oddziaływania. Oto trzy najważniejsze:

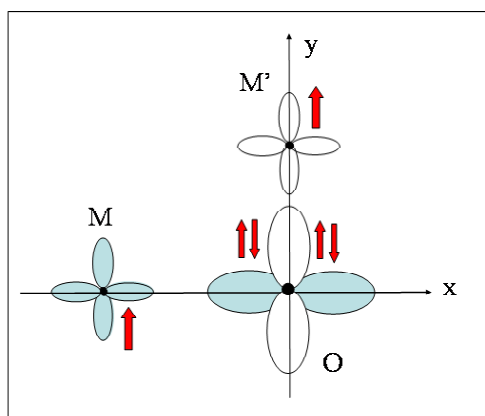
a) Gdy kąt M – O – M' utworzony przez orbitale d jonów metalu przejściowego i orbitale p tlenu wynosi 180° (Rys.8), wówczas oddziaływanie wymienne jest silne, antyferromagnetyczne. Reguła dotyczy sytuacji, gdy orbital każdego z atomów posiada po jednym elektronie.



Rys.8 Antyferromagnetyczne sprzężenie przy oddziaływaniu nadwymiernym pod kątem 180° .

b) Gdy kąt $M - O - M'$ wynosi 90° (Rys.9) wtedy oddziaływanie między momentami jonów M i M' jest słabe, ferromagnetyczne. Reguła dotyczy sytuacji, gdy orbital każdego z atomów posiada po jednym elektronie.

c) Gdy wymiana między jonami M i M' odbywa się poprzez przekrywanie się orbitalu jonu M (z jednym elektronem) i pustego orbitalu M' o innej symetrii, wtedy oddziaływanie jest słabe, ferromagnetyczne. Wymiana ta może zachodzić również poprzez atom ligandu.



Rys.9 Ferromagnetyczne sprzężenie przy oddziaływaniu nadwymiernym pod kątem 90° .

2.4 Wymiana podwójna i anizotropowa

W pewnych tlenkach, w których metal występuje na dwóch stopniach utlenienia, np. Fe^{2+} i Fe^{3+} w magnetycie, lub Mn^{3+} i Mn^{4+} w domieszkowanym perowskicie $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, występuje oddziaływanie ferromagnetyczne realizowane poprzez przeskok elektronu na pusty orbital sąsiedniego metalu. Przeskok odbywa się z zachowaniem kierunku spinu. Mechanizm ten nosi nazwę podwójnej wymiany (*double exchange*) i jest nieodłącznie związany z pojawieniem się przewodnictwa.

Energia omówionego powyżej oddziaływania wymiennego nie zależała od kierunku ustawienia spinów w sieci krystalicznej. W układach z symetrią jednoosiową, gdy na linii łączącej jony magnetyczne brak jest centrum inwersji, oddziaływanie spinowo-orbitalne któregoś z jonów magnetycznych może być przyczyną pojawienia się anizotropowego oddziaływania wymiennego, zwanego też oddziaływaniem Działoszyńskiego-Moriyi (D-M). Oddziaływanie to, określone jest przez wektor \mathbf{D} (zwykle $|\mathbf{D}| \ll |\mathbf{J}|$) równoległy do osi symetrii. Sprzężenie D-M stara się ustawić spiny prostopadle do siebie i do wektora \mathbf{D} , skutkiem czego w antyferromagnetyku pojawia się słaby moment ferromagnetyczny (*weak ferromagnetism*), tak jak np. w hematycie $\alpha-Fe_2O_3$ lub w $FeBO_3$.

2.5 Sprzężenia magnetyczne wewnątrz- i międzymolekularne

Wymienione powyżej mechanizmy oddziaływania magnetycznego są istotne nie tylko wtedy, gdy nośnikami momentów magnetycznych są spiny elektronów rezydujących na atomach lub jonach pierwiastków 3d lub 4f, ale także wtedy, gdy nośnikiem momentu jest molekula organiczna (rodnik) lub kompleks organometaliczny. Molekuły i kompleksy są obiektami większymi, a rozkład gęstości spinowej pochodzącej od niesparowanego elektronu może nie pokrywać się z rozkładem ładunku na molekułę [32].

Struktura elektronowa rodnika reprezentowana jest przez najwyższy podwójnie obsadzony orbital molekularny HOMO (*highest occupied molecular orbital*) zajęty przez dwa elektrony (ze spinem w górę i spinem w dół) oraz przez jeden niesparowany elektron (ten o najwyższej energii), zajmujący orbital SOMO (*singly occupied molecular orbital*). Orbital SOMO jest typu π i jest orbitalem magnetycznym rodnika. Jeżeli molekule czy kompleksy, z których zbudowany jest magnetyk, posiadają po dwa lub więcej centrów magnetycznych (dimery, trymery), wtedy o wypadkowym spinie cząsteczki decyduje symetria orbitali i mechanizm sprzężenia wewnątrz-molekularnego, natomiast własności magnetyczne całego materiału określone są przez oddziaływania między-molekularne, przeważnie słabsze i innego typu. W tym miejscu należy zaznaczyć, że temperatura Curie ferromagnetyka jest wyższa, gdy oddziaływania magnetyczne (wymienne lub innego typu) rozciągają się w trzech wymiarach. Dla związków molekularnych warunek ten raczej nie jest spełniony, ponieważ projektowanie struktur na bazie anizotropowego kompleksu prowadzi z reguły do układów niskowymiarowych. Dużą grupą związków typowo trójwymiarowych, dla której osiągnięto temperatury Curie rzędu temperatury pokojowej jest rodzina analogów błękitu pruskiego, oparta na oktaedrycznym kompleksie heksacyjanku metalu przejściowego.

Podstawowym mechanizmem dodatniego sprzężenia spinów w molekułę jest omówiona powyżej wymiana potencjalna spinów elektronów na orbitalach ortogonalnych ($\sigma = 0$). Sprzężenie to jest tym silniejsze im mniejsza jest odległość między orbitalami. Różnica energii między stanem singletowym a trypletowym dana jest [8,9]

$$2J = E_S - E_T = [2K - 4\sigma t - 2\sigma^2 F]/(1 - \sigma^4), \quad (4)$$

gdzie F jest funkcją odpychania coulombowskiego. Uwzględnienie tylko członu zawierającego σ w pierwszej potędze daje $2J = E_S - E_T = 2K - 4\sigma t$, zgodnie z (3). Dla sprzężenia dwóch elektronów z różnych powłok Kahn [8] podał uproszczone wyrażenie na całkę przeskoku t , w wyniku czego półempiryczny wzór na wartość całki wymiany dany jest

$$2J \approx 2K - 2\sigma(\Delta^2 - \delta^2)^{1/2}, \quad (5)$$

gdzie δ jest początkową różnicą energii orbitali, a Δ różnicą energii otrzymanych z nich orbitali molekularnych. Mechanizm wymiany potencjalnej jest odpowiedzialny za ferromagnetyzm warstwowych związków typu $A_2[Cr^{II}Cl_4]$ [33] lub trójwymiarowych analogów błękitu pruskiego [21,22,34]. Analiza oddziaływania wymaga tu jedynie znajomości struktury elektronowej jonów metali wchodzących w skład związku oraz symetrii orbitali.

Ferromagnetyczne sprzężenie może wystąpić także między elektronami znajdującymi się dalej od siebie. Wyliczenie energii oddziaływania wymaga wtedy modelu opartego na pełnej funkcji falowej układu. Taka funkcja oprócz stanu podstawowego powinna zawierać jeden lub więcej stanów wzbudzonych uwzględnionych poprzez tzw. oddziaływanie konfiguracyjne CI (*configurational interaction*) pomiędzy spinami.

Mechanizm CI wyjaśnia magnetyczne sprzężenie wewnątrz-molekularne, jak i między-molekularne. Przykładem oddziaływania konfiguracyjnego jest efekt polaryzacji spinowej, istotny zwłaszcza dla orbitali molekularnych bliskich energetycznie orbitalowi magnetycznemu. Badaczem, który pierwszy zwrócił uwagę na możliwość istnienia sprzężenia opartego na zmiennej przestrzennie polaryzacji spinowej dla kryształów rodników aromatycznych był McConnell. W pracy z roku 1963 [2] podał on wzór na całkę wymiany

$$J = -\sum J_{ij}^{AB} \rho_i^A \rho_j^B, \quad (6)$$

gdzie J_{ij}^{AB} oznacza oddziaływanie wymiany między atomami i oraz j molekuł A i B, a ρ_i^A i ρ_j^B są odpowiednimi gęstościami spinowymi. Od tego czasu rozpoczęto poszukiwania stabilnych rodników do syntezy materiałów magnetycznych. Perspektywiczne okazały się też molekuly posiadające dwa lub więcej niesparowanych elektronów (*biradicals*, *polyradicals*) [35]. Polaryzacja spinowa jest też odpowiedzialna za równoległe ustawienie spinów w dłuższych łańcuchach molekularnych, a nawet polimerach [36].

Oddziaływanie konfiguracyjne CI jest w stanie wyjaśnić także oddziaływanie pomiędzy molekułami, a zwłaszcza sprzężenie, jakie pojawia się w związkach z przekazem ładunku (*charge transfer* - CT). Hipoteza McConnella, rozwinięta dalej przez Breslowa [8] przewiduje, że oddziaływanie CI wzdłuż łańcucha CT, składającego się naprzemiennie z donorów i akceptorów „ $D^{\bullet+} A^{\bullet-} D^{\bullet+} A^{\bullet-}$...”, może stabilizować sprzężenie magnetyczne. Wzbudzenie CT sprzęgające stan podstawowy i stany wzbudzone układu zależy od odległości donora i akceptora, ich wzajemnej orientacji oraz bliskości poziomów energetycznych. Może ono prowadzić zarówno do sprzężenia ferro- jak i antyferromagnetycznego. Sprzężenie jest ferromagnetyczne, gdy albo donor albo akceptor ma zdegenerowane orbitale, które nie są zapełnione do połowy. Obliczenia oddziaływań konfiguracyjnych wymagają skomplikowanego aparatu teoretycznego, a uzyskiwany wynik wg [37] zależy od stopnia uwzględnienia możliwych stanów wzbudzonych.

Quasi –jednowymiarowe związki na bazie porfiryny manganu, które badane są w niniejszej pracy, są solami z przekazem ładunku CT. Donorem jest tu kompleks porfirynowy z jonem metalu 3d (tutaj Mn), akceptorem molekula organiczna [TCNE]. Mechanizm oddziaływania antyferromagnetycznego spinu jonu Mn^{III} ($S = 2$) ze spinem $s = 1/2$ zdelokalizowanym na molekule $TCNE^-$ oparty jest właśnie na sprzężeniu CI.

2.6 Oddziaływanie dipolowe

Oprócz wymienionych powyżej oddziaływań pochodzenia kwantowo-mechanicznego, na wzajemne korelacje między spinami ma wpływ klasyczne oddziaływanie dipolowe związane z polem wytwarzanym przez poszczególne momenty magnetyczne. Energia oddziaływania dwóch dipoli magnetycznych μ_i i μ_j odległych od siebie o r_{ij} dana jest

$$E_{ij} = \frac{\mu_i \cdot \mu_j - 3(\mu_i \cdot r_{ij})(\mu_j \cdot r_{ij})}{|r_{ij}|^3} \quad (7)$$

co dla momentów równoległych daje

$$E_{dip} = -\frac{\mu_i \cdot \mu_j [3 \cos^2 \theta - 1]}{r_{ij}^3}, \quad (8)$$

gdzie θ jest kątem między kierunkiem momentów a wektorem je łączącym. Oddziaływanie dipolowe jest silnie anizotropowe, wynik sumowania energii w układzie par dipoli jest zależny od warunków brzegowych, a więc od kształtu obiektu. Struktura domenowa magnetyków jest rezultatem oddziaływań dipolowych. Dla dwóch spinów \mathcal{S}_1 i \mathcal{S}_2

$$E_{dip} = \frac{g_1 g_2 \mu_B^2}{r^3} [\mathcal{S}_1 \mathcal{S}_2 - 3(\mathcal{S}_1 \cdot \mathbf{r})(\mathcal{S}_2 \cdot \mathbf{r}) / r^2], \quad (9)$$

gdzie g_1 i g_2 są czynnikami Landego poszczególnych spinów, a μ_B magnetonem Bohra. Wartość E_{dip} jest przeciętnie 3 rzędy wielkości mniejsza od energii oddziaływań wymiennych, tak więc uporządkowanie magnetyczne na bazie oddziaływania dipolowego może wystąpić tylko w temperaturze rzędu $T_c \approx \rho \mu^2 / k_B \approx 1$ K, gdzie ρ jest gęstością namagnesowania. Jeśli natomiast układ składa się z zespołów, skorelowanych dzięki oddziaływaniu wymiennemu, momentów (np. niskowymiarowych klastrów), wtedy długozasięgowe (r^{-3}) siły dipolowe mogą wywołać uporządkowanie w temperaturach wyższych $T_c' \approx \rho'(N\mu)^2 / k_B$.

Rola oddziaływań dipolowych w stabilizacji uporządkowania dalekiego zasięgu w materiałach niskowymiarowych była dyskutowana m.in. przez Drillona i Panissod [38]. Przedmiotem analizy i porównania z zachowaniem rzeczywistych układów były zwłaszcza niskowymiarowe magnetyki molekularne [39,40,41]. Stwierdzono, że temperatura krytyczna T_c warstwowych związków hybrydowych określona jest głównie przez całą wymiany wewnątrz warstwy i rozbieżność długości korelacji ξ podczas obniżania temperatury. Odległość między warstwami i pole dipolowe nie miały większego wpływu na wartość T_c , chociaż to ostatnie decydowało o magnetycznie trójwymiarowym charakterze układu już kilka stopni powyżej przejścia. Podobny model, uwzględniający oddziaływania dipolowe skorelowanych bloków spinowych [41], zastosowany do związków na bazie porfiryny manganu o dużych odległościach międzyłańcuchowych, wyjaśnił uporządkowanie dalekiego zasięgu w tych quasi-jednowymiarowych układach. Całka wymiany wewnątrz łańcucha oraz zależna od anizotropii rozbieżność $\xi(T)$ decydują o wartości temperatury krytycznej. Zgodnie z tym, co powiedziano wyżej, oddziaływanie spinów wzdłuż łańcucha (J_{intra}), a więc w jednym wymiarze, nie jest wystarczające dla objętościowego uporządkowania dalekiego zasięgu w $T > 0$. Niezbędne sprzężenie między łańcuchami (J_{inter}) zapewnione jest właśnie przez oddziaływanie dipolowe. W odróżnieniu od mechanizmów wymiennych, sprzężenie dipolowe nie wymaga przekrywania się orbitali elektronowych.

3. Magnetyki niskowymiarowe oraz układy z konkurencją oddziaływań

3.1 Model Landaua dla ferromagnetyka

Przejście fazowe ferromagnetyk–paramagnetyk (FM–P) opisuje fenomenologiczna teoria Landaua. Jest to teoria średniego pola, ponieważ zakłada, że spiny znajdują się w polu wymiennym pochodzącym od wszystkich sąsiadów, a namagnesowanie M jest proporcjonalne do tego pola. Energia swobodna F ferromagnetyka o namagnesowaniu M w pobliżu przejścia FM – P może być rozwinięta w szereg potęgowy względem M . Energia układu dla namagnesowania skierowanego w górę i w dół jest taka sama, dlatego w rozwinięciu $F(M)$ wystąpią tylko potęgi parzyste

$$F(M) = F_0 + a(T)M^2 + bM^4. \quad (10)$$

F_0 i b są stałymi, $b > 0$, $a(T) = a_0(T - T_C)$, a zmienia znak w temperaturze T_C przejścia. Dla minimum energii swobodnej wynikającego z warunku $\partial F / \partial M = 0$ mamy

$$2M[a(T - T_C) + 2bM^2] = 0. \quad (11)$$

Równanie to spełnione jest, gdy

$$M = 0 \text{ (dla } T \geq T_C \text{)} \text{ lub } M = \pm \left[\frac{a_0(T_C - T)}{2b} \right]^{\frac{1}{2}} \text{ (dla } T < T_C \text{)}. \quad (12)$$

Wykładnik $\frac{1}{2}$ w ostatnim wyrażeniu jest *wykładnikiem krytycznym* β określającym zmianę M przy zbliżaniu się do T_C . Teoria średniego pola zaniedbuje fluktuacje parametru porządku, jakie występują w bezpośrednim sąsiedztwie T_C (gdy $T \rightarrow T_C$ długość korelacji $\xi \rightarrow \infty$), dlatego też nie sprawdza się przy opisie magnetyków niskowymiarowych. Teorię tę stosuje się do układów o stosunkowo dużych wymiarach przestrzennych lub zawierających oddziaływania o nieskończonym zasięgu.

4.2 Modelowe oddziaływania i wymiarowość układu

Własności magnetyków opisywane są najczęściej na gruncie modelu zakładającego, że oddziaływania magnetyczne pomiędzy najbliższymi sąsiadami są całkowicie izotropowe. Jest to model Heisenberga, dla którego hamiltonian ma postać

$$H = -2J \sum_{i \neq j} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z), \quad (13)$$

gdzie stała J jest całką wymiany, a sumowanie obejmuje wszystkich najbliższych sąsiadów. Dla sprzężenia ferromagnetycznego $J > 0$, dla antyferromagnetycznego $J < 0$. Liczba niezerowych składowych spinu określa tzw. wymiar D parametru porządku. Konkretnie modele opisują trzy typy oddziaływań:

- $D = 1$, model Isinga, $\mathbf{S} = S^z$
- $D = 2$, model XY, $\mathbf{S} = (S^x, S^y)$
- $D = 3$, model Heisenberga, $\mathbf{S} = (S^x, S^y, S^z)$.

Parametr porządku jest miarą stopnia uporządkowania w układzie poniżej punktu krytycznego. Parametrem takim jest spontaniczna magnetyzacja M , która w modelu Isinga jest wielkością skalarną.

Układy opisane przez wszystkie trzy modele zostały rozwiązane dla sieci jednowymiarowej ($d = 1$). Stwierdzono, że poza przypadkiem, gdy $T = 0$, układy takie nigdy nie porządkują się [42]. Przyczyną obserwowanych eksperymentalnie przejść dla związków łańcuchowych w niskich temperaturach jest obecność słabego oddziaływania pomiędzy łańcuchami.

Dla sieci dwuwymiarowej ($d = 2$) został rozwiązany model Isinga: Onsager [43] pokazał, że tylko w ramach tego modelu uzyskuje się uporządkowanie dalekiego zasięgu w $T \neq 0$. Modele XY i Heisenberga prowadzą do przejścia jedynie w $T = 0$. Zgodnie z twierdzeniem Mermin-Wagnera [44] liczba fal spinowych w jedno- i dwuwymiarowej sieci spinów sprzężonych w sposób izotropowy w $T \neq 0$ jest rozbieżna, dlatego spontaniczny ferromagnetyzm nie jest możliwy. Dla sieci dwuwymiarowej z oddziaływaniem XY postulowana jest natomiast osobliwość podatności magnetycznej w $T \neq 0$ związana ze spontanicznym powstaniem stanu wortexowego. Ta hipotetyczna osobliwość, zwana przejściem Kosterlitz-Thoulessa-Berezinskiego [45] może pojawić się w temperaturze $T_{KT} = \pi J / 2k_B$ i nie prowadzi do magnetyzacji spontanicznej. Dla niektórych ultra-cienkich warstw magnetycznych obserwuje się jednak czasem zachowanie ferromagnetyczne, spowodowane silną anizotropią, która tłumy fluktuacje i sprzyja stabilizowaniu się uporządkowania dalekiego zasięgu.

Dla sieci trójwymiarowej ($d = 3$) uporządkowanie dalekiego zasięgu w $T \neq 0$ występuje niezależnie od wymiaru parametru porządku [46]. Poniżej temperatury krytycznej T_c , w zależności od znaku sprzężenia, wielkości momentów oraz anizotropii magnetokrystalicznej układ taki jest ferro-, antyferro-, ferri-, lub metamagnetykiem. Uporządkowanie dalekiego zasięgu momentów jest periodyczne, współmierne lub niewspółmierne z siecią krystaliczną, z parametrem porządku danym przez namagnesowanie (pod)sieci magnetycznej. Momenty (spiny) w magnetykach zachowują się w sposób kolektywny.

Podsumowanie warunków niezbędnych dla uporządkowania magnetycznego w $T \neq 0$ podaje Tabela I: w układzie dwuwymiarowym (warstwie) spiny porządkują się tylko dla modelu Isinga; żaden układ, w którym $d \leq 2$ oraz $D \geq 2$ nie rozwija uporządkowania dalekiego zasięgu; w sieci trójwymiarowej uporządkowanie wystąpi niezależnie od typu oddziaływania magnetycznego.

Tabela I Występowanie (+) lub brak (-) uporządkowania dalekiego zasięgu w $T \neq 0$ dla poszczególnych wymiarów sieci d i wymiaru parametru porządku; \otimes -- przejście Kosterlitz-Thoulessa.

Model	Wymiar sieci d		
	$d = 1$	$d = 2$	$d = 3$
Ising $D = 1$	-	+	+
XY $D = 2$	-	\otimes	+
Heisenberg $D = 3$	-	-	+

3.3 Wykładniki krytyczne

Przejście w temperaturze krytycznej T_c ze stanu paramagnetycznego P do fazy ze spontanicznym uporządkowaniem momentów magnetycznych (FM) jest przejściem fazowym II-go rodzaju (ciągłym). Dla takich przejść własności fizyczne układów w pobliżu T_c mogą być opisane przy pomocy funkcji potęgowej. Teorie mikroskopowe przejść fazowych oparte są na *hipotezie skalowania* [47], która zakłada, że energia swobodna i funkcje korelacji są funkcjami jednorodnymi odpowiednich zmiennych. Z hipotezy skalowania wynika związek pomiędzy wykładnikami krytycznymi opisującymi wielkości termodynamiczne w pobliżu przejścia fazowego (β dla namagnesowania $M(T)$, δ dla $M(H)$ gdy $T = T_c$, γ dla podatności magnetycznej $\chi(T)$ dla $T > T_c$, czy α dla ciepła właściwego $C_p(T)$). Obowiązuje tu tzw. hipoteza uniwersalności, wg której, zachowanie krytyczne układu zależy tylko od wymiaru sieci d ($d = 1, 2, 3$) oraz wymiaru parametru porządku D , zdefiniowanego powyżej. Struktura krystaliczna, czy wartość spinu nie mają wpływu na zachowanie krytyczne. Jeśli przez ε oznaczmy „odległość” od punktu krytycznego

$$\varepsilon = |1 - T/T_c|, \quad (14)$$

wtedy wykładnik krytyczny λ funkcji $f(\varepsilon)$ jest potęgą względem ε , w jakiej funkcja ta dąży do zera lub do nieskończoności przy zbliżaniu się do T_c , zgodnie z

$$\lambda = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln f(\varepsilon)}{\ln \varepsilon}. \quad (15)$$

Dla dostatecznie małego ε mamy $f(\varepsilon) \approx \varepsilon^\lambda$. Wykładniki krytyczne ferromagnetyka β , γ i δ definiowane są kolejno:

$$M \propto \varepsilon^\beta, \quad (h = 0); \quad (16)$$

$$\chi \approx \frac{\partial M}{\partial h} \propto \varepsilon^{-\gamma'}, \quad T < T_c, |h| \rightarrow 0; \quad \chi \approx \frac{\partial M}{\partial h} \propto \varepsilon^{-\gamma}, \quad T > T_c, |h| \rightarrow 0; \quad (17)$$

$$M \propto |H|^{1/\delta}, \quad T = T_c. \quad (18)$$

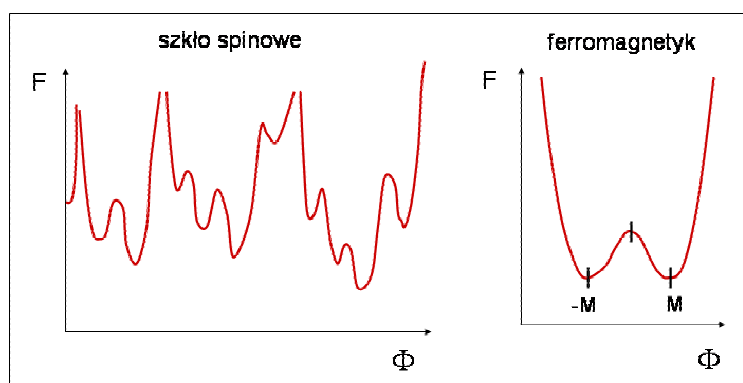
Umownie, wykładnik związany z fazą uporządkowaną oznaczany jest „prim” (tutaj γ'). Tabela II podaje wartości wykładników krytycznych dla modeli wykazujących uporządkowanie magnetyczne. Oprócz β , γ ($\gamma = \gamma'$) i δ podano wykładnik α dla ciepła właściwego ($C \approx |\varepsilon|^{-\alpha}$) oraz wykładnik ν związany z długością korelacji ξ ($\xi \approx |\varepsilon|^{-\nu}$).

Tabela II Wartości wykładników krytycznych dla modeli wykazujących uporządkowanie magnetyczne.

Model	β	γ	δ	α	ν
d = 2 Ising	1/8	1.75	15	0	1
d = 3 Ising	0.312	1.25	5	0.11	0.63
d = 3 XY	~ 0.33	1.33	5	~ -0.01	~ 0.66
d = 3 Heisenberg	~ 0.37	1.4	5	~-0.12	~ 0.72
teoria średniego pola	1/2	1	3	0	1/2

3.4 Szkła spinowe

W przeciwieństwie do klasycznych magnetyków z uporządkowaniem dalekiego zasięgu, szkła spinowe są układami, w których oddziaływania pomiędzy momentami magnetycznymi najbliższych sąsiadów, zarówno dodatnie jak i ujemne, są przypadkowe. Cechą szkła spinowego (*spin glass* - SG) jest nieporządek i konkurencja oddziaływań (frustracja). Konkurencja oddziaływań powoduje, że konkretny spin nie ma swojego uprzywilejowanego kierunku, a układ, jako całość, nie potrafi zminimalizować energii w swojej objętości równocześnie. Frustracja geometryczna występująca w dwuwymiarowej sieci trójkątnej, sieci Kagomé lub sieciach trójwymiarowych z trójkątnymi elementami strukturalnymi, prowadzi do fluktuacji momentów (*spin liquid*) i raczej nie jest wystarczająca do powstania szkła spinowego. Frustracja przypadkowa, związana z nieporządkiem obsadzania położeń w sieci lub tworzenia wiązań prowadzi natomiast do pojawienia się kolektywnego stanu szkła spinowego: poniżej charakterystycznej temperatury T_f zwanej temperaturą zamarzania (*freezing point*) kierunki momentów zostają zablokowane w przypadkowych kierunkach (brak struktury magnetycznej). Stan szkła charakteryzuje się złożonym „krajobrazem” przestrzeni fazowej, posiadającej dużą liczbę płytszych lub głębszych minimów energetycznych. Rys.10 porównuje schematycznie zależność energii swobodnej od współrzędnej przestrzeni fazowej dla szkła spinowego z energią ferromagnetyka Isinga.



Rys.10 Schematyczne porównanie zależności energii swobodnej F od współrzędnej przestrzeni fazowej dla szkła spinowego oraz ferromagnetyka Isinga.

Wynikiem wielu lokalnych stanów metastabilnych są zjawiska nieergodyczne oraz nietypowe i złożone własności relaksacyjne szkieł spinowych. Faza SG [48,49] występuje w bardzo rozcieńczonych stopach metalu magnetycznego w niemagnetycznej matrycy, gdzie koncentracja momentów magnetycznych jest zbyt niska dla pojawienia się długozasięgowych oddziaływań, jest natomiast możliwe oddziaływanie krótkozasięgowe poprzez elektrony przewodnictwa. W związkach nieprzewodzących szkło spinowe pojawia się, gdy miejsca w sieci krystalicznej zajęte są w sposób przypadkowy przez jony magnetyczne i niemagnetyczne, z równowagą między oddziaływaniami ferro- i antyferromagnetycznymi. Jeżeli jest nadwyżka oddziaływań np. dodatnich, wtedy faza ferromagnetyczna współistnieje z fazą szklistą i pewien kierunek momentów zostaje wyróżniony, podczas gdy pozostałe składowe cechuje nieporządek.

Ewidencja doświadczalna szkieł spinowych obejmuje m.in. następujące fakty:

- w temperaturze zeszklenia podatność dynamiczna wykazuje anomalię o charakterystycznym kształcie (*cusp*), przy czym T_f zależy od częstości pola zmiennego i rośnie z logarytmem f ; graniczna wartość T_f dla $f = 0$ jest temperaturą T_g przejścia szklistego (*glass transition*)
- występuje histereza namagnesowania w kształcie litery „S” i niewielka remanencja, która maleje z czasem;
- wartość namagnesowania jest zależna od historii próbki: namagnesowanie próbki chłodzonej bez pola M_{ZFC} (*Zero Field Cooling*) jest wiele mniejsze od namagnesowania próbki chłodzonej w polu M_{FC} (*Field Cooling*); przy procedurze FC układ osiąga stan równowagi, podczas gdy zmiana pola czy temperatury dla M_{ZFC} powoduje powolną relaksację z lokalnego minimum.

Właśnie złożone własności relaksacyjne, obejmujące szeroki przedział czasów charakterystycznych oraz efekty nieodwracalne są głównymi cechami szkieł spinowych.

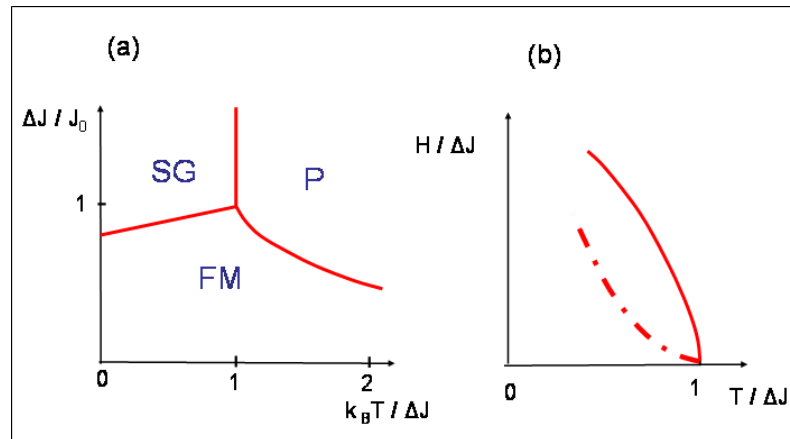
W literaturze znane są dwa zasadnicze podejścia do opisu własności SG. Model średniego pola autorstwa Sherringtona-Kirkpatricka (S-K) rozważa nieskończony, hierarchiczny układ spinów z oddziaływaniem Isinga [50]. Rozkład oddziaływań wymiennych dany jest w modelu przez wartość średnią J_0 całki wymiany i odchylenie od średniej, ΔJ . W zależności od wartości ilorazu $J_0/\Delta J$, przy obniżaniu temperatury model S-K przewiduje trzy możliwe przejścia:

- paramagnetyk \rightarrow szkło spinowe,
- paramagnetyk \rightarrow ferromagnetyk,
- podwójne przejście z tzw. „powracającą” fazą SG (*reentrant spin glass* – RSG) według sekwencji: paramagnetyk (PM) \rightarrow ferromagnetyk \rightarrow (FM) \rightarrow RSG.

Analiza modelu S-K w przypadku obecności zewnętrznego pola magnetycznego przeprowadzona przez de Almeida i Thoulessa [52] wykazała, że dla części diagramu fazowego w przestrzeni (H,T) rozwiązania są niestabilne. Linia odgraniczająca obszar niestabilny (niskie wartości T i H) od obszaru stabilnego jest tzw. „linią nieodwracalności” Almeida-Thoulessa (*A-T irreversibility line*) daną przez zależność

$$T_f - T_{AT}(H) \approx H^{2/3}. \quad (19)$$

Tak więc, ze wzrostem pola, przejście PM \rightarrow SG przesuwają się w stronę niższych temperatur, a stan SG nie jest stanem stabilnym i magnesuje się w sposób nieodwracalny, zgodnie z tym co obserwuje się w eksperymencie. Model S-K rozszerzony na oddziaływania nie-isingowskie rozważa szkło typu Heisenberga z lokalną anizotropią jednoosiową daną parametrem D [52]. Znak i wartość D decydują o rozkładzie kierunków spinów w przestrzeni: faza dla $D > 0$ to szkło spinowe z anizotropią podłużną (w granicy $D \rightarrow +\infty$ model Isinga), dla $D < 0$ – anizotropią poprzeczną (w granicy $D \rightarrow -\infty$ model XY) dla D bliskiego zera może wystąpić faza mieszana, a gdy $D = 0$ szkło spinowe jest klasycznym izotropowym szkłem Heisenberga. W obecności pola zewnętrznego przejście do w pełni nieodwracalnej fazy SG (linia A-T) poprzedzone jest fazą mieszaną, z zamrożeniem tylko składowych poprzecznych momentu magnetycznego [53]. Rys.11 przedstawia diagram fazowy w modelu Sherringtona-Kirkpatricka (oddziaływanie typu Isinga) oraz diagram fazowy (H,T) Gabay’a–Toulouse’a dla oddziaływania typu Heisenberga.



Rys.11 (a) Diagram fazowy w polu $H = 0$ w modelu Sherringtona-Kirkpatricka (oddziaływanie typu Isinga); (b) diagram fazowy w polu magnetycznym wg Gabay'a-Toulouse'a dla oddziaływania typu Heisenberga: linia ciągła–zamrażanie składowych poprzecznych momentu, linia przerywana–linia de Almeida-Thoulessa.

Innymi układami z “zamrożonym” nieuporządkowanym stanem magnetycznym są magnetyki z przypadkową anizotropią (*random anisotropy magnets* – RAM), takie jak np. stopy amorficzne metali z dużą anizotropią jednojonową D [54,55,56]. Przypadkowe rozmieszczenie atomów w sieci powoduje chaotyczny rozkład kierunków osi lokalnej anizotropii, a więc i momentów magnetycznych. Własności materiałów RAM są bardzo podobne do własności szkieł spinowych, jednak, dla odróżnienia przyczyny nieporządnego ustawienia momentów, w literaturze nazywane są one “szkło-podobnymi”, “typu szkła spinowego” (*spin-glass like systems*) albo speromagnetykami. Wielkością decydującą o własnościach magnetyka amorficznego jest stosunek parametru lokalnej anizotropii do całki wymiany J_0 [57]. Kiedy anizotropia jest słaba, układ nazywany jest skorelowanym (poprzez oddziaływania) speromagnetykiem (*correlated speromagnet* - CSM); na małej odległości występuje tu uporządkowanie momentów. Po przyłożeniu pola CSM staje się ferromagnetykiem z wędrującą osią momentów (*ferromagnet with wandering axis* – FWA). Z obniżaniem temperatury parametr anizotropii D może wzrastać i wtedy, podobnie jak dla szkieł, może wystąpić przejście typu “reentrant” [56,57] z bardziej uporządkowanej fazy skorelowanego speromagnetyka CSM do zwykłego speromagnetyka.

Speromagnetyczne uporządkowanie typu SG występuje często w magnetykach molekularnych otrzymywanych w drodze kilkustopowej syntezy z roztworu. Cząsteczki rozpuszczalnika, chaotycznie rozmieszczone w pozycjach międzywęzłowych, są źródłem przypadkowej anizotropii, współdecydującej (obok oddziaływań) o wzajemnym ustawieniu spinów.

4.5 Superparamagnetyki

Podobnie jak w szkiełach spinowych, konkurencja oddziaływań magnetycznych może wystąpić w układzie nanocząstek superparamagnetycznych. Cząstki magnetyczne o średnicy mniejszej od wartości krytycznej $d_s \approx 2J^{1/2}/M_s$ (J – całka wymiany, M_s – moment magnetyczny na jednostkę objętości) są jednodomenowe, ponieważ tworzenie domen staje się niekorzystne energetycznie. Typowa wartość d_s to 10-100 nm. W odpowiednio wysokiej temperaturze układ cząstek o średnicy $d < d_s$ zachowuje się jak paramagnetyk (superparamagnetyk) z ogromnym momentem magnetycznym równym 10^3 lub więcej magnetonów Bohra. i zerową koercją [59]. Jeśli V jest objętością cząstki, a K

współczynnikiem anizotropii, wtedy bariera energetyczna ΔE na zmianę kierunku momentu magnetycznego równa jest

$$\Delta E = KV . \quad (20)$$

Anizotropia kształtu (w przypadku cząstek owalnych) dopuszcza tylko dwa kierunki: w górę i w dół. W wysokich temperaturach (lub dla odpowiednio niskiego ilorazu H/T) momenty fluktuują, skutkiem czego podatność magnetyczna spełnia prawo Curie, a więc układ zachowuje się jak (super)paramagnetyk. W pomiarach magnetycznych dla superparamagnetyków obserwuje się:

- odwracalny przebieg magnesowania - brak histerezy
- jednakowy kształt krzywych namagnesowania w różnych temperaturach, rysowanych w funkcji H/T .

W związku z dużymi momentami magnetycznymi jednodomenowych cząstek superparamagnetycznych, może dojść do głośnego oddziaływanie dipolowe. W układzie odległych od siebie cząstek oddziaływanie dipol-dipol jest słabe i może powodować jedynie wzrost bariery ΔE na reorientację momentu. W przypadku odpowiednio silnych oddziaływań (duża koncentracja cząstek lub odpowiednia matryca) przy obniżaniu temperatury może pojawić się stan kolektywny. W zbiorze chaotycznie rozmieszczonych cząstek oddziaływania dipolowe cechuje frustracja i nieporządek, skutkiem czego najbardziej prawdopodobnym stanem dipolowo sprzężonych cząstek superparamagnetycznych jest stan typu szkła spinowego.

Własności dynamiczne szkieł spinowych i układów superparamagnetycznych przedstawione zostaną w Rozdz.5.

4. Zjawiska relaksacyjne w magnetykach

4.1 Relaksacja magnetyczna w polu stałym

Po zmianie zewnętrznego pola magnetycznego z H na $H + \Delta H$ każdy materiał będzie dążyć do osiągnięcia nowego stanu o najniższej energii. Proces relaksacyjny odbywa się poprzez wymianę energetyczną między spinami i innymi stopniami swobody układu i opisywany jest zwykle przez charakterystyczny czas relaksacji τ , w którym namagnesowanie M osiągnie równowagową wartość M_0

$$\frac{dM}{dt} = \frac{M_0 - M}{\tau}. \quad (21)$$

Relaksacja magnetyczna jest konsekwencją istnienia w układzie stanów metastabilnych oddzielonych barierami energetycznym. Są to bariery związane głównie z anizotropią magnetyczną oraz z kotwiczeniem domen przez defekty. Zmiana namagnesowania odbywa się poprzez ruch ścian domenowych, rotację momentu oraz powstawanie obszarów w próbce (nukleacja) o przeciwnym zwrocie momentu. Badanie relaksacji dostarcza wiele cennych informacji niezbędnych do pełnego opisu własności i oddziaływań w materiale magnetycznym. Pomiar zależności czasowej namagnesowania czy termoremanencji dostarczają informacji na temat procesów związanych z oddziaływaniem momentów magnetycznych z siecią krystaliczną. Skala czasowa obejmuje zwykle przedział $10^1 \text{ s} - 10^4 \text{ s} \div 10^5 \text{ s}$.

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

$$M(t) = M_0 [1 - \exp(-(t/\tau))] \quad (\text{dla } \Delta H > 0), \quad (22)$$

lub

$$M(t) = M_0 \exp(-(t/\tau)) \quad (\text{przy wyłączeniu pola, pomiar pozostałości magnetycznej}). \quad (22a)$$

Czas relaksacji τ jest czasem, po którym namagnesowanie spadnie (lub wzrośnie) o $1/e$, czyli o ok. 37%. W większości materiałów relaksacja magnetyczna jest procesem złożonym. Powolną relaksację w związkach o skomplikowanej budowie można opisać funkcją Kohlrauscha, czyli funkcją rozciągniętej eksponenty (*stretched exponential*)

$$M(t) = M_0 \exp(-(t/\tau)^{1-n}), \quad 0 < n < 1. \quad (23)$$

Czas τ jest tutaj średnim czasem relaksacji, a wzrost indeksu n w granicach $0 < n < 1$ wskazuje na coraz większą złożoność procesu relaksacyjnego i jego spowalnianie. Zależność (23) jest najbardziej uniwersalną funkcją opisującą nie tylko relaksację magnetyczną, ale i dielektryczną [60] czy strukturalną [61]. Wzorem (23) można opisać również malenie z czasem termoremanencji (TRM) w szklach spinowych. Uniwersalny scenariusz relaksacji w powolnych, silnie oddziałujących układach został podany przez Palmera i in. [62]. Zasadniczym założeniem modelu jest hierarchia stopni swobody dla relaksacji, od procesów szybkich do powolnych. Najszybsze stopnie swobody związane z ruchem pojedynczych obiektów warunkują uwolnienie ruchów wolniejszych większych klastrów. Istotą tego złożonego procesu jest statystyczny rozkład czasów relaksacji. W konsekwencji, zależność od czasu relaksującej wielkości ma postać wzoru (23) z jedną

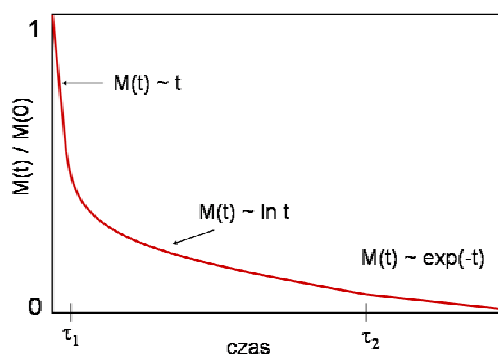
średnią wartością czasu τ i parametrem n , który jest miarą złożoności układu i odstępstwa od relaksacji debayowskiej. Zarówno τ jak i n zmieniają się z temperaturą.

Rozkład czasów relaksacji występuje w wielu układach. Jeśli dany jest on przez funkcję rozkładu $g(\tau)$ wtedy zmiana namagnesowania z czasem ma postać

$$M(t) = M_0 \left(1 - \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{\tau} e^{-t/\tau} d\tau \right). \quad (24)$$

Przyjmując, że w przedziale czasowym $[\tau_1, \tau_2]$ $g(\tau)$ jest równe stałej, a poza tym przedziałem $g(\tau) = 0$, otrzymuje się kolejno przybliżone zależności:

- (i) liniowy spadek namagnesowania dla $t \ll \tau_1$;
- (ii) $M(t) \cong M_0 - S \ln(t)$ dla $\tau_1 < t < \tau_2$, gdzie S jest tzw. lepkością magnetyczną, zależną od temperatury i pola magnetycznego, $S = S(T, H)$;
- (iii) $M(t) \cong M_0 - A \frac{1}{t} e^{-t/\tau_2}$ dla $t \gg \tau_2$, gdzie A jest stałą zależną od τ_1 i τ_2 .



Rys.12 Zmiana czasowej zależności namagnesowania po wyłączeniu pola w przypadku, gdy rozkład czasów relaksacji $g(\tau)$ w przedziale $[\tau_1, \tau_2]$ jest równy stałej, a poza tym przedziałem $g(\tau) = 0$.

Wraz ze zmianą temperatury może zmieniać się zależność funkcyjna $M(t)$; w wysokich temperaturach rośnie prawdopodobieństwo realizacji relaksacji typu Debye'a z jednym czasem charakterystycznym. Przebieg relaksacji zależy od postaci (wymiarowości) badanej próbki. Zgodnie z [62], lepkość magnetyczna S jest większa dla próbki litej niż dla warstwy o grubości mniejszej od $1 \mu\text{m}$.

Najtrudniejszą do opisanego jest relaksacja w szklach spinowych i klastrowych szklach spinowych. Powszechnie używaną jest funkcja (23). Główną cechą szkieł jest duża liczba lokalnych minimów oraz barier energetycznych oddzielających stany metastabilne (Rys.10). Relaksacje w takich układach są powolne, a rozkład czasów relaksacji jest szeroki. Osiągnięcie prawdziwego stanu równowagi w skali czasowej typowego eksperymentu jest praktycznie niemożliwe. Dodatkowo, mierzone zależności $M(t)$ i wyznaczone czasy relaksacji zależne są od czasu t_w (*waiting time*) oczekiwania w $T < T_g$ przed rozpoczęciem pomiaru. Są to tzw. efekty starzenia (*aging effects*). Spektrum czasów relaksacji charakterystycznych dla szkieł spinowych jest bardzo szerokie; oprócz czasowych pomiarów namagnesowania lub remanencji w polu stałym, wskazane jest przeprowadzenie pomiarów w polu o zmiennej częstotliwości, dostarczających informacji o czasach relaksacji poniżej 1 s. Relaksacji magnetycznej w fazie SG poświęcony jest Rozdz. 4.3.3

4.2 Relaksacja w zmiennym polu magnetycznym i podatność dynamiczna χ_{AC}

Techniką pozwalającą badać procesy o czasach relaksacji krótszych niż 1 s, jest metoda indukcyjna pomiaru dynamicznej podatności magnetycznej, zwanej też podatnością różniczkową lub zmiennoprądową

$$\chi_{AC} = dM/dt. \quad (25)$$

Podatność AC (AC – *alternating current*). mierzona jest przy różnych częstościach f ($2\pi f = \omega$) (zwykle w zakresie 1 Hz – 10^4 Hz) i małej amplitudzie (np. 0.1 Oe – 10 Oe) sinusoidalnie zmiennego pola magnetycznego

$$H(t) = H_0 + h \cos(\omega t). \quad (26)$$

Namagnesowanie $M(t)$ w pierwszym przybliżeniu jest liniową funkcją $H(t)$, ponieważ jednak może być opóźnione względem pola otrzymujemy

$$\begin{aligned} M(t) &= M_0 + m \cos(\omega t - \theta) = M_0 + m \cos(\omega t) \cos \theta + m \sin(\omega t) \sin \theta = \\ &= M_0 + \chi' h \cos(\omega t) + \chi'' h \sin(\omega t) = M_0 + \chi_{AC} h e^{i\omega t}, \end{aligned} \quad (27)$$

gdzie θ jest kątem przesunięcia fazowego, a χ_{AC} jest wielkością zespoloną

$$\chi_{AC}(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega). \quad (28)$$

Składowa rzeczywista $\chi'(\omega)$ pozostaje w fazie z polem (*in-phase*), składowa urojona $\chi''(\omega)$ przedstawia odpowiedź próbki przesuniętą w fazie o $\pi/2$ (*out-of-phase*), i odpowiada za straty związane z absorpcją energii przez próbkę.

W pobliżu przejść fazowych lub w przypadku większych amplitud pola zmiennego, namagnesowanie może być nieliniową funkcją pola daną

$$M = M_0 + \chi_1 H + \chi_2 H^2 + \chi_3 H^3 + \dots, \quad (29)$$

gdzie przez χ_1, χ_2, χ_3 oznaczono podatność pierwszego rzędu (liniową), oraz podatności drugiego i trzeciego rzędu. W wyniku niezerowej podatności nieliniowej sinusoidalne pole powoduje niesinusoidalne zmiany namagnesowania i pojawianie się wyższych harmonicznym indukowanego sygnału

$$M = M_0 + \chi_1 h \cos(\omega t) + \chi_2 h^2 \frac{1}{2} (1 + \cos(2\omega t)) + \chi_3 h^3 \frac{1}{4} (3 \cos(\omega t) + \cos(3\omega t)) + \dots \quad (30)$$

Sygnał $2hr$ rejestrowany przy częstości $2f$ jest proporcjonalny do podatności χ_2

$$2hr = h\chi_2, \quad (31)$$

a sygnał rejestrowany przy częstości $3f$ jest proporcjonalny do χ_3

$$3hr = \frac{3}{4} h^2 \chi_3. \quad (32)$$

Podatność drugiego rzędu jest niezerowa tylko w obecności pola zewnętrznego lub magnetyzacji spontanicznej, natomiast χ_3 pojawia się w przejściach fazowych różnego typu i badana jest głównie w przypadku szkieł spinowych. Schemat podatnościomierza AC i zasada pomiaru składowej rzeczywistej, urojonej oraz wyższych składowych harmonicznym podatności został podany w [64].

Model termodynamiczny relaksacji układu magnetycznego w zmiennym polu równoległym do pola stałego H_0 (geometria podłużna) został podany przez Casimira i du Pre [65,66]. W modelu przyjmuje się, że próbka magnetyczna składa się z układu spinów i z sieci krystalicznej. Gdy cały układ jest w równowadze termicznej, temperatura T_s układu spinów i temperatura sieci T_l są równe. W wyniku zmiany pola o ΔH zmienia się temperatura T_s , a następnie ma miejsce wymiana energii między spinami a siecią. Jest to relaksacja spin-sieć, w czasie której układ dąży do nowego stanu równowagi. W procesie tym przepływ ciepła jest proporcjonalny do różnicy temperatur układów

$$dQ/dt = -\alpha(T_s - T_l) = -\alpha \Delta T, \quad (33)$$

a czas relaksacji dany jest

$$\tau = C_H/\alpha, \quad (34)$$

gdzie C_H oznacza ciepło właściwe układu spinów w stałym polu, a α jest współczynnikiem wymiany ciepła międzyspinami a siecią. Analiza zmiany entropii [66] w układzie gdy pole magnetyczne zmienia się w sposób periodyczny z częstością f prowadzi do wzoru na zespoloną podatność

$$\chi(\omega) = \chi_s + \frac{\chi_T - \chi_s}{1 + i\omega\tau}, \quad (35)$$

gdzie χ_T i χ_s są wartościami podatności dla granicy małych i dużych częstości. χ_T jest podatnością izotermiczną mierzona przy najniższych częstościach, dla których układ spinów osiąga równowagę z siecią. Natomiast dla bardzo dużych częstości pola AC, $\omega \gg \tau^{-1}$, układ spinów pozostaje izolowany i mierzona jest podatność adiabaticzna χ_s , zawsze niższa od χ_T . Podatności χ_T i χ_s łączy relacja

$$\chi_s = \frac{C_M}{C_H} \left(\frac{\delta M}{\delta H} \right)_T = \frac{C_M}{C_H} \chi_T, \quad (36)$$

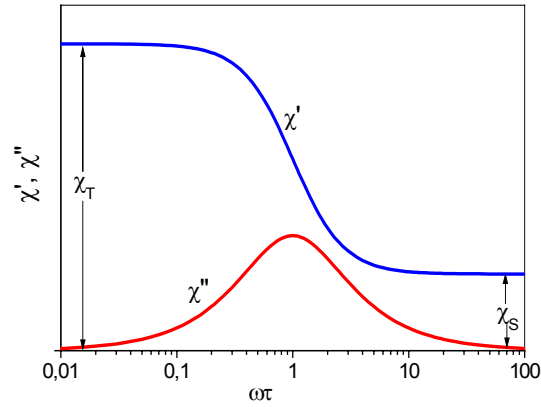
gdzie C_M jest ciepłem właściwym przy stałym namagnesowaniu. Dla paramagnetyka w polu zerowym $C_M = C_H$, dlatego $\chi_T = \chi_s$.

Część rzeczywista i urojona podatności $\chi(\omega) = \chi' - i\chi''$ danej wzorem (35) mają postać

$$\chi'(\omega) = \chi_s + \frac{\chi_T - \chi_s}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (37)$$

$$\chi''(\omega) = (\chi_T - \chi_s) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (38)$$

Jak widać, zależność χ' od częstości (*dyspersja magnetyczna*) jest źródłem niezerowej wartości *składowej absorpcyjnej* χ'' . Rys.13 przedstawia zależności $\chi'(\omega)$ i $\chi''(\omega)$ w przedziale częstości bliskim częstości procesu relaksacyjnego.



Rys.13 Rzeczywista i urojona składowa dynamicznej podatności magnetycznej w obszarze częstotliwości bliskich częstotliwości procesu relaksacyjnego $\omega_r = 1/\tau$ dla $\chi_S = \chi_T/4$; χ_T – podatność izotermiczna, χ_S – podatność adiabatyczna.

Wykres $\chi''(\omega)$ od $\chi'(\omega)$ zwany wykresem Arganda [67] (dla dielektryków – wykres Cole-Cole) przedstawia półokrąg (Rys.14). Podatność mierzona dla najniższych częstotliwości ($\omega \rightarrow 0$) wyznacza χ_T , natomiast podatność dla $\omega \rightarrow \infty$ określa χ_S . Częstota ω_r , dla której składowa absorpcyjna osiąga wartość maksymalną

$$\chi''_{\max} = \frac{1}{2}(\chi_T - \chi_S) \quad (39)$$

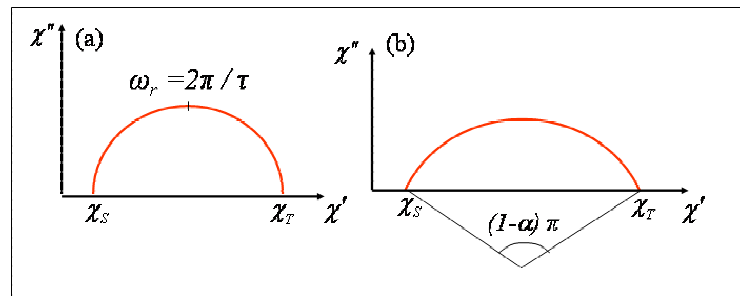
jest częstotliwością charakterystyczną procesu relaksacyjnego, a czas relaksacji τ dany jest

$$\tau = 2\pi / \omega_r = 1 / f. \quad (40)$$

Jeśli takie maksimum nie występuje i wykres Arganda jest spłaszczony (Rys.14b), oznacza to, że w próbce występuje więcej procesów relaksacyjnych z różnymi czasami τ lub mamy do czynienia z rozkładem czasów relaksacji. Wzór (35) modyfikuje się do wzoru Cole-Cole

$$\chi(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (41)$$

gdzie parametr rozkładu α zmienia się w przedziale (0,1). Dla procesu z jednym czasem relaksacji (proces Debye'a) $\alpha = 0$, natomiast gdy $\alpha \rightarrow 1$ podatności χ_T i χ_S mają coraz bliższe sobie wartości i relaksacja zanika.



Rys.14 Wykres Arganda $\chi''(\omega)$ vs $\chi'(\omega)$ dla (a) procesu Debye'a z jednym czasem relaksacji, wzór (35); (b) dla rozkładu czasów relaksacji, wzór (41). Gdy ($\omega \rightarrow 0$) podatność dąży do χ_T , gdy ($\omega \rightarrow \infty$) - podatność dąży do χ_S .

Przebieg relaksacji zależy od wartości natężenia przyłożonego pola magnetycznego H względem pola wewnętrznego H_i w materiale. Dla $H \ll H_i$ kierunki momentów magnetycznych zmieniają się nieznacznie, bez udziału oddziaływania z siecią. Dla $H \gg H_i$ zmiana namagnesowania jest rezultatem zmiany w obsadzeniu poziomów, a ta zmiana wymaga już oddziaływania z siecią. Tak więc, pomiar w silnym polu skierowanym równoległe do pola zmiennego niskiej częstości dostarcza informacji o relaksacji spin-sieć, a w polach o małej amplitudzie i wysokiej częstości badane są oddziaływania spin-spin.

4.3 Dynamiczna podatność paramagnetyków i układów z uporządkowaniem dalekiego zasięgu

Momenty magnetyczne sprzęgnięte są z siecią krystaliczną poprzez oddziaływanie spin-orbita. Wymiana energii między momentami magnetycznymi (spinami) a siecią odbywa się za pośrednictwem fononów i fal spinowych (magnonów). Wymiana energii między samymi spinami odbywa się kilka rzędów razy szybciej niż między spinami a siecią krystaliczną. Ponieważ procesy z udziałem fononów i magnonów zależą od temperatury, czas relaksacji spin-sieć τ_{S-L} silnie maleje ze wzrostem temperatury.

Podatność AC jest czułym narzędziem badania dynamiki spinów oraz rejestracji przejść fazowych w magnetykach. Z jednej strony bardzo mała amplituda h_0 pozwala badać układ w stanie podstawowym, nie zaburzonym przez obecność zewnętrznego pola, z drugiej strony, możliwość zmiany częstości pola oscylującego oraz pomiar urojonej składowej podatności dostarcza informacji o procesach relaksacyjnych z czasami charakterystycznymi τ z zakresu 10^{-5} s – 1s. Przykładowe wyniki dynamicznej podatności magnetycznej dla paramagnetyków i układów z oddziaływaniem dalekiego zasięgu, szkieł spinowych i superparamagnetyków zostały podane w pracy przeglądowej [64]. Krótkie podsumowanie najistotniejszych własności dla poszczególnych klas magnetyków przedstawione jest poniżej.

4.3.1 Paramagnetyki

Efekty relaksacyjne w paramagnetykach obserwowane są przy pomocy podatności dynamicznej w obecności stałego pola magnetycznego rzędu kOe w niskich temperaturach. W zerowym stałym polu zewnętrznym układ spinów nadąża za polem zmiennym i w zakresie częstości metody AC relaksacja jest niewidoczna.

Relaksacja spinowo-sieciowa τ_{S-L} w paramagnetykach może być procesem z udziałem jednego fononu, typu Ramana z rozpraszaniem fononów na spinach lub procesem Orbacha z udziałem spinowych stanów wzbudzonych [65,68]. Zależność temperaturowa czasów relaksacji każdego z tych mechanizmów jest inna i ma kolejno postać (i) $\tau \approx T^1$, (ii) $\tau \approx T^7 - T^9$, (iii) $\tau \approx \exp(\Delta/kT)$. Najczęściej $\tau_{S-L} \approx 10^{-2}$ s w temperaturze ciekłego helu i $\tau_{S-L} \approx 10^{-6}$ s w temperaturze ciekłego azotu.

Za relaksację spin-spin są odpowiedzialne głównie oddziaływania dipolowe. Czas $\tau_S \approx 10^{-10}$ s i nie zależy od temperatury, o ile tylko przy schładzaniu układu nie dojdą do głosu oddziaływania wymienne, które mogą ten czas wydłużyć.

4.3.2 Magnetyki z uporządkowaniem dalekiego zasięgu : ferro-, ferri- i antyferromagnetyki

Z powodu silnych pól wymiennych występujących poniżej temperatury krytycznej w magnetykach, dynamiczna podatność magnetyczna rejestruje efekty relaksacyjne także bez obecności zewnętrznego pola stałego. Wynik pomiaru podatności AC obejmuje

odpowiedź zarówno spinów w domenach magnetycznych jak i spinów znajdujących się w ścianach domenowych. Można przypuszczać, że podatność dM/dH pochodząca z domen będzie istotna tylko dla niskich częstości. Z drugiej strony spiny w ściankach reagują na pole zmienne nawet wysokich częstości jako że ich stan energetyczny jest wynikiem subtelnej równowagi między energią wymienną, anizotropią i energią odmagnesowania. Szerokość d_w ścianki domenowej określona jest wzorem [65]

$$d_w = (2 J S^2 / K_u a)^{1/2}, \quad (42)$$

gdzie J jest całką wymiany, K_u – stałą anizotropii, a – parametrem sieci krystalicznej. W większości ferromagnetyków $d_w \approx 10^{-5}$ cm i takie ścianki oscylują w polu zmiennym o małej amplitudzie w sposób odwracalny. Ruch ścianki można opisać [69] równaniem tłumionego oscylatora harmonicznego o parametrach β_w (parametr tłumienia) i $\alpha_w = 2 K_u / d_w$ (parametr sztywności)

$$m_w \frac{d^2 x}{dt^2} + \beta_w \frac{dx}{dt} + \alpha_w x = 2 M_s h e^{i\omega t}, \quad (43)$$

gdzie M_s jest namagnesowaniem nasycenia, a m_w jest tzw. masą efektywną ścianki. Dla $\beta_w^2 \gg m_w \alpha_w$ ma miejsce relaksacja z czasem charakterystycznym $\tau = \beta_w / \alpha_w$. Różnicę χ_w między wartościami χ_T i χ_S można przypisać podatności pochodzącej od ścian domenowych [67]

$$\chi_w = \chi_T - \chi_S. \quad (44)$$

Jeśli przez L oznaczymy odległość między dwiema domenami wtedy

$$\chi_w = \frac{4 M_s^2}{\alpha_w L} = \frac{2 M_s^2 d_w}{K_u L}. \quad (45)$$

Zależność temperaturowa χ_w jest wynikiem zmiany z temperaturą parametru porządku M_s i stałej anizotropii K_u , jako że struktura domenowa (tutaj dana przez d_w i L) poniżej T_c pozostaje raczej stała i zmienia się dopiero w pobliżu przejścia. Zgodnie z tym, co powiedziano powyżej, mierzona podatność $\chi_{AC}(T)$ zawiera zawsze część $\chi_w(T)$ oraz część trudniejszą do oszacowania, pochodzącą z wnętrza domen. Dla małych amplitud pola zmiennego h i odpowiednio dużych częstości f , ten drugi przyczynik jest przeważnie nieistotny, o ile badany układ nie jest miękkim ferromagnetykiem. Dla większości materiałów magnetycznych obserwuje się wzrost χ_{AC} przy podgrzewaniu, natomiast nie ma reguły dla zachowania podatności bezpośrednio w pobliżu T_c . Największa możliwa wartość podatności w przejściu równa jest $1/N$ (N -współczynnik odmagnesowania).

Część urojona, χ'' , podatności zmiennoprądowej odzwierciedla straty energii, jakie zachodzą w próbce, określone powyżej przez parametr tłumienia β . Przy mniejszych częstościach występują straty związane z histerezą powodowane nieodwracalnym ruchem ścian domenowych („rekonstrukcja” struktury domenowej) lub nieodwracalną zmianą kierunku namagnesowania. Do pewnej wartości amplitudy h pola zmiennego, straty te rosną z h . Zależność χ_{AC} od częstości, a więc i straty związane z relaksacją, dla większości tradycyjnych ferromagnetyków występują dopiero dla $f > 100$ Hz. Dodatkowym mechanizmem odpowiedzialnym za straty w próbkach metalicznych są prądy wirowe indukowane polem AC.

Przy niższych częstościach relaksacja może być związana z jakimś procesem dyfuzyjnym, np. dyfuzją elektronów między jonami Fe^{2+} i Fe^{3+} w ferrytach [70] lub dyfuzją defektów sieciowych. Częstość pola zmiennego, przy której składowa urojona osiąga maksimum jest częstością relaksacyjną, której zależność temperaturową można w wielu przypadkach opisać prawem Arheniusa

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (46)$$

z jedną energią aktywacji E_a i częstością charakterystyczną f_0 . Przyjmując czas relaksacji $\tau = 1/f$ mamy

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (46a)$$

gdzie τ_0 jest czasem charakterystycznym rzędu 10^{-13} s dla szkieł spinowych [70] lub 10^{-9} s dla superparamagnetyków [71].

4.4 Magnetyczna podatność dynamiczna i relaksacja w układach z powolną dynamiką spinową

Podatność dynamiczna jest niezwykle cennym źródłem informacji na temat dynamiki spinów w układach o czasach relaksacji z przedziału (10^{-4} s – 1 s) ze względu na częstości pola zmiennego stosowane w tej metodzie. Tak powolna dynamika występuje przede wszystkim w szkiełach spinowych oraz materiałach typu szkła spinowego, jakimi są w większości magnetyki molekularne. Układy te cechuje rozkład czasów relaksacji oraz dramatyczny wzrost średniego czasu τ przy obniżaniu temperatury.

Gwałtowne spowolnienie relaksacji w niskich temperaturach zwane blokowaniem, znane od dawna dla superparamagnetyków, pojawia się także dla nanomagnesów molekularnych. Są to zero-wymiarowe układy w postaci anizotropowych klastrów (dużych cząsteczek) wysokospinowych czy lub jedno-wymiarowe izolowane łańcuchy. Dla wszystkich tych przypadków składowe χ' i χ'' podatności AC dla f w zakresie 1 Hz – 10^4 Hz są zależne od częstości, w przeciwieństwie do ferro- lub ferrimagnetyków, gdzie procesy relaksacyjne są szybkie. Powolna relaksacja powoduje wzrost wartości składowej χ'' , która dla szkieł wynosi do ok. 10% χ' , a dla molekularnych klastrów sięga 50% χ' . Dla szkieł spinowych temperatura zamarzania T_f , w której występuje maksimum χ' jest funkcją częstości pola zmiennego i rośnie z logarytmem f . Podobna zależność logarytmiczna występuje dla pozostałych „powolnych” układów. Przydatną wielkością charakteryzującą własności relaksacyjne jest parametr X przedstawiający zmianę temperatury T_p , w której występuje maksimum podatności AC w funkcji $\log f$ dany wzorem

$$X = \frac{1}{T_p} \frac{\Delta T_p}{\Delta \log f}. \quad (47)$$

Parametr X , wyznaczony z anomalii $\chi_{AC}(T, f)$ jest pomocny przy klasyfikowaniu nowych materiałów magnetycznych i odzwierciedla wielkość, anizotropię oraz obecność sprzężeń relaksujących obiektów (spinów lub klastrów spinowych). Tabela III podaje wartości tego parametru obserwowane dla szkieł spinowych różnego typu, magnetyków molekularnych, nanomagnesów cząsteczkowych i łańcuchowych oraz superparamagnetyków. W Tabeli zamieszczono również wyniki uzyskane dla związków badanych w niniejszej pracy (Rozdz.5 i Rozdz.6).

Tabela III Średnie wartości parametru X danego wzorem (47) dla szkieł spinowych, magnetyków molekularnych i superparamagnetyków; # - niniejsza praca, Rozdz. 5 i 6.

klasyczne metaliczne szkło spinowe, np. $CuMn$, $AuMn$ [72]		0.005
sklastrowane metaliczne szkła spinowe [49]		0.01 – 0.018
półprzewodzące szkła spinowe z oddziaływaniami krótkozasięgowymi [73]		0.013 – 0.05
nieprzewodzące szkła spinowe [73]		0.06 – 0.08
magnetyki molekularne $[MnTPP][TCNE](solvent)$ [74]		0.038, 0.068
warstwowy magnetyk molekularny $[NaCoCu]*(solvent)$ [75]		0.015
oddziałujące nanocząstki (teoria) [71]		0.05 -0.13
nieoddziałujące nanocząstki (teoria) [71]		0.10 – 0.13
nanołańcuch molekularny (SCM) $Co(hfac)_2Ni$ [76]		0.1
$[MnTPP][TCNE]*2(1,3-C_6H_4Cl_2)$ [77]		0.178
nanomagnesy molekularne (SMM) [76]	$Mn_{12} - 0.19$, $Fe_8 - 0.24$	
ferrytyna ¹	#	0.088
$[Mn(OC_{12}H_{25})_4TPP][TCNE]*2PhMe$	#	0.02
$[Mn(OC_{14}H_{29})_4TPP][TCNE]*2PhMe$	#	0.024
$[MnF_4(para)TPP][TCNE]*0.5MeOH$	#	0.067
$[Mn(CN)_4TPP][TCNE]*(0.5PhMe+1MeOH)$	#	0.094
$[MnF_4(ortho)TPP][TCNE]*2PhMe$	#	0.128
superparamagnetyk $(Ho_2O_3)(B_2O_3)$ [78]		0.28

4.4.1 Szkła spinowe i speromagnetyki

Jak powiedziano powyżej, temperatura zamarzania T_f , w której występuje maksimum χ' , dla szkieł spinowych jest funkcją częstości pola zmiennego i rośnie z logarytmem f . Graniczna wartość T_f dla $f = 0$ jest temperaturą T_g przejścia szklistego. Najprostszy wzór na częstość relaksacji (46) nie jest tu wystarczająco dokładny i wymaga modyfikacji. Przyjmuje się krótkozasięgowe sprzężenie spinów w obrębie niewielkich klastrów i słabe oddziaływanie między klastrami. Zależność temperaturowa częstości relaksacji dana jest wtedy wzorem Vogela-Fulchera

$$f = \frac{1}{\tau} = f_0 \exp\left(-\frac{E_a}{T_f - T_0}\right) \quad (47)$$

¹ Pomiar wykonany dla próbki ferrytyny (*native horse spleen ferritin*) o masie ok. 100 mg w postaci roztworu wodnego produkcji Sigma Chemical Company

gdzie $f_0 \approx 10^{13} \text{s}^{-1}$, a parameter T_0 zdaje sprawę z oddziaływania między klastrami. Dyspersja części rzeczywistej podatności AC i związana z nią składowa absorpcyjna [79]

$$\chi'' = \frac{1}{2} \pi \frac{\partial \chi'}{\partial \ln \omega} \quad (48)$$

są konsekwencją jednego lub kilku procesów relaksacyjnych. Składowa χ'' jest najsilniejsza ($\leq 50\% \chi'$) gdy ma miejsce tylko jeden proces z jednym czasem relaksacji τ . Małe wartości χ'' w szklach spinowych świadczą o rozkładzie czasów relaksacji.

Wyznaczwszy z wykresu Arganda czas τ_c odpowiadający maksimum strat oraz parametr α , można wyliczyć funkcję rozkładu czasów relaksacji. Symetryczna w skali $\ln(\tau)$ względem $\tau = \tau_c$ funkcja rozkładu wynikająca ze wzoru Cole-Cole ma postać [80,78]

$$g(\ln \tau) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin(\alpha\pi)}{\cosh[(1-\alpha)\ln(\tau/\tau_c)] - \cos(\alpha\pi)}, \quad (49)$$

gdzie $\int_{-\infty}^{+\infty} g(\tau) d \ln \tau = 1$. Cechą szkieł spinowych jest nie tylko dramatyczny wzrost czasów relaksacji przy obniżaniu temperatury [70], ale i wzrost szerokości funkcji rozkładu. Dla dwuwymiarowego $\text{Rb}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$ czas τ_c równy $\approx 10^{-10} \text{s}$ w $T = 7 \text{ K}$ wzrasta do ok. 10^6s w $T = 3 \text{ K}$.

W teorii pola średniego czas relaksacji zmienia się z temperaturą zgodnie z potęgą długości korelacji szkła spinowego ξ_{SG}^z (spowolnienie krytyczne)

$$\tau \propto \xi_{SG}^z \propto \left(\frac{T - T_f}{T} \right)^{-z\nu} \quad \text{ponieważ} \quad \xi \propto \left(\frac{T - T_f}{T_f} \right)^{-\nu}. \quad (50)$$

Wykładnik krytyczny długości korelacji ν w modelu pola średniego równy jest $\frac{1}{2}$ (Tabela I), natomiast z jest dynamicznym wykładnikiem krytycznym.

Zaawansowana próba wyjaśnienia i opisanie efektów starzenia i dynamiki spinowej fazy SG została podjęta w modelach fenomenologicznych, bazujących na istnieniu w szkłe spinowym wyróżnionych obszarów -kropli (*droplet model*) [81] lub klastrów o różnej wymiarowości (*fractal cluster glass*) [82,83]. Oddziaływanie między klastrami czy kroplami jest odpowiedzialne za powolną relaksację. Jest to oddziaływanie krótkozasięgowe, w przeciwieństwie do modelu S-K. Wg [81] starzenie jest wynikiem powiększania się z czasem małych (początkowo) stabilnych obszarów (kropli). Rozmiar takiej dynamicznej domeny (kropli) określa skalę obszaru w obrębie SG znajdującego się w minimum energetycznym. Energia swobodna kropli zależna jest od jej rozmiaru. Zależność od częstości składowej urojonej podatności AC została wyrażona poprzez wykładniki krytyczne β , ν oraz z

$$\chi_p''(\omega) T_p(\omega) \propto \omega^{\beta/z\nu}. \quad (51)$$

Model fraktalny powstał na bazie teorii perkolacji nieskończonych klastrów.

Rozmiar klastra s skaluje się z długością koherencji

$$s_{\xi} \propto \xi^D \propto |\varepsilon|^{-\nu D_f}, \quad (52)$$

gdzie D_f jest wymiarem fraktalnym, jako że klastry mogą być nieregularne i rozgałęzione. Iloczyn νD_f nazwany jest wykładnikiem “crossover” ϕ , który można zapisać przy pomocy klasycznych wykładników krytycznych jako $\phi = \beta\delta$. Wymiar fraktalny D_f jest związany z wymiarem przestrzennym d układu

$$D_f = d - \beta/\nu. \quad (53)$$

Wartości wykładników potrzebne do wyznaczenia wymiaru fraktalnego można otrzymać z danych doświadczalnych i relacji skalowania. Z zależności $M(T)$ wyznaczany jest indeks β (16), z pomiarów podatności AC przy różnych częstotliwościach pola zmiennego i różnych temperaturach – iloczyn $z\nu$ (51). W ogólności, wymiar przestrzeni d może być różny od 3. Etzkorn i in. [84] wyznaczył D_f dla quasi-jednowymiarowego magnetyka molekularnego z rodziny porfiryn manganu z pominięciem parametru d . Z pomiarów czasowych termoremanencji wyznaczano zmianę z temperaturą parametru n (23), który z kolei można wyrazić [83]

$$n = \frac{z\nu}{z\nu + \phi\nu}. \quad (54)$$

Autorzy zaobserwowali wzrost wymiaru fraktalnego przy zbliżaniu się do przejścia szklanego od wartości 0.8 w $T = 6$ K do 1.5 w $T_g \approx 4$ K.

4.4.2 Superparamagnetyki

Zmiana kierunku momentu w obszarze superparamagnetycznym jest procesem aktywowanym termicznie. Jeżeli namagnesowanie zbioru cząstek jednodomenowych M równe jest M_I i w chwili $t = 0$ wyłączone zostanie pole magnetyczne, wówczas namagnesowanie będzie spadać z szybkością proporcjonalną do $M(t)$ i eksponencjalnego członu Boltzmanna równego prawdopodobieństwu odwrócenia kierunku momentu

$$-\frac{dM}{dt} = f_0 M \exp(-\Delta E / k_B T) = \frac{M}{\tau}, \quad (55)$$

gdzie bariera energetyczna ΔE na zmianę kierunku momentu magnetycznego dana jest wzorem (20). Czas relaksacji dany jest

$$\tau = \tau_0 \exp(KV / k_B T). \quad (56)$$

Wartość stałej $\tau_0 = 1 / f_0$ mieści się w granicach $10^{-9} - 10^{-11}$ s. i jest w nieznanym stopniu zależna od pola magnetycznego. Jak widać, czas relaksacji τ silnie rośnie z obniżaniem temperatury oraz objętością i współczynnikiem anizotropii próbki. Dla przykładu, moment magnetyczny cząstek kobaltowych o średnicy kilku nm w temperaturze pokojowej fluktuuje swobodnie ($\tau < 10^{-1}$ s), natomiast dla średnicy ok. 12 nm czas relaksacji jest już rzędu roku. Można przyjąć wartość $\tau = 100$ s jako górną granicę czasu eksperymentalnej obserwacji relaksacji cząstek superparamagnetycznych. Dla takiego czasu wykładnik w eksponencie (56) dany jest

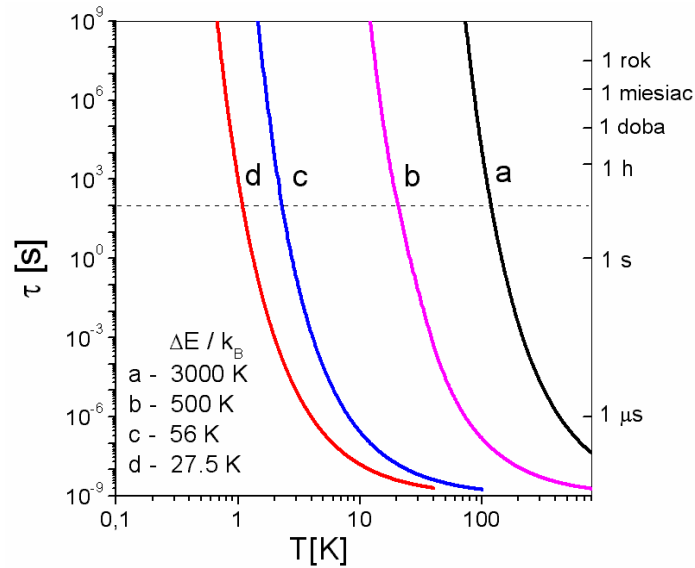
$$KV/k_B T = 25,$$

a temperatura, dla której czas relaksacji cząstek o określonej objętości i anizotropii wzrośnie powyżej 100 s nazywa się temperaturą blokowania T_B

$$T_B = \frac{KV}{25k_B}. \quad (57)$$

Trzeba zaznaczyć, że wzór (56) jest słuszny tylko dla $\Delta E/k_B T > 3$, a dokładna analiza anizotropii magnetycznej, pola koercji i czasu relaksacji dla konkretnego zbioru cząstek – niezwykle złożona. W artykule [71] przedstawiono modele relaksacji poczynając od pionierskich prac Neela i Browna oraz dokonano przeglądu własności izolowanych i oddziałujących cząstek. Oddziaływania między cząstkami, pochodzenia dipolowego, nadwymiany lub RKKY, zmieniają wartość bariery U i temperaturę blokowania i mogą także prowadzić do pojawienia się kolektywnego stanu ferromagnetycznego [85,86] lub szklanego [87].

Rys.15 przedstawia zależność temperaturową czasu korelacji τ wyliczoną wg wzoru (46a) dla cząstek o różnych wielkościach bariery energetycznej ΔE . Krzywe (a) i (b) dotyczą przypadku, gdy $\Delta E = 3000$ K i 500 K. Krzywe (c) i (d) ilustrują przebieg $\tau(T)$ wyliczony dla dwóch molekularnych „nanomagnesów”, cząsteczki Mn12 ($\Delta E = 56$ K) i Fe8 ($\Delta E = 27.5$ K).



Rys15 Zależność temperaturowa czasu relaksacji od temperatury dana wzorem (46a) dla kilku wartości bariery energetycznej na odwrócenie kierunku momentu i parametru $\tau_0 = 10^{-9}$ s. Linia przerywana – umowna wartość $\tau = 100$ s. Krzywa (a): $\Delta E = 3000$ K, $T_B = 120$ K, (b) $\Delta E = 500$ K, $T_B = 20$ K, (c) $\Delta E = 56$ K – cząsteczka Mn12, $T_B = 2.3$ K, (d) $\Delta E = 27.5$ K (cząsteczka Fe8), $T_B = 1$ K. Poniżej podanych wartości T_B relaksacja jest bardzo powolna (zablokowana); dla Mn12 i Fe8 obserwowane są efekty kwantowe zmieniające zależność $\tau(T)$.

4.4.3 Nanomagnesy molekularne

Relaksacja i tunelowanie w cząsteczkach z dużą barierą

Wysoka wartość spinu w połączeniu z anizotropią magnetyczną, jaka cechuje niektóre cząsteczki, sprawiają, że kryształy molekularne zbudowane z takich zero-wymiarowych nie-oddziałujących obiektów zachowują się jak monodispersyjne

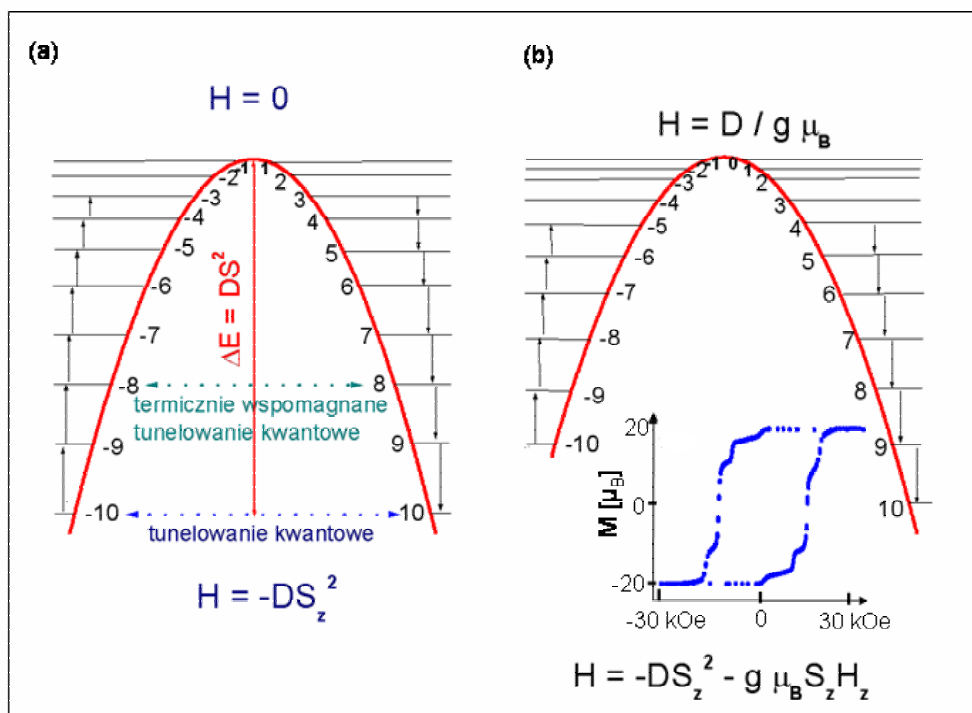
superparamagnetyki z jedną wartością bariery energetycznej na odwrócenie spinu. Budowa najlepiej poznanych cząsteczek, Mn12 i Fe8 została opisana w Rozdz.1. Rozszczepienie stanu podstawowego Mn12 jest wynikiem anizotropii ośmiu jonów Mn^{III}. Otoczenie koordynacyjne wokół każdego Mn^{III} nie jest dokładnie oktaedryczne, lecz wydłużone w wyniku efektu Jahn-Tellera. Ta dystorsja w połączeniu z oddziaływaniem spin-orbita sprawia, że parametr anizotropii D związany z rozszczepieniem w polu zerowym stanu podstawowego wynosi 0.65 K. Najniżej leżące poziomy to $S = \pm 10$ (Rys.16). Wysoki spin i silna anizotropia jednoosiowa powodują, że bariera energetyczna na odwrócenie spinu jest duża i wynosi

$$\Delta E = |D|S_z^2 = 65 \text{ K.} \quad (58)$$

W wysokich temperaturach ($T \gg \Delta E / k_B$) moment magnetyczny cząstki swobodnie fluktuuje; przy obniżaniu temperatury czas relaksacji τ dany wzorem (46a) gwałtownie wzrasta (Rys.15 (krzywa c)) i układ namagnesowany np. w $T = 1.5 \text{ K}$ po wyłączeniu pola nie zmienia swego stanu przez kilkadziesiąt lat. Parametr τ_0 dla cząsteczki Mn12 wynosi 10^7 s , tak więc dla umownego czasu $\tau = 100 \text{ s}$ $T_B = 2.7 \text{ K}$ (dla $\tau = 1 \text{ h}$ - $T_B = 3.3 \text{ K}$). Gdy $H = 0$, układ jest bistabilny ($S = \pm 10$) (Rys.16).

Zmiana orientacji spinu na kierunek przeciwny (*switching*) może zajść poprzez mało prawdopodobną relaksację termiczną, a także poprzez tunelowanie kwantowe między najniższymi poziomami lub wspomagane termicznie tunelowanie kwantowe między poziomami wyższymi. Bardzo powolna relaksacja powoduje, że zbiór takich niezależnych cząsteczek magnesuje się w sposób nieodwracalny i poniżej T_B pojawia się pętla histerezy (Rys.16b), której szerokość zależna jest od prędkości przemieszczania pola magnetycznego. Ze względu na histerezę związaną z magnetyzacją każdej indywidualnej molekule, cząsteczki z dużą barierą zostały nazwane nanomagnesami molekularnymi SMM. Pętla histerezy [88] posiada płaskie odcinki oraz charakterystyczne skoki przy ściśle określonych wartościach natężenia pola magnetycznego $H_n = 0.44n \text{ T}$, $n = 0, 1, 2, \dots$. Wartość H_n nie zmienia się z temperaturą, maleje jedynie liczba skoków. Skoki obserwowane na pętli są dowodem tego, że zmiana kierunku spinu odbywa się drogą tunelowania kwantowego poprzez barierę, ponieważ przy danym polu energia poziomu ze spinem w górę i spinem w dół jest taka sama. Gdy $H = 0$ koincydencja poziomów jest oczywista. Gdy $H \neq 0$, energia poziomów ze spinem w górę rośnie, a tych ze spinem w dół – maleje; kiedy $H = H_n = D/g\mu_B$ (Rys.16b), poziomy znów się spotykają (+10 i -9), rośnie więc prawdopodobieństwo tunelowania.

Czas τ wyznaczony z pomiarów relaksacji w stałym polu dla $T \ll T_B$ nie zachowuje się zgodnie ze wzorem (46a), lecz dąży do wartości stałej. Odstępstwo od prostej na typowym wykresie Arrheniusa τ vs $1/T$ jest tu efektem tunelowania kwantowego [27]. Czas relaksacji w temperaturze bliskiej i powyżej T_B wyznaczony z pomiarów podatności dynamicznej spełnia relację (46a), a wartość χ'' wynosi $50\% \chi'$ [89] zgodnie z tym co oczekiwane jest dla modelowej relaksacji Debye'a bez rozkładu wielkości barier i efektów dekoherencji. Pomiar χ_{AC} w funkcji nałożonego stałego pola magnetycznego sygnalizuje spadek τ gdy $H = H_n$, a więc dostarcza informacji o efekcie tunelowania kwantowego.



Rys.16 Poziomy energetyczne cząsteczki Mn12 ze spinem $S = 10$ i magnetyczną anizotropią jednoosiową. (a) Dla $H = 0$ stan $S_z = -10$ i $S_z = +10$ są równie prawdopodobne; zmiana orientacji jest możliwa poprzez zwykłą relaksację a także poprzez tunelowanie kwantowe. (b) W polu $H = D/g\mu_B$ możliwa jest zmiana S_z poprzez tunelowanie; pętla histerezy dla $T < T_B$ wykazuje charakterystyczne skoki namagnesowania przy natężeniach pola magnetycznego $H = nD/g\mu_B$ (wg [28],[90]).

Dynamika Glaubera w łańcuchu Isinga - molekularne nanodrutu magnetyczne

Podobnie jak dla anizotropowych cząsteczek wysokospinowych, powolna relaksacja magnetyczna może wystąpić dla jednowymiarowych łańcuchów z anizotropią typu Isinga. Tak jak w przypadku SMM, rozważny jest układ niskowymiarowy, w którym nie występuje uporządkowanie magnetyczne dalekiego zasięgu. Dynamika takich nieskończonych łańcuchów, gdzie spiny wewnątrz łańcucha sprzęgnięte są ferromagnetyczną całką wymiany J , a oddziaływanie J' między łańcuchami może być pominięte, była rozważana przez Glaubera [90]. Możliwość otrzymania związku, z zanedbywalnym oddziaływaniem międzyłańcuchowym pojawiła się dzięki metodom stosowanym przy syntezie magnetyków molekularnych. Mimo iż znanych jest wiele układów quasi jednowymiarowych, tylko dwa związki, chiralny ferrimagnetyk CoPhOMe [29] i zbudowany z trymerów Mn-Ni-Mn łańcuch ferromagnetyczny [30] mają własności przewidziane dla modelowego SCM [92]. Gdy stosunek J / J' wynosi ok. 10^4 , a oddziaływanie jest typu Isinga, wtedy czas relaksacji dany jest wzorem (46a) z barierą zależną od J , a układ w niskich temperaturach jest bistabilny i magnesuje się w sposób nieodwracalny. Kształt histerezy zależy od prędkości przemiatania pola magnetycznego.

W łańcuchach spiny skorelowane są w długich segmentach. Relaksacja zaczyna się od zmiany zwrotu spinu względem najbliższych sąsiadów. Prawdopodobieństwo odwrócenia spinu $w_i(\sigma_i)$, gdzie σ_i jest i -tym spinem dane jest [92,93]

$$w_i(\sigma_i) = \frac{1}{2} \tau_0^{-1} \left[1 - \frac{1}{2} \tanh(2J/kT) \sigma_i (\sigma_{i-1} + \sigma_{i+1}) \right]. \quad (59)$$

Model Glaubera przewiduje zależną od całki wymiany dynamiczną podatność magnetyczną nieskończonego łańcucha w postaci

$$\chi(\omega) = \frac{\mu^2 N}{k_B T} \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \frac{\alpha(1 - \gamma)}{\alpha(1 - \gamma) - i\omega}, \quad (60)$$

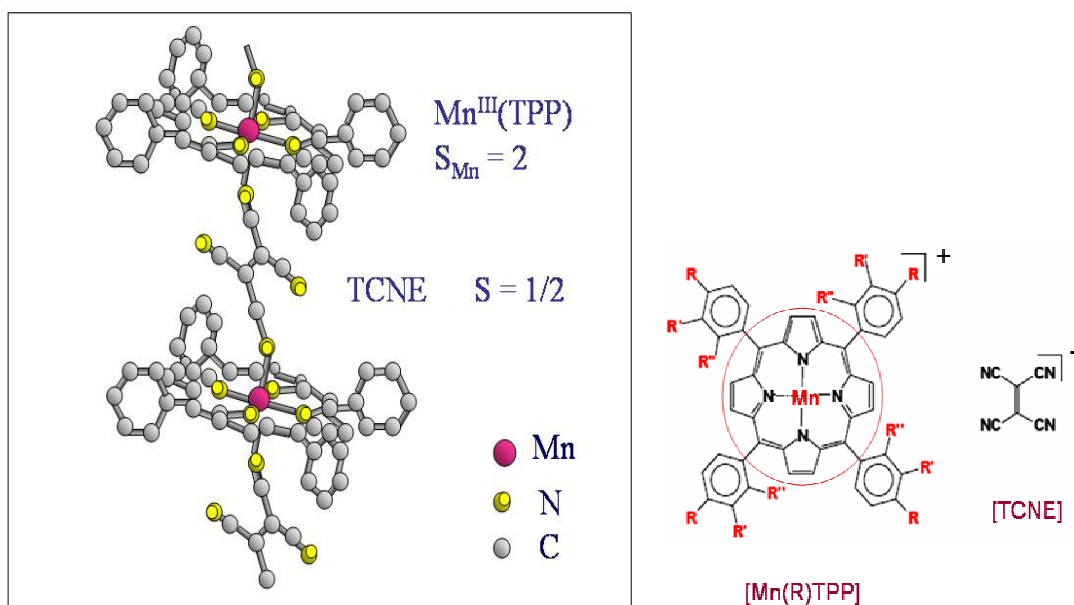
gdzie $\gamma = \tanh(2J/k_B T)$, $\eta = \tanh(J/k_B T)$, a $\alpha = \tau^{-1}$. Aktualnie, nie ma jeszcze związku, dla którego podatność AC mogłaby być opisana powyższym wzorem. Dla CoPhOMe bariera aktywacyjna $\Delta E = 152$ K, $\tau_0 = 3 \cdot 10^{-11}$ s, podczas gdy $J = 220$ K. Związek bariery z całką wymiany nie jest dokładnie określony. Trzeba jednak zauważyć, że badane materiały molekularne stanowią raczej zbiór nieoddziałujących segmentów łańcuchów o różnej długości niż łańcuchy nieskończone. Gdy długość łańcucha jest większa niż długości korelacji ($L \gg \xi$) wtedy $\tau \propto \exp(4J/k_B T)$, natomiast dla $L \ll \xi$ bariera powinna być dwa razy mniejsza: $\tau \propto \exp(2J/k_B T)$ [94].

W pracach [94,95] badano wpływ długości łańcucha na wartości ΔE i τ_0 stosując podstawianie jonów kobaltu diamagnetyczną domieszką. Stwierdzono, że ΔE pozostaje niezmiennicze podczas gdy τ_0 jest mniejsze dla krótszych łańcuchów. W rezultacie, czas relaksacji zależy w sposób liniowy od wartości L , która nawet dla niedomieszkowanej próbki pozostaje mniejsza od długości koherencji. Liniowa zależność czasu relaksacji od długości łańcucha oraz wyższe, niż dla SMM, temperatury blokowania są bardzo interesujące, ze względu na możliwość wykorzystania takich układów jako elementów pamięci o kontrolowanych parametrach.

5. Magnetyki na bazie porfiryny manganu - układy quasi-jednowymiarowe -

5.1 Oddziaływania magnetyczne w związkach $[\text{MnR}_4\text{TPP}][\text{TCNE}]$

Związki o wzorze $[\text{MnR}_4\text{TPP}][\text{TCNE}]\cdot\text{solvent}$, gdzie TPP oznacza tetraphenylporfyrin, TCNE – tetracyanoetylen, a R – grupę funkcyjną, stanowią rozległą i ważną rodzinę magnetyków molekularnych. Są to układy z przeniesieniem ładunku zbudowane z łańcuchów utworzonych z naprzemian leżących donorów MnTPP i akceptorów TCNE. Struktura łańcucha i kompleksu porfiryнового, w centrum którego znajduje się jon Mn^{III} przedstawione są na Rys.21. Grupa funkcyjna może być dołączona w pozycji R (*para*), R' (*meta*) lub R'' (*ortho*), a cząsteczki rozpuszczalnika (*solvent*) lokuja się w przestrzeni między łańcuchami.



Rys.21 Struktura łańcucha $[\text{MnTPP}][\text{TCNE}]$ oraz kompleksu $[\text{Mn}(\text{R})\text{TPP}]$ i cząsteczki TCNE; kompleks porfiryny manganu zaznaczony jest cienką linią; w pozycjach R (*para*), R' (*meta*) lub R'' (*ortho*) może być podstawiona grupa funkcyjna.

Związki tego typu są bardzo atrakcyjnymi układami quasi-jednowymiarowymi ze względu na możliwość licznych modyfikacji strukturalnych i na fakt, że nawet małe zmiany w budowie związku prowadzą do różnych zachowań magnetycznych. Układy z R = H, F, Cl, Br i I w pozycji *para* były intensywnie badane przez Millera i in. [74,96-101]. Stwierdzono, że wybór grupy R, zamiana cząsteczki TCNE na inny typ akceptora, zamiana manganu na inny metal 3d, a nawet użycie innego rozpuszczalnika w zasadniczy sposób zmieniają własności magneto-strukturalne. Nośnikami momentu magnetycznego są tu jony Mn^{III} o spinie $S = 2$ oraz rodniki TCNE^- ze spinem $s = 1/2$, zdelokalizowanym w obszarze całej cząsteczki. Odległość Mn - TCNE wynosi ok. 5 Å, natomiast odległość d między łańcuchami zmienia się od 10 Å dla R = H do kilkunastu Å dla R = Cl lub Br, a nawet do 30 Å dla syntetyzowanych w TU Darmstadt przez Haase i in. [102-108] układów z grupami alkoxyłowymi R = $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$. Tak duża odległość oraz brak wiązań chemicznych wykluczają istnienie oddziaływań nadwymiarowych między łańcuchami. Silne natomiast jest sprzężenie spinów wzdłuż łańcucha: jest to antyferromagnetyczne oddziaływanie nadwymiarowe, z całą wymiany J rzędu 100 K, typowe dla układów

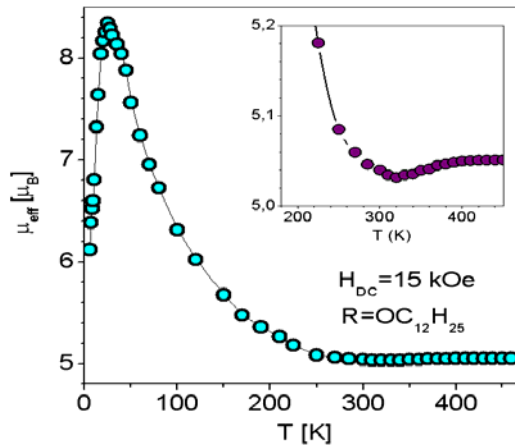
z przeniesieniem ładunku ..D^{•+} A^{•-} D^{•+} A^{•-} (Rozdz. 2.3). W omawianych układach oddziaływanie to zależne jest od przekrywania się funkcji falowych jonu Mn^{III} i TCNE⁻. Ujemna wymiana kinetyczna CI (powłoka 3d wypełniona bardziej niż do połowy, Rozdz. 2.5) jest tu silniejsza niż potencjalna, dlatego wartość J jest najmniejsza dla związków, w których orbitale d_z^2 i p_z (jonu azotu) są ortogonalne [96]. Dla łańcucha z oddziaływaniem ujemnym zależność temperaturowa iloczynu χT lub momentu efektywnego μ_{eff} danego wzorem

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A \mu_B^2} \chi_m T}, \quad (61)$$

gdzie χ_m jest podatnością molową, wykazuje charakterystyczne minimum w temperaturze T_m . Tak więc, w granicy wysokich temperatur, $T > T_m$, układ jest paramagnetykiem ze spinami $S = 2$ i $s = 1/2$, natomiast w niskich temperaturach, $T < T_m$, zachowuje się jak zbiór skorelowanych par o spinie $S_T = S - s = 3/2$. Wartość temperatury T_m jest bezpośrednio związana z całką J . Spośród licznych modeli opisujących podatność układów jednowymiarowych [8,109], najodpowiedniejszym dla omawianych związków ze względu na wartości spinów i symetrię jest model Seidena [110], rozważający łańcuch składający się naprzemian ze spinów klasycznych S (tu spin manganu) i kwantowych s (tu spin akceptora). Całkę wymiany J i czynniki g_s i g_S wyznacza się z dopasowania modelowego wyrażenia na iloczyn $\chi(T)T$ do danych doświadczalnych. Gdy znana jest wartość stosunku czynników Landego $\rho = g_s / g_S$, a minimum na krzywej $\chi T(T)$ jest wyraźne, co ma miejsce dla słabszych oddziaływań, wartość J można oszacować bezpośrednio ze wzoru [110]

$$\frac{|J|S}{k_B T_m} \cong \frac{[(S^2 + 3\rho^2 s^2)^2 + 24(sS\rho)^2]^{1/2} - (S^2 + 3\rho^2 s^2)}{2sS\rho}, \quad (62)$$

przy czym, w ogólności $\frac{|J|S}{k_B T_m} < 1$.



Rys.22 Zależność momentu efektywnego od temperatury dla $R = OC_nH_{2n+1}$ z charakterystycznym minimum typowym dla łańcuchów z oddziaływaniem antyferromagnetycznym.

Niskotemperaturowe maksimum μ_{eff} sygnalizuje przejście do fazy z uporządkowaniem magnetycznym w trzech wymiarach [104].

Jak wiadomo, [Rozdz.3] w izolowanych łańcuchach nie może wystąpić uporządkowanie dalekiego zasięgu w temperaturze powyżej zera absolutnego. Dla znakomitej większości związków na bazie porfiryny manganu w przedziale temperatur $\sim(10 \text{ K} - 28 \text{ K})$ obserwuje się przejścia fazowe z niskowymiarowego stanu paramagnetycznego do stanu z uporządkowaniem magnetycznym, dlatego też niezbędne ku temu sprzężenie międzyłańcuchowe musi być wynikiem oddziaływań dipolowych lub [97] oddziaływań

dipolowych w obecności anizotropii jednojonowej (*single ion anisotropy*). Mimo iż sprzężenia takie są słabe, obserwowaną temperaturę krytyczną przejścia T_c można wyjaśnić przy pomocy wyrażenia [111] na anizotropowe oddziaływanie wymienne

$$k_B T_c = 4S(S+1)\sqrt{J_{intra}J_{inter}}. \quad (63)$$

W układzie quasi-jednowymiarowym J_{intra} jest silnym oddziaływaniem w łańcuchu, a J_{inter} jest słabym oddziaływaniem dipolowym **między** elementami sąsiednich łańcuchów, tzw. blokami spinowymi, składającymi się ze spinów skorelowanych poprzez nadwymianę. Wraz z obniżaniem temperatury wzrasta długość korelacji ξ wzdłuż łańcucha, rośnie więc wymiar bloków i wypadkowy spin, a to z kolei wzmacnia skuteczność sił dipolowych (Rozdz.2). Rolę oddziaływań dipolowych w porządkowaniu momentów magnetycznych w związkach $[MnR_4TPP][TCNE]$ z największymi odległościami między łańcuchami ($R = OC_nH_{2n+1}$, $n = 10, 12, 14$) analizowano w pracy [112]. Stwierdzono, że o wartości T_c decyduje szybkość wzrostu ξ przy obniżaniu temperatury. Eksponencjalny wzrost, zapewniony przez obecność silnej anizotropii jednojonowej D jonu manganu, prowadzi do T_c , bliskich wartościom obserwowanym, podczas gdy zależność potęgowa, typowa dla oddziaływania Heisenberga, daje T_c o rząd niższe. Wartość parametru D uwarunkowana jest przez dystorsję tetragonalną najbliższego otoczenia Mn^{III} tworzonego przez sześć atomów azotu. Uporządkowanie magnetyczne wynikające z modelu anizotropowego charakteryzuje się strukturą wielodomenową, składającą się domen paskowych (*stripes*), w obrębie których spiny są równoległe. Wzajemne ustawienia momentów całych domen, antyrównoległe czy pod kątem (*canted*), pod względem energetycznym różnią się niewiele względem siebie. Liczba łańcuchów w domenie szacowana jest na ok. 20 w obu przypadkach.

Przejście do fazy uporządkowanej magnetycznie, związane z pojawieniem się spontanicznej magnetyzacji lub silnej osobliwości χ_{AC} w $T = T_c$, dla porfiryn Mn z grupą $R = OC_{12}H_{25}$, $R = OC_{14}H_{29}$ i $R = F$ (para) jest zupełnie niewidoczne w pomiarach ciepła właściwego wykonanych przez Sorai i in. [113]. Według autorów duża całość wymiany sprzęgająca spiny w quasi-jednowymiarowym łańcuchu sprawia, że przeważająca część entropii zaangażowana jest w oddziaływania krótko-zasięgowe, które rozciągają się do temperatur dużo wyższych od T_c . Tylko bardzo mała część entropii zaangażowana jest w obszar w pobliżu i poniżej T_c . Innym, bardzo interesującym eksperymentem był pomiar zależności temperatury T_c od przyłożonego ciśnienia, przeprowadzony dla tych samych grup funkcyjnych dołączonych do dysku porfirynowego [114,115]. Wraz ze wzrostem ciśnienia p , temperatura przejścia dla wszystkich badanych kompleksów najpierw malała o ok. 6 K, dla $p \approx 1.5$ kbar wykazywała minimum, a następnie rosła, dla $p = 6$ kbar osiągając wartość np. dla $R = OC_{14}H_{29}$ o 8 K wyższą od pierwotnej. Według autorów, początkowe malenie T_c związane jest z dystorsją sieci, niesprzyjającą oddziaływaniom dipolowym; następujący potem wzrost świadczy o wzmacnianiu oddziaływań wymiennych powodowanym zmniejszaniem się odległości w sieci. Malenie odległości wzdłuż łańcucha polega na zmniejszaniu się kąta wiązania Mn-TCNE (kąt Mn-N-C) i wyginaniu się (*buckling*) łańcucha. W pracach [96,98] stwierdzono, że całki wymiany J_{intra} były większe dla modyfikacji związku o mniejszym kącie Mn-N-C. Pojawienie się oddziaływań wymiennych między łańcuchami uwarunkowane jest przekrywaniem orbitali π pierścieni fenyloowych.

Podsumowując powyższe informacje można stwierdzić, że o temperaturze przejścia do trójwymiarowego uporządkowania magnetycznego w związkach porfiryn manganu decyduje głównie sprzężenie nadwymienne CI wzdłuż łańcucha przy udziale anizotropii jednojonowej i oddziaływań dipolowych.

5.2 Charakterystyka uporządkowania magnetycznego w $[\text{MnR}_4\text{TPP}][\text{TCNE}]\cdot\text{solvent}$

Zwarte i krótkie określenie własności magnetyków molekularnych na bazie porfiryn manganu jest dość trudne, ponieważ uporządkowanie momentów w tych związkach jest nietypowe i łączy w sobie ferromagnetyzm i niskotemperaturowy stan antyferromagnetyczny, cechy typu szkła spinowego i superparamagnetyka. W zależności od modyfikacji chemicznej (Rozdz.6.1) i zewnętrznego pola magnetycznego, niektóre z cech ulegają wzmocnieniu, inne osłabieniu. Są to układy anizotropowe, gdzie oprócz anizotropii związanej z niską wymiarowością pojawia się anizotropia lokalna (RAM, Rozdz.3) związana z przypadkowo rozmieszczonymi w sieci cząsteczkami rozpuszczalnika oraz pewną dowolnością ustawienia grup TCNE lub pierścieni fenylowych. Przypadkowa anizotropia lokalna jest przyczyną wspólnej cechy tych związków, a mianowicie własności typu szkła spinowego (speromagnetycznych), ponieważ jednak anizotropia RAM nie jest silna, najodpowiedniejszym określeniem dla tych układów jest skorelowane szkło spinowe (CSG) (Rozdz.3.4).

Rezultaty badań związków z rodziny $[\text{MnR}_4\text{TPP}][\text{TCNE}]\cdot\text{solvent}$ zawarte są głównie w pracach J.S. Millera, A. Epsteina i in. [96-101] oraz pracach W. Hasse i in. [102-108,114-116]. Prace pierwszego zespołu koncentrowały się na podstawieniach $R = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ i J w pozycji *para* oraz badaniu układów z różnymi akceptorami lub rozpuszczalnikami. Zmiana akceptora nie zmieniała oddziaływania antyferromagnetycznego w łańcuchu, natomiast każda inna modyfikacja powodowała zmianę parametrów strukturalnych, wartości całki wymiany a także zależności temperaturowej podatności AC. W oparciu o dane krystalograficzne można było zauważyć wspomnianą wyżej (Rozdz.6.1) zależność pomiędzy kątem Mn-N-C a wartością całki wymiany $J (= J_{\text{intra}})$ [96,98]. W pracy [97] zwrócono uwagę na oddziaływania dipolowe, które, przy braku oczywistej ścieżki dla oddziaływań nadwymiernych między łańcuchami, mogą prowadzić do uporządkowania dalekiego zasięgu w temperaturach rzędu 10 K, jeśli tylko wartości całki J jest odpowiednio duża.

Syntezy prowadzone z różnymi rozpuszczalnikami wprowadzały do sieci nieporządek różnego stopnia. Z powodu silnej zależności χ_{AC} od częstości powyższe magnetyki zaklasyfikowano do szkieł klastrowych (*cluster glass*), fazy pośredniej między szkłem spinowym a superparamagnetykiem. Tylko związek syntetyzowany bez rozpuszczalnika nie wykazywał własności szklistych. Bardzo ciekawym układem ze względu na bardzo powolną relaksację był, badany ostatnio, związek $[\text{MnTPP}][\text{TCNE}]\cdot 2(1,3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)$ z przejściem szklistym przy temperaturze $T_g \approx 4 \text{ K}$ [77,117]. Czas relaksacji w pobliżu przejścia sięgał 10^6 s , a kształt histerezy dla $T > T_g$ był zależny od prędkości zmiany pola. Własności te opisano w ramach modelu fraktalnego szkła spinowego (Rozdz.4.4.1) z wymiarem fraktalnym, zmieniającym się z temperaturą.

Dotychczasowe prace autorstwa W. Haase i in. [102-106,114-116] dotyczyły głównie podstawień grup alkoxylowych $R = \text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$, z zamiarem badania wpływu odległości między łańcuchami na uporządkowanie magnetyczne dalekiego zasięgu. Dodatkowym ambitnym celem było poszukiwanie związków wykazujących oprócz własności magnetycznych także fazę ciekłokrystaliczną. Syntetyzowano i zbadano modyfikacje z $n = 4, 6, 8, 10, 11, 12$ i 14 . Okazało się, że trzy związki z najdłuższymi grupami R ($n = 10, 12$ i 14) powyżej temperatury pokojowej przechodziły w fazę ciekłokrystaliczną o hexagonalnej strukturze dyskotycznej, w której kompleksy MnR_4TPP^+ i rodniki TCNE^- były tylko częściowo uporządkowane [102,103]. Oprócz grup alkoxylowych badano także związki z $R = \text{Cl}, \text{CN}$ oraz F . Próbkę otrzymywano w postaci proszku lub bardzo drobnych krystalitów. Warunki kilkietapowej syntezy, badania spektroskopowe, strukturalne, kalometryczne oraz podstawowe badania magnetyczne

opisane są w obszernej pracy doktorskiej K. Falka [107]. Tabela IV przedstawia podstawowe dane uzyskane dla wybranych związków: odległość między łańcuchami, temperaturę przejścia do stanu z uporządkowaniem dalekiego zasięgu, pole koercji, całą wymiany J_{intra} wyliczoną wg modelu [118].

Tabela IV Odległość między łańcuchami, temperatura przejścia do stanu z uporządkowaniem dalekiego zasięgu, pole koercji w $T = 4.3$ K, całka wymiany J_{intra} wyliczoną wg modelu [118] dla $[MnR_4TPP][TCNE]*solvent$. Dane dla $R = CH_3$ pochodzą z pracy [102], a pozostałe z [107].

R	d	T_c	H_c	J_{intra}
CH_3		7.9 K		-76.4 K
$OC_{10}H_{21}$	24.2 Å	21.7 K	2980 Oe	-116.7 K
$OC_{12}H_{25}$	30.8 Å	22 K	5000 Oe	-178.1
$OC_{14}H_{29}$	31.2 Å	20.5 K	2960 Oe	-148 K
CN		≈ 18 K	2000 Oe	-58.5 K
F (para)	13.7 Å	≈ 28 K	4260 Oe	-236 K
F (ortho)			510 Oe	-109.2 K

Dalsze badania związków wymienionych w Tabeli IV były przedmiotem prac autorstwa Bałanda i in. [104,116], Tomkowicz i in.[108] oraz Bałanda [119]. Dla wyjaśnienia natury stanu z uporządkowaniem dalekiego zasięgu wykonano pomiary podatności dynamicznej dla różnych częstości i amplitud pola zmiennego w zerowym lub niezerowym stałym polu zewnętrznym, pomiary składowych harmonicznych χ_{AC} oraz pomiary namagnesowania $M(T)$ i $M(H)$ według procedur stosowanych w badaniu szkieł spinowych.

Kształt występującej w temperaturze T_c anomalii χ_{AC} dla próbek z grupą alkoxylową $R = OC_nH_{2n+1}$ różnił się od osobliwości obserwowanych dla $R = F, CN$, czy też wspomnianych wyżej wyników Millera, Epsteina i in.[96-101]. Gwałtowny wzrost wartości podatności od strony wysokich temperatur (prawe zbocze pików) sugerował przejście fazowe PM – FM, jednak dość silna zależność wartości χ_{AC} oraz położenia maksimum od częstości pola zmiennego świadczyły o własnościach typu szkła spinowego. Z kolei pętla histerezy nie miała typowego dla szkieł kształtu litery „S”, a dla $R = OC_{12}H_{25}$ na krzywej pierwotnej w polu $H_{cr} = 4.2$ kOe widoczne było przejście *spin flop* [116]. Zależności temperaturowe χ_{AC} dla $R = F$ lub CN, silnie zależne od częstości, były mniej gwałtowne, ale nie były to anomalie typu „cusp” występujące dla szkieł spinowych; przypominały raczej wyniki otrzymywane dla materiałów amorficznych [120]. Obecność stałego pola zewnętrznego przesunęła obszar zależności od częstości w stronę niższych temperatur a jednocześnie ujawniła drugą osobliwość, pojawiającą się w temperaturze T_t poniżej T_c . Została ona zinterpretowana jako związana z przejściem typu *reentrant spin glass* (RSG), chociaż termin ten zarezerwowany jest dla przejścia FM – SG na diagramie fazowym dla oddziaływań isingowskich (Rozdz.3.4, Rys.11). Dla $R = OC_{14}H_{29}$ anomalia ta była widoczna nawet w zerowym polu, natomiast już w $H_{DC} = 50$ Oe pojawiała się trzecia anomalia. Wartości χ' i χ'' były zależne od amplitudy pola zmiennego tylko dla anomalii w T_t . Gdy rosło natężenie zewnętrznego pola magnetycznego H_{DC} , anomalia w $T_c(H)$ i anomalia w $T_t(H)$ zachowywały się w odmienny sposób: pierwsza nieznacznie przesunęła się w stronę wyższych temperatur i bardzo malała, natomiast druga przesunęła się w stronę niższych temperatur i zanikała o wiele wolniej, wciąż wykazując silną zależność od częstości. W polu $H_{DC} = 5$ kOe widoczna była już tylko anomalia w $T_t(H)$, kształtem $\chi'(T)$ i $\chi''(T)$ i dużą wartością parametru X (Wzór 47, Tabela III) przypominająca

relaksacje superparamagnetyczne. Wyniki uzyskane dla $R = F$ (para), CN i CH_3 były jakościowo podobne, chociaż silniejsza zależność χ_{AC} od częstości i bardziej szklisty charakter utrudniały rozróżnienie dwóch przejść. Składowa urojona podatności wymienionych związków, a także układów z grupą alkoxylową, sięgała ok. 25 % składowej rzeczywistej, a więc więcej niż w typowych szklach spinowych. Tak duże straty są objawem złożonych i silnych procesów relaksacyjnych w badanych związkach niskowymiarowych.

Podatność próbki z fluorem podstawionym w pozycję *ortho* (F-ortho) w sposób zasadniczy różniła się od wyników uzyskanych dla poprzednich próbek. Zarówno straty, jak i przesunięcie maximum χ' z częstością były bardzo duże, podobnie jak obserwuje się dla superparamagnetyków.

5.3 Podatność dynamiczna i analiza własności relaksacyjnych związków z grupą $R = OC_nH_{2n+1}$ ($n = 10, 12, 14$)

Kolejność prezentacji wyników otrzymanych dla poszczególnych związków została ustalona w sposób obrazujący przejście od własności najbardziej zbliżonych do ferromagnetyzmu w kierunku cech bardzo bliskich własnościom molekularnych nanodrutów magnetycznych. Taką zmianę własności obserwowano gdy na peryferiach kompleksu porfiryнового podstawiano następujące grupy funkcyjne:

w pozycji *para* grupy alkoxylowe $OC_{12}H_{25}$, $OC_{14}H_{29}$, następnie grupę CH_3 , a dalej atom fluoru w pozycji *para*, *meta* i *ortho*.

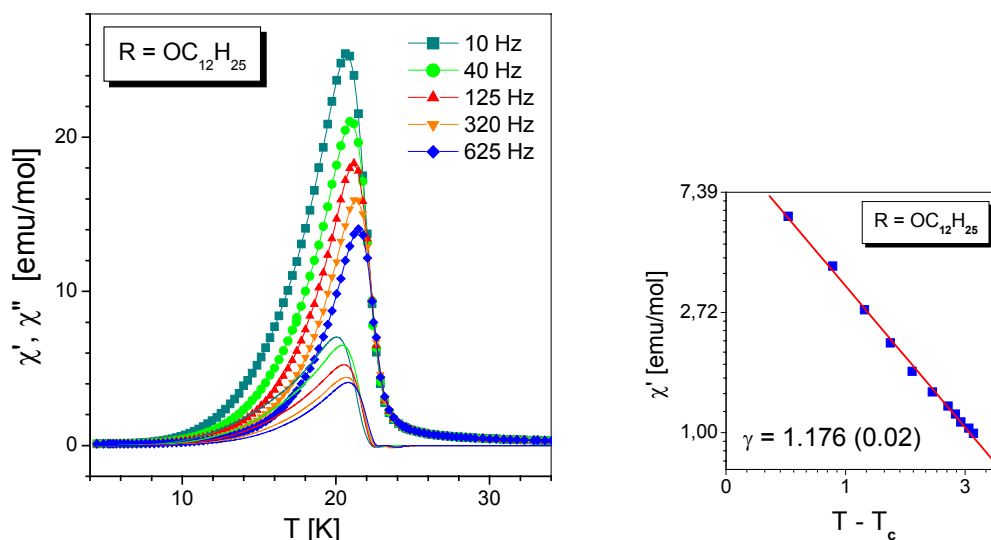
Pomiary dla próbek proszkowych wymienionych związków zostały wykonane przy pomocy komercyjnego podatnościomierza AC typu Lake Shore 7225 [119], pracującego w zakresie częstości 1 Hz – 10000 Hz i dużej rozpiętości amplitudy pola zmiennego h . Przyrząd ten posiada dodatkową opcję pomiaru namagnesowania metodą ekstrakcji, wykorzystującą ruch próbki w obrębie cewek wtórnych. Wyniki pomiarów magnetyzacji dla małych wartości M są jednak nieco mniej dokładne niż wyniki dostarczane przez magnetometrii squidowe, dlatego też przytoczonych jest tylko kilka pomiarów relaksacji namagnesowania i termoremanencji. Niewielka część z przedstawionych poniżej danych eksperymentalnych była już publikowana; ponieważ jednak są one w niniejszej pracy analizowane, wybrane rezultaty zostały z odpowiednim odnośnikiem zamieszczone.

5.3.1 Grupa funkcyjna $R = OC_{12}H_{25}$

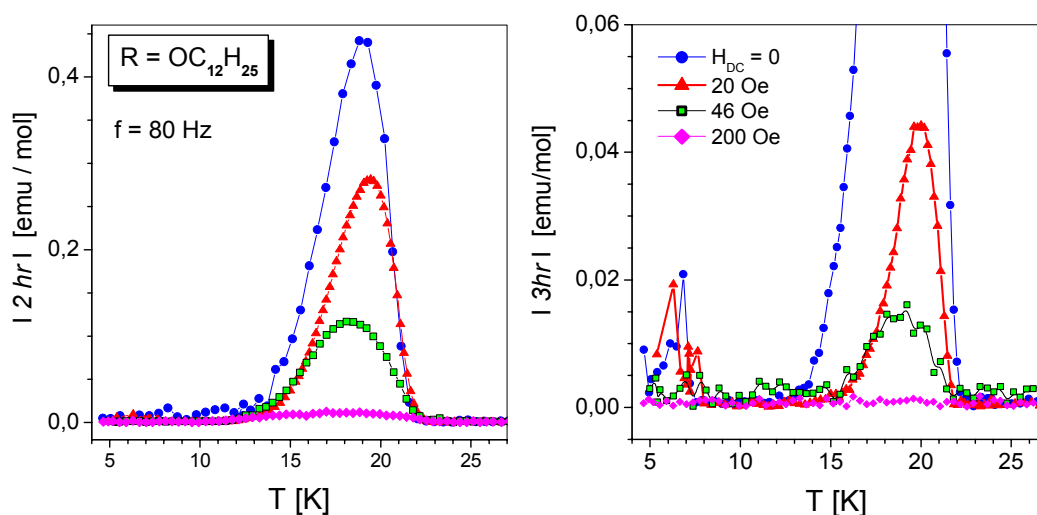
Podatność dynamiczna $[Mn(OC_{12}H_{25})_4TPP][TCNE]*2PhMe$ w funkcji temperatury mierzona w polu zmiennym o różnej częstości przedstawiona jest na Rys.23. Interesujące jest, że podstawienie grupy alkoxylowej zwiększającej odległości między łańcuchami aż do $\sim 30 \text{ \AA}$ stworzyło warunki do powstania uporządkowania magnetycznego z gwałtownym przejściem fazowym w temperaturze $T_c = 22 \text{ K}$. Jako temperaturę krytyczną T_c przyjmuje się temperaturę, w której występuje punkt przegięcia prawego zbocza piku podatności χ' , a jednocześnie, przy chłodzeniu próbki, pojawia się niezerowa wartość χ'' (*onset*). Wykładnik krytyczny γ przejścia fazowego równy jest 1.176 (0.02), a więc bliski wartości przewidzianej dla trójwymiarowej sieci magnetycznej z oddziaływaniem Isinga (Tabela II). Duża wartość podatności w przejściu oraz pomiary namagnesowania [104] wskazują na przejście do ferrimagnetycznego stanu z niezerowym momentem magnetycznym, który to stan posiada jednocześnie cechy szkła spinowego, manifestujące się m.in. przez silną zależność χ_{AC} od częstości. Parametr X (47) wynosi 0.022. Podatność χ_{AC} nie zależy od amplitudy pola zmiennego, co sprawdzane było dla h z przedziału 1 Oe – 20 Oe. Silny spadek χ_{AC} z obniżaniem temperatury widoczny na Rys.23 może być

związany ze wzrostem anizotropii (wzór 45), a także własnościami relaksacyjnymi charakterystycznymi dla szkieł spinowych.

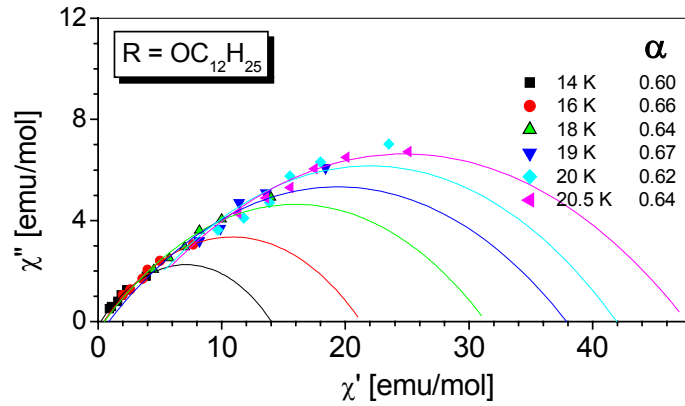
Obecność niezerowego momentu spontanicznego potwierdza wynik pomiaru drugiej harmonicznej (Rys.24) proporcjonalnej do nieliniowej podatności drugiego rzędu (Rozdz. 4). Druga harmoniczna jest tu o rząd silniejsza od trzeciej harmonicznej, jest też nieco słabiej tłumiona przez obecność zewnętrznego pola magnetycznego. W temperaturze T_t równej ok. 8 K trzecia harmoniczna wykazuje kolejną osobliwość, która, chociaż słaba, sugeruje przejście fazowe do fazy RSG. Natura stanu poniżej T_t oraz ewolucja przejścia fazowego w stronę superparamagnetycznego blokowania, obserwowanego w następnych związkach, będzie przedmiotem dyskusji poniżej.



Rys.23 Zależność temperaturowa χ' (symbol+linia) i χ'' (linia) dla związku $[\text{Mn}(\text{OC}_{12}\text{H}_{25})_4\text{TPP}][\text{TCNE}]\cdot 2\text{PhMe}$ mierzona w polu zmiennym o różnej częstotliwości [104]. Obok: zależność χ' vs. $T-T_c$ w skali log-log..

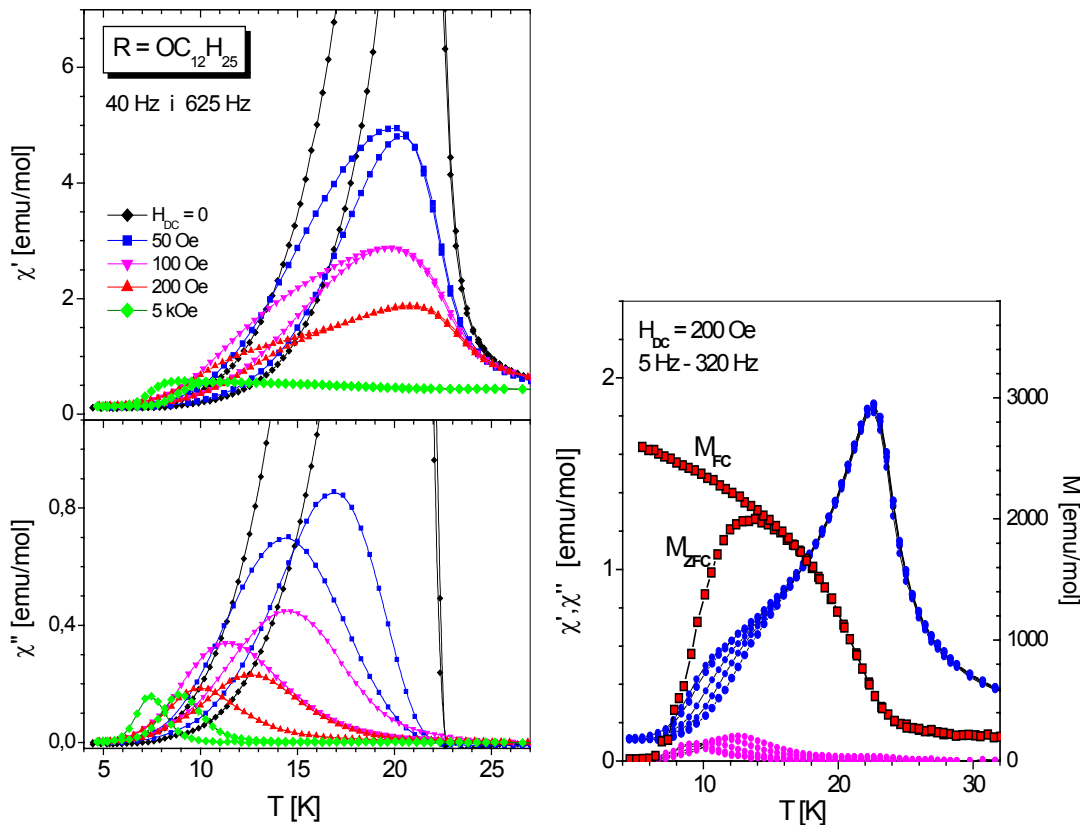


Rys. 24 Wartości bezwzględne drugiej $2hr$ i trzeciej $3hr$ harmonicznej indukowanego sygnału, proporcjonalne do nieliniowej podatności χ_2 i χ_3 w zerowym i niezerowym polu zewnętrznym. Częstota fundamentalna $f=80$ Hz.



Rys.25 Wykresy Arganda χ'' vs. χ' dla częstości pola AC z przedziału (10 – 625) Hz w temperaturach bliskich T_c . Parametr α rozkładu czasów relaksacji nie zmienia się z temperaturą.

Wykres Arganda skonstruowany na podstawie danych z Rys.23 przedstawiony jest na Rys.25. Widać, że zakres częstości z przedziału (10 – 625) Hz jest niewystarczający do rejestracji całego obszaru czasów relaksacji występujących w próbce. W temperaturze $T = 20$ K maksimum strat występuje dla $f = 10$ Hz ($\tau = 10^{-1}$ s), natomiast przy obniżaniu temperatury czas relaksacji rośnie i wychodzi poza zakres dostępny eksperymentalnie.

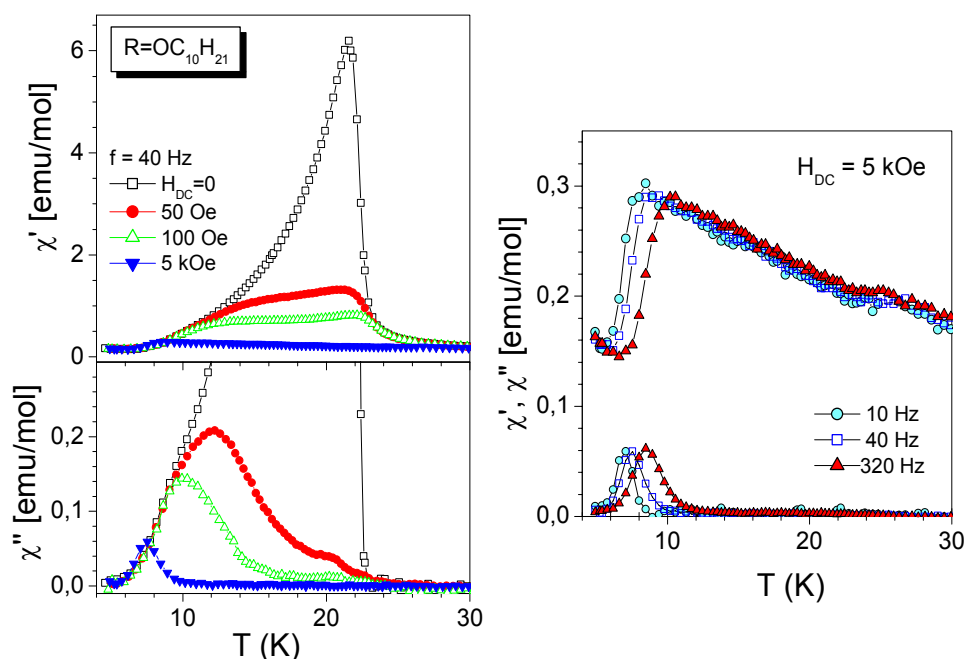


Rys.26 χ' i χ'' mierzone z częstością $f = 40$ Hz i 625 Hz w obecności zewnętrznego pola magnetycznego. Obok: χ_{AC} w polu $H_{DC} = 200$ Oe i nieodwracalność przebiegu namagnesowania ZFC i FC w tym samym polu [104].

Rysunek 26 przedstawia wpływ zewnętrznego pola magnetycznego na wartość χ' i χ'' . Obszar zależny od częstości zawęża się i przesuwają w stronę niższych temperatur. Zachowanie to ilustruje wspomniane wyżej porządkowanie przez pole momentów magnetycznych skorelowanego szkła spinowego (CSG). Wzrost pola obniża wartości χ' i χ'' , a z drugiej strony powoduje pojawianie się anomalii podatności w $T \leq T_t$.

5.3.2 Grupy funkcyjne $R = OC_{10}H_{21}$ i $R = OC_{14}H_{29}$

W przypadku próbki z grupą $R = OC_{10}H_{21}$ zależność temperaturowa χ_{AC} dla kilku natężeń pola H_{DC} , pokazana na Rys.27 jest podobna do wyniku otrzymanego dla $R = OC_{12}H_{25}$. Widoczne jest silne tłumienie podatności w pobliżu przejścia i nieznaczne przesuwanie się T_c w stronę wyższych temperatur. W obecności pola H_{DC} krzywe $\chi'(T)$ i $\chi''(T)$ można złożyć z dwóch anomalii: pierwszej związanej z przejściem w T_c i drugiej, niskotemperaturowej, występującej w T_t . Druga anomalia, widoczna dla χ'' w polu 50 Oe przy $T_t \approx 12$ K, ze wzrostem pola szybko przesuwa się w stronę niższych temperatur. W polu $H_{DC} = 5$ kOe, widoczny jest tylko ślad przejścia fazowego ($T \approx 25$ K); w temperaturach poniżej 10 K następuje gwałtowny spadek χ' , a pik χ'' mierzony przy wyższej częstości przesuwa się w stronę wyższych temperatur jako całość. Wzrost χ' w temperaturze ciekłego helu pochodzi od niewielkiej ilości niezwiązanych centrów paramagnetycznych.

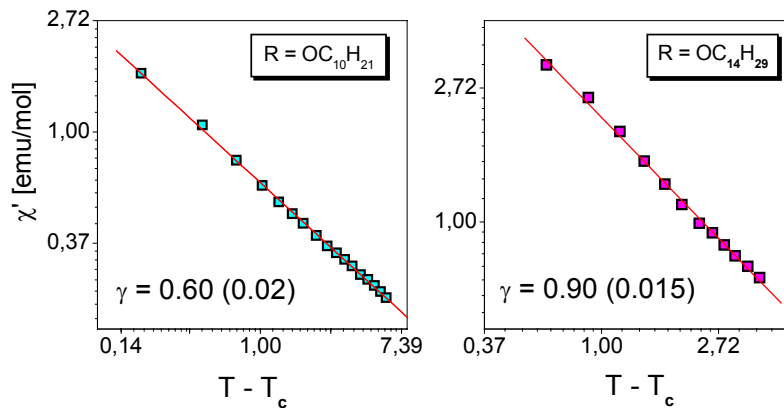


Rys.27 Podatność χ_{AC} dla $R = OC_{10}H_{21}$ w zerowym i niezerowym zewnętrznym polu magnetycznym. Obok: W polu $H_{DC} = 5$ kOe, przy wzroście częstości, pik χ'' przesuwa się w stronę wyższych temperatur jako całość; w $T \approx 25$ K widoczny ślad przejścia w T_c [108].

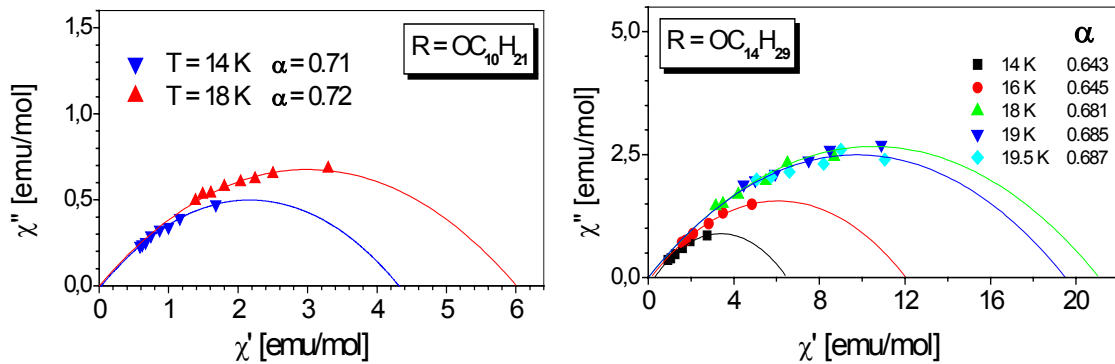
W polu zerowym przejście fazowe do stanu uporządkowanego dla $R = OC_{10}H_{21}$ jest mniej gwałtowne niż w próbce z $R = OC_{12}H_{25}$. Rys.28 przedstawia zależność χ' vs. $(T-T_c)$ dla $R = OC_{10}H_{21}$ i następnej grupy, $R = OC_{14}H_{29}$ wraz z wyznaczonymi wartościami indeksu γ . Dla pierwszej próbki $\gamma = 0.60$, przy $T_c = 22.5$ K, co jest wartością o wiele niższą od $\gamma = 1$ przewidzianego przez teorię średniego pola. Wartości mniejsze od 1 obserwowane były dla szkielek spinowych z małą koncentracją momentów magnetycznych i wartość γ

rosła ze wzrostem koncentracji przy zbliżaniu się do granicy ferromagnetyzmu [121]. Dla drugiej próbki – $\gamma = 0.9$ przy $T_c = 21.2$ K. Parametr X przesunięcia T_c z logarytmem częstości wynosi 0.022 i 0.024 odpowiednio dla $R = OC_{10}H_{21}$ i $R = OC_{14}H_{29}$. Podatność w przejściu w T_c jest nieliniowa;

Na Rys. 7.9 porównano wykresy Arganda otrzymane z pomiarów podatności przy częstościach z zakresu (10 – 1000) Hz. Tak jak poprzednio, czas relaksacji w pobliżu przejścia wynosi ok. 10^{-1} s, a przy niższych temperaturach rośnie i nie mieści się już w oknie pomiarowym metody AC. Parametr α rozkładu czasów relaksacji dla próbki pierwszej jest nieco wyższy, co dobrze koreluje z wartościami parametrów X i γ , również wskazujących na bardziej szklisty charakter tej próbki.



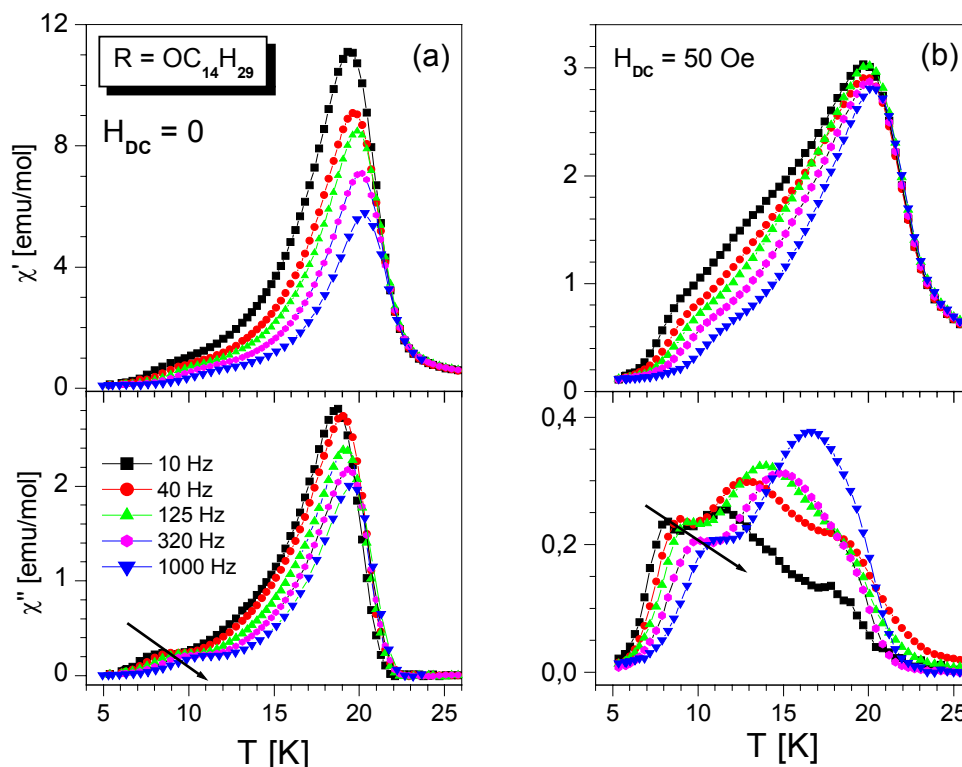
Rys.28 Zależność χ' vs. $T - T_c$ w skali log-log dla $R = OC_{10}H_{21}$ oraz $R = OC_{14}H_{29}$.



Rys.29 Wykresy Arganda w przedziale częstości (10 – 1000) Hz dla związków z $R = OC_{10}H_{21}$ i $R = OC_{14}H_{29}$.

Dla próbki z najdłuższą grupą funkcyjną, $R = OC_{14}H_{29}$, niskotemperaturowa anomalia podatności χ_{AC} występuje nawet bez pola zewnętrznego. W przeciwieństwie do wyniku dla $R = OC_{12}H_{25}$ pokazanego na Rys.24, pomiar podatności nieliniowej χ_3 (3hr) nie pokazał żadnej osobliwości w obszarze $T = 8$ K. Rys.30 przedstawia χ' i χ'' mierzone z różną częstością w polu zerowym i polu $H_{DC} = 50$ Oe. Obecność pola zmienia całkowicie obraz strat związanych z relaksacją: podczas gdy dla $H_{DC} = 0$ składowa urojona malała z częstością (lewa część łuku na diagramie Arganda), w polu 50 Oe przy temperaturach bliskich T_c składowa χ'' dla większej częstości początkowo wzrasta, a potem dopiero maleje. Można wnioskować, że czas relaksacji w temperaturze ok. 20 K wynosi ok. $(1/40 \text{ Hz}) = 2 \cdot 10^{-2}$ s, a więc prędkość relaksacji w polu wzrosła. Na zależności χ'' vs. T (Rys.30),

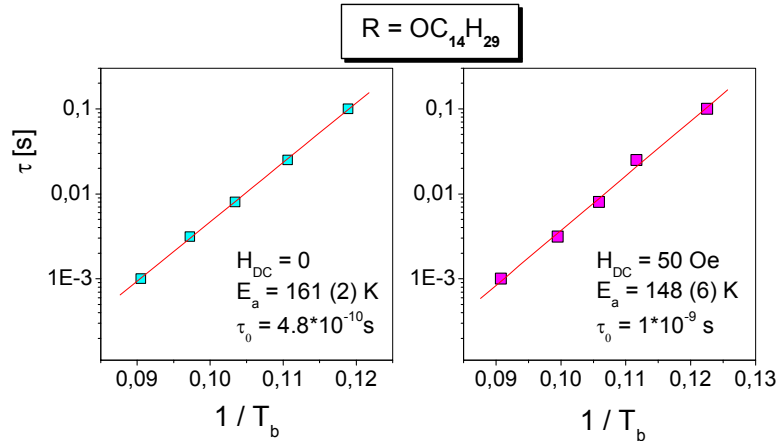
oprócz osobliwości w T_c i w T_t , pojawia się pośrodku dodatkowe maksimum, a temperatura, przy której to maksimum występuje, bardzo silnie zmienia się z częstotliwością. Tę dodatkową osobliwość można początkowo skojarzyć z dwuetapowym przejściem do fazy szkła gdy oddziaływanie między momentami jest typu Heisenberga (Rys.11b).



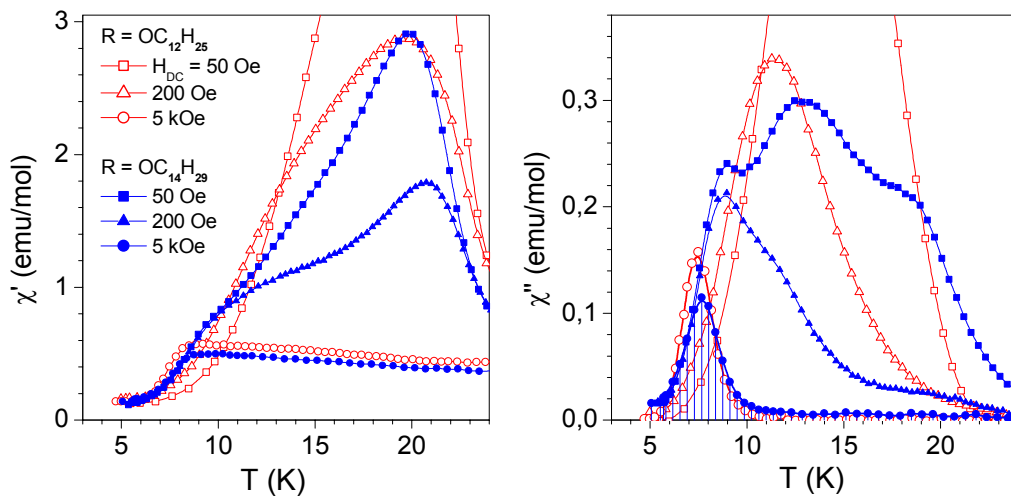
Rys.30 Zależność temperaturowa χ' i χ'' dla $R = OC_{14}H_{29}$ w polu $H_{DC} = 0$ i 50 Oe mierzona z różną częstotliwością. Strzałka pokazuje kierunek przesuwania się dodatkowego maksimum χ'' przy wzroście częstotliwości [108].

Wykres $\tau(=1/f)$ vs. $1/T_t$ zgodnie z (46) dla anomalii w T_t zaznaczonej strzałką na Rys.30 pokazany jest na Rys.31. Kąt nachylenia otrzymanej prostej jest równy energii aktywacji E_a procesu relaksacyjnego. Dla $H_{DC} = 0$ $E_a = 161(2)$ K, przy $\tau_0 = 4.8 \cdot 10^{-10}$ s, dla $H_{DC} = 50$ Oe energia $E_a = 148(6)$ K, przy $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-9}$ s. Przez analogię do blokowania superparamagnetyków temperaturę T_t będziemy nazywać dalej temperaturą blokowania ($T_t = T_b$), uwzględniając fakt że dla próbki $R = OC_{14}H_{29}$ anomalia w T_t występuje nawet bez pola oraz że nie zaobserwowano tu osobliwości trzeciej harmonicznej, która uzasadniałaby tłumaczenie jej w języku szkieł spinowych. Obiektami, dla których ma miejsce blokowanie momentów magnetycznych, są prawdopodobnie segmenty łańcuchów lub podłużne klastry wewnątrz ziaren, jako że oględziny próbek przy pomocy mikroskopu elektronowego nie stwierdziły obecności nanocząstek.

Rys.32 przedstawia porównanie ewolucji χ' i χ'' w zewnętrznym polu magnetycznym przy przejściu RSG dla $R = OC_{12}H_{25}$ oraz przy blokowaniu występującym dla $R = OC_{14}H_{29}$. W przypadku RSG anomalia χ'' jako całość przesuwa się przy zmianie pola, podczas gdy dla $R = OC_{14}H_{29}$ lewe zbocze anomalii χ'' nie zmienia położenia na osi temperatury.



Rys.31 Wykresy Arrheniusa dla anomalii zaznaczonych strzałką na Rys.30.



Rys.32 Porównanie ewolucji χ' i χ'' w zewnętrznym polu magnetycznym przy przejściu RSG dla $R = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ (symbole puste) oraz blokowaniu dla $R = \text{OC}_{14}\text{H}_{29}$ (symbole pełne).

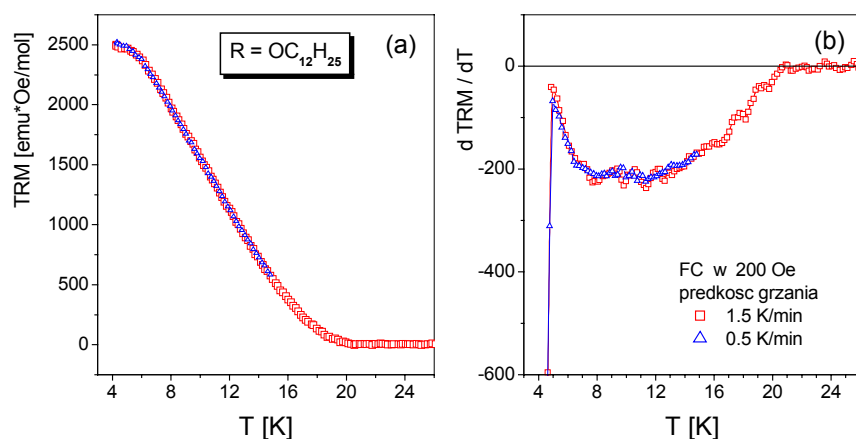
Tabela V podsumowuje rezultaty analizy własności relaksacyjnych uzyskane z pomiarów podatności dynamicznej dla związków z grupą alkoksyłową. Analiza objęła tylko obszar wyższych temperatur i krótkie czasy relaksacji (do 0.1 s) dostępne dla metody AC. We wszystkich trzech związkach ferromagnetyzm współistnieje z fazą szkła spinowego, ale układ z $R = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ jest najbliższy ferromagnetykowi.

Tabela V Wartości temperatury T_c , wykładnika krytycznego γ , parametru X przesunięcia piku χ'' z $\log f$ oraz parametru α rozkładu czasów relaksacji dla wymienionych grup funkcyjnych

R	T_c	γ	X	α
$\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$	22.5 K	0.60	0.022	0.7 (14 K)
$\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	22 K	1.18	0.02	0.64 (14 K – 20 K)
$\text{OC}_{14}\text{H}_{29}$	21.2 K	0.90	0.024	0.67 (14 K – 20 K)

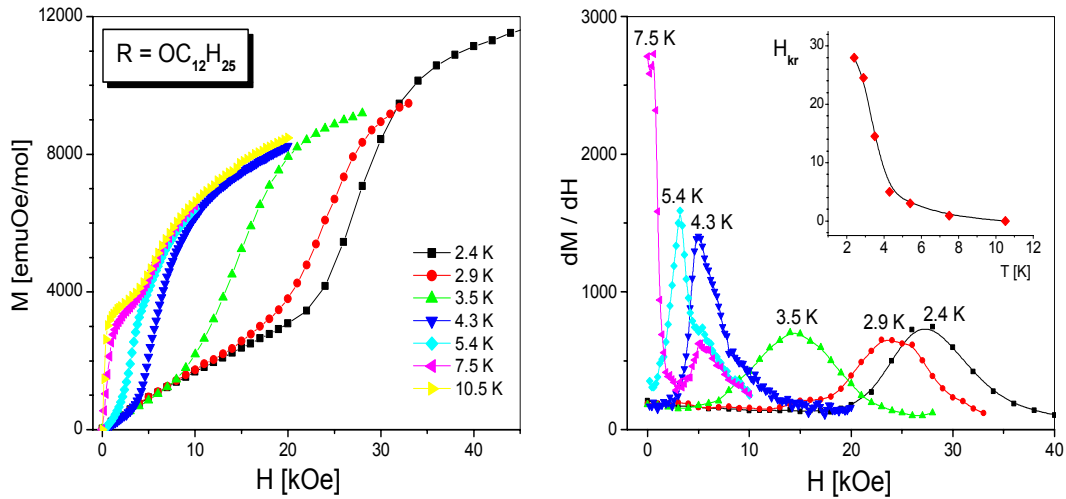
5.3.3 Relaksacja termoremanencji i namagnesowania dla związku z $R = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$

Dla ferro- lub ferrimagnetyka pomiar termoremanencji TRM w funkcji temperatury może dostarczyć informacji na temat ewentualnych zmian w uporządkowaniu magnetycznym, mających miejsce poniżej T_c . Rejestrowane zmiany TRM są wynikiem naturalnej relaksacji namagnesowania po wyłączeniu pola, przy jednoczesnej zmianie szybkości relaksacji spowodowanej wzrostem temperatury. Wynik pomiaru TRM dla związku z $R = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ zamieszczony na Rys.33 przedstawia magnetyzację próbki, która, przed wyłączeniem pola, była schłodzona od $T = 60 \text{ K}$ do $T = 4.2 \text{ K}$ w polu 200 Oe . Zależność $d\text{TRM}/dT$, otrzymana przy dwóch różnych prędkościach grzania, pokazuje, że relaksacja w temperaturze 4.2 K jest powolna. Prędkość relaksacji wzrasta przy podgrzewaniu i ustala się w temperaturze ok. 8 K , począwszy od której TRM spada w sposób liniowy z temperaturą, by następnie, stopniowo zwalniając, dążyć do zera w $T = T_c$. Rys.33b ilustruje jakościową zmianę relaksacji dla $T \leq 8 \text{ K}$, czyli poniżej przejścia RSG.



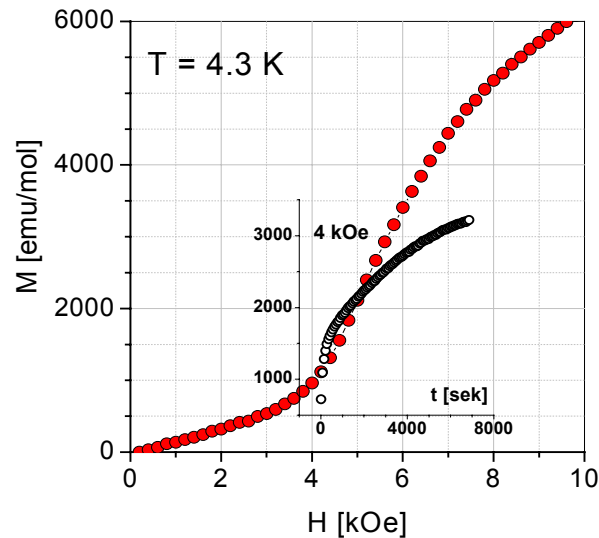
Rys.33 (a) Spadek termoremanencji z temperaturą i (b) pochodna $d\text{TRM}/dT$ dla dwóch prędkości grzania dla $R = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$.

W celu lepszego poznania własności naszego związku, badano relaksację namagnesowania w polu. Interesujący zwłaszcza był obszar najniższych temperatur. Przeprowadzone wcześniej pomiary namagnesowania [116] stwierdziły istnienie przejścia „*spin flop*” z polem krytycznym $H_{kr} \approx 4 \text{ kOe}$ w $T = 4.2 \text{ K}$. Istnienie tego przejścia wskazuje na antyferromagnetyczne oddziaływania obecne w układzie, zgodnie z tym, co sugerowano w modelu [112]. Trzeba zauważyć, że nie chodzi tu o antyferromagnetyczne sprzężenie spinów wzdłuż łańcucha, lecz o oddziaływanie między łańcuchami lub ich wiązkami. Autorzy artykułu [96] zauważyli, że znak i wartość parametru anizotropii jednojonowej może mieć decydujący wpływ na charakter (ferro- lub antyferromagnetyczny) oddziaływania dipolowego między spinami sąsiednich łańcuchów. Tak więc przejście „*spin flop*” ma swój początek w asymetrii lokalnego otoczenia jonów Mn^{III} , która prawdopodobnie może zmieniać się z temperaturą. [116]. W rezultacie, krzywe namagnesowania mierzone w kilku temperaturach poczynając od $T = 2.4 \text{ K}$ bardzo różnią się między sobą (Rys.34). Pole krytyczne H_{kr} szybko spada z temperaturą i staje się równe zero w $T \approx 8 \text{ K}$, czyli w temperaturze przejścia RSG. Następna osobliwość widoczna na krzywych $M(H)$ dla $T = 7.5 \text{ K}$ i 10.5 K w polu ok. 5 kOe jest, związana prawdopodobnie z przeorientowywaniem się momentów całych klastrów.



Rys.34 Krzywe namagnesowania mierzone w różnych temperaturach [116].
Obok: pochodne dM/dH i wyznaczona zależność pola krytycznego od temperatury.

Na rysunku 35 pokazano krzywą magnesowania $M(H)$ mierzoną z szybkością ok. 1 min na punkt (tutaj 0.2 kOe na minutę) oraz wykres zależności czasowej $M(t)$ w polu $H = 4$ kOe. Widać, że w obszarze przejścia, wartości $M(H)$ zmierzone wg ustalonej procedury są kilka razy niższe od wartości, jakie otrzymalibyśmy odczekując w każdym punkcie aż $M(H,t)$ osiągnie nasycenie.



Rys.35 Krzywa magnesowania $M(H)$ w $T = 4.3$ K dla próbki z $R = OC_{12}H_{25}$ w porównaniu z zależnością czasową $M(t)$ w polu $H = 4$ kOe w tej samej temperaturze.

Dla zbadania jak zmienia się prędkość relaksacji przy kolejnych wartościach pola, zmierzono zależności czasowe $M(t)$ dla $H_{DC} = 2$ kOe, 4 kOe, 6 kOe, 8 kOe, 10 kOe i 12 kOe w $T = 4.2$ K (Rys.36). Dopasowanie do danych doświadczalnych zależności eksponencjalnej z jednym czasem charakterystycznym ($M(t) = A - M^* \exp(-t/\tau)$) nie powiodło się.

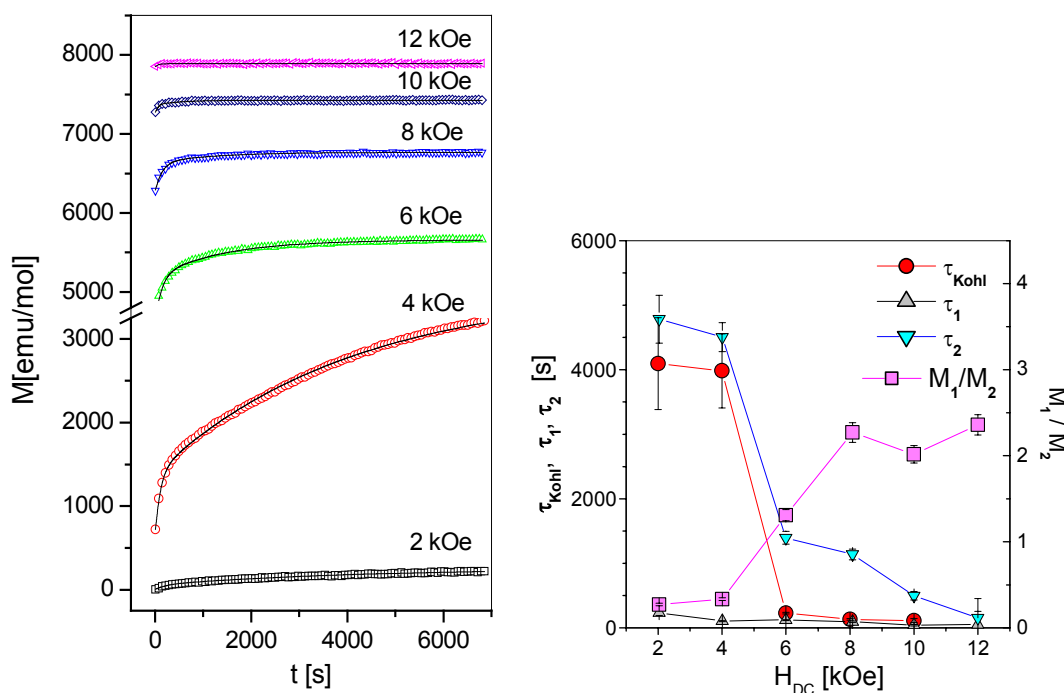
Można było natomiast dopasować wzór Kohlrausha (23)

$$(M(t) = A - M \cdot \exp(-(t/\tau)^\beta))$$

lub wyrażenie z dwoma czasami relaksacji

$$(M(t) = A - M_1 \exp(-t/\tau_1) - M_2 \exp(-t/\tau_2)).$$

Próba dopasowania dwóch czasów zamiast jednego średniego, wynikającego z (23), miała na celu przekonanie się czy badany układ niskowymiarowy może być przedstawiony jako składający się z powolniejszych obiektów (klastrow) oraz szybszych (prawdopodobnie łańcuchów), zgodnie z modelem fenomenologicznym z pracy [78]. Czas startowy fitu, t_0 , był ustalony na 200 s. Parametr R jakości dopasowania był w obu przypadkach podobny. Wyniki obydwóch dopasowań podane są w Tabeli VI VII oraz porównane w prawej części Rys.36. Widać, że stan układu przed i po przejściu *spin flop* (faza II) różni się zasadniczo. Dla $H \leq 4$ kOe, (faza I), w układzie występują oddziaływania antyferromagnetyczne, namagnesowanie jest małe, a średni czas relaksacji τ_{Kohl} wynosi ok. 4000 s. Dla $H \geq 6$ kOe, po przejściu do fazy II, w której dominują oddziaływania ferromagnetyczne, czas relaksacji jest kilkadziesiąt razy krótszy. Faza II wydaje się jednak być mniej uporządkowana ponieważ zmalała wartość wykładnika β . Próba opisu zależności $M(t)$ przy pomocy dwóch czasów τ_1 i τ_2 prowadzi do podobnych wniosków: w fazie I udział procesów z krótkim czasem relaksacji jest znikomy i dominuje długi czas τ_2 , natomiast po przejściu procesy z długim czasem zanikają.



Rys.36 Zależność czasowa namagnesowania dla $R = OC_{12}H_{25}$ przy $T = 4.3$ K w polu magnetycznym zmieniającym się kolejno co 2 kOe. Obok: zależność od pola czasu relaksacji τ_{Kohl} wyznaczonego z dopasowania do tzw. „rozciągniętej eksponenty” oraz czasów τ_1 i τ_2 wraz ze stosunkiem odpowiednich amplitud, M_1/M_2 otrzymanych z dopasowania dwóch eksponent. Szczegółowe wyniki są zamieszczone w Tabeli VI VII.

Tabela VI Parametry dopasowania wzoru Kohlrausha ($M(t) = A - M \cdot \exp(- (t/\tau)^\beta)$) do danych doświadczalnych z Rys.36; liczby w nawiasie oznaczają błąd dopasowania.

H[kOe]	A [emu/mol]	M [emu/mol]	τ [s]	β	R^2
2	280(20)	270(24)	4090(710)	0.69(0.05)	0.9899
4	3800(180)	2780(220)	3985(575)	0.74(0.05)	0.9907
6	5710(5)	1530(30)	228(10)	0.38(0.01)	0.9990
8	6768(2)	684(30)	130(14)	0.42(0.02)	0.9919
10	7478(2)	340(125)	120(30)	0.28(0.06)	0.9449
12	7890(2)	45(25)	66(70)	0.31(0.2)	-

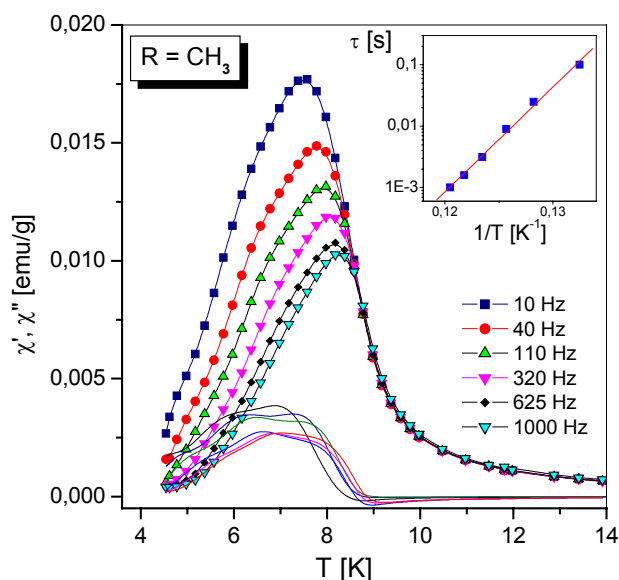
Tabela VII Parametry dopasowania wzoru $M(t) = A - M_1 \exp(-t/\tau_1) - M_2 \exp(-t/\tau_2)$ do danych doświadczalnych z Rys.36; liczby w nawiasie oznaczają błąd dopasowania.

H[kOe]	A [emu/mol]	M_1 [emu/mol]	M_2 [emu/mol]	τ_1 [s]	τ_2 [s]	R^2
2	260(8)	55(5)	203(5)	234(44)	4380(370)	0.9921
4	3600(20)	740(23)	2217(16)	104(7)	4054(88)	0.9989
6	5658(5)	618(16)	472(11)	121(7)	1394(48)	0.9956
8	6766(5)	363(10)	141(10)	135(8)	1137(82)	0.9918
10	7425(2)	117(10)	58(7)	42(10)	497(66)	0.9394
12	7890(2)	30(80)	13(90)	52(150)	152(300)	-

Warto zauważyć, że w fazie I ($H = 2$ kOe) stosunek τ_2 / τ_1 wynosi ok. 20, podobnie jak szacowana w pracy [112] liczba łańcuchów w domenie.

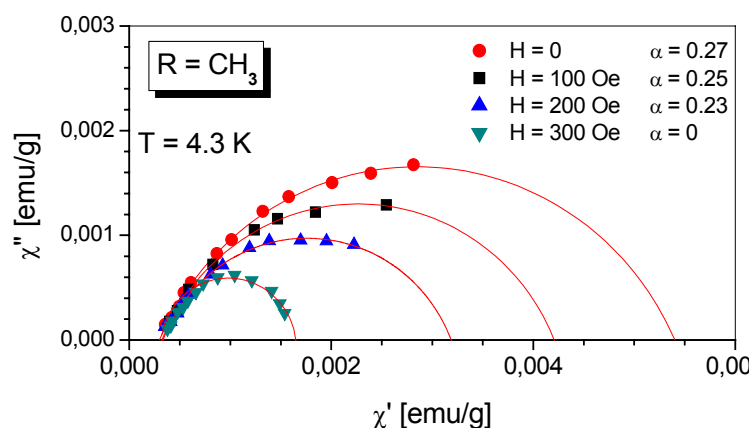
Grupa funkcyjna R = CH₃

Zależność temperaturowa podatności AC dla [Mn(CH₃)₄TPP][TCNE]*2PhMe przy częstotliwości pola zmiennego od 10 Hz do 1000 Hz przedstawiona jest na Rys.37. Zarówno wartości $\chi'(T)$ i $\chi''(T)$, jak i temperatury, przy których występują maksima, silnie zmieniają się z f . Parametr $X = 0.046$ jest wyższy niż dla szkieł spinowych, a straty sięgają 20% χ' . Dopasowanie wzoru (46a) z zależności $\chi'(T)$ dla różnych f (Rys.37 – załącznik) daje $E_a = 171(6)$ K i $\tau_0 = 5.6 \cdot 10^{-11}$ s.



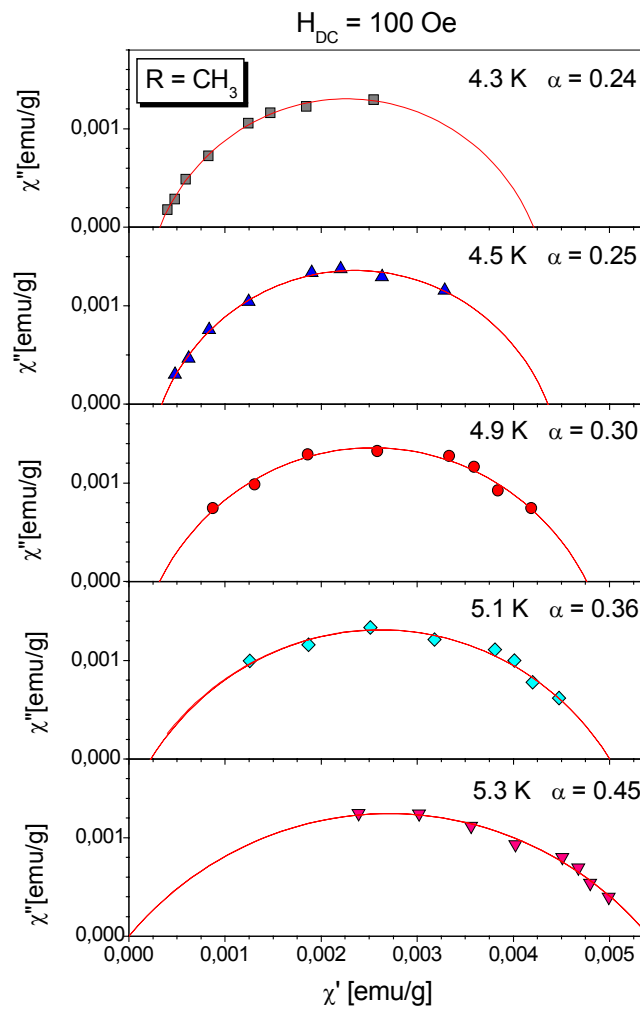
Rys.37 Zależność temperaturowa χ' (symbol+linia) i χ'' (linia) dla [Mn(CH₃)₄TPP][TCNE]*2PhMe mierzona w polu zmiennym o różnej częstotliwości. Dodatkowo: zależność Arrheniusa

Rys.38 przedstawia wykresy Arganda dla f z zakresu (10-1000) Hz dla kilku wartości natężenia zewnętrznego pola magnetycznego. Widoczne jest spektakularne skracanie czasu relaksacji przez pole oraz zwięźlenie rozkładu. Obecność pola działa więc porządkująco i w polu 300 Oe relaksacja jest debyeowska. Parametr $\alpha = 0$, tak jak w przypadku SCM.



Rys.38 Wykresy Arganda χ'' vs χ' dla częstotliwości pola AC z przedziału (10 – 1000) Hz w $T = 4.3$ K dla $R = \text{CH}_3$ w zewnętrznym polu magnetycznym $H_{DC} = 0, 100$ Oe, 200 Oe i 300 Oe [119].

Widoczne zawężanie rozkładu czasów relaksacji dane parametrem α .



Rys.39 Wykresy Arganda w przedziale (10 – 1000) Hz dla $R = \text{CH}_3$ w polu $H_{DC} = 100 \text{ Oe}$ dla kilku temperatur; widoczny wzrost rozkładu czasów relaksacji przy wzroście temperatury.

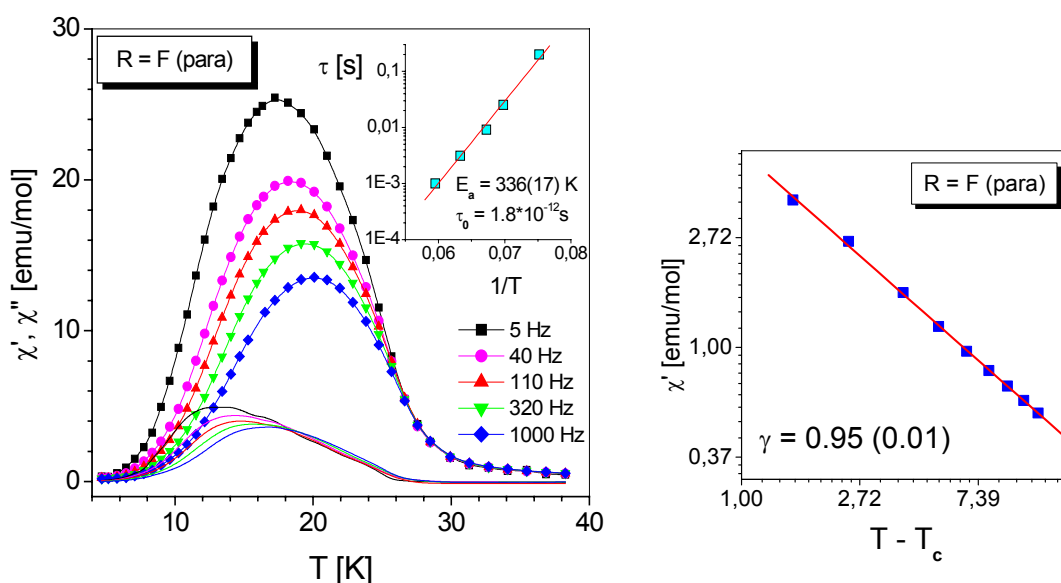
Rys.39 pokazuje wpływ temperatury na relaksację próbki umieszczonej w polu 100 Oe. Wzrost temperatury o 1 K powoduje skracanie czasu relaksacji i przechodzenie okna pomiarowego metody AC (tutaj (10 – 1000) Hz) poprzez czasy występujące w układzie. Parametr α rośnie z temperaturą, tak jak przypadku szkieł spinowych.

5.5 Własności związków z podstawieniem fluoru w pozycji *para*, *meta* i *ortho*

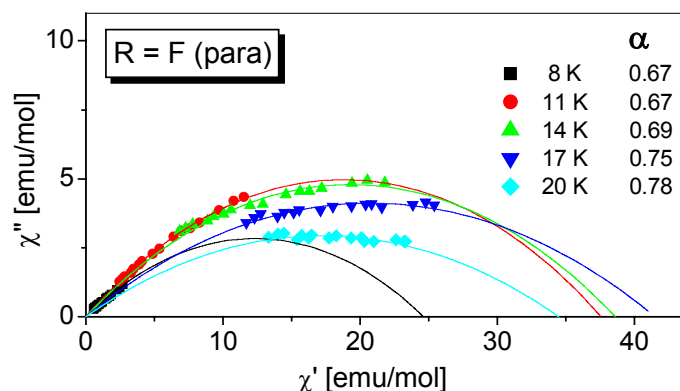
5.5.1 Para F

Rysunek 40 przedstawia podatność dynamiczną dla próbki z fluorem $[\text{MnF}_4(\text{para})\text{TPP}][\text{TCNE}] \cdot 0.5\text{MeOH}$ w pozycji *para*. Zależność od częstości jest tu bardzo silna, ($X = 0.067$) i klasyfikuje związek jako szkło klastrowe z temperaturą $T_f = 26$ K (temperatura pojawienia się niezerowej wartości χ'' przy chłodzeniu). Dopasowanie dostępnych danych do prawa Arrheniusa (46a) daje wartość bariery $E_a = 336$ (17) K z czasem charakterystycznym $\tau_0 = 1.8 \cdot 10^{-12}$ s, typowym dla szkieł. Indeks krytyczny γ bliski jest wartości przewidzianej przez model średniego pola (Tabela II).

Wykresy Arganda zamieszczone na Rys.41 wskazują na słabe zwięzanie się rozkładu czasów relaksacji przy obniżaniu temperatury od 20 K do 8 K.

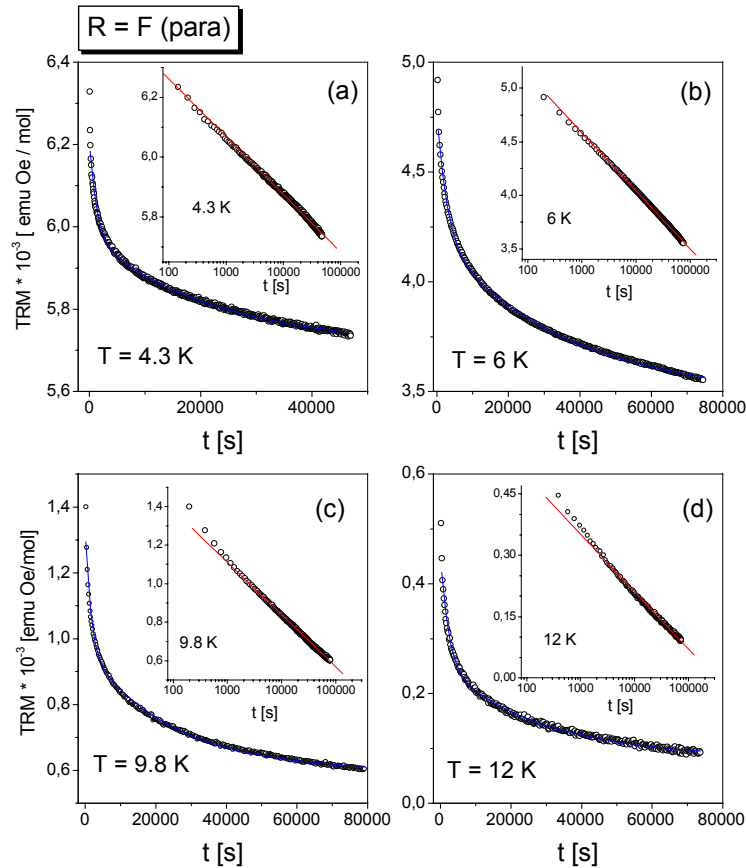


Rys. 40 Zależność χ_{AC} od temperatury przy częstości (5 – 1000) Hz dla związku z fluorem w pozycji *para* [104]; dodatkowo: wykres Arrheniusa. Obok: wyznaczenie indeksu krytycznego γ , $T_f = 26$ K.



Rys. 41 Wykresy Arganda dla $R = F$ (*para*) w kilku temperaturach dla 16-tu częstości z przedziału (5 – 1000) Hz. Parametr α rozkładu czasów relaksacji maleje nieznacznie przy obniżaniu temperatury.

Z rysunku 41 wynika, że w $T = 14$ K pomiar χ_{AC} w zakresie częstości (5 – 1000) Hz obejmuje jeszcze czasy relaksacji występujące w układzie, natomiast dla $T < 14$ K brak jest niskich częstości. Aby zbadać powolną relaksację nisko-temperaturową, wykonano czasowe pomiary pozostałości magnetycznej próbki po schłodzeniu jej od $T \approx 70$ K w polu 10 kOe. Otrzymane zależności (Rys.42) można było opisać zależnością logarymiczną lub wzorem Kohlrausha (23) $M_{TRM} = A - M_R \cdot \exp(-(t/\tau)^\beta)$. Tabela VIII przedstawia wynik dopasowania. Przy zmianie temperatury z 4.3 K do 12 K czas relaksacji maleje o cztery rzędy wielkości, a parametr β jest bardzo mały, co świadczy o dużym nieporządku w układzie.

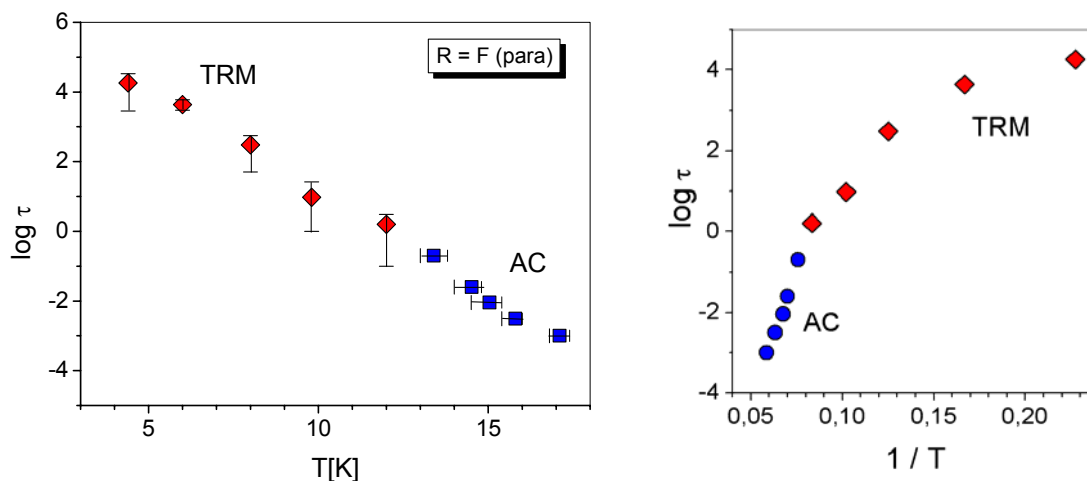


Rys.42 Zależności czasowe termoremanencji po schłodzeniu w polu 10 kOe i wyłączeniu pola. Linie ciągłe – dopasowanie do wzoru 23. Dodatkowo: te same dane w skali logarymicznej (dopasowanie gorsze).

Tabela IX Wynik dopasowania zależności $M_{TRM} = A - M_R \cdot \exp(-(t/\tau)^\beta)$ do zależności czasowych z Rys.42; liczby w nawiasie oznaczają błąd dopasowania.

T	$A \cdot 10^{-3}$ [emu/mol]	$M_R \cdot 10^{-3}$ [emu/mol]	τ [s]	β	R^2
4.3 K	4.98	2.28	18190(8500)	0.100(0.043)	0.9972
6 K	2.76	4.03	4340(1070)	0.164(0.02)	0.9979
8 K	0.82	4.64	303(250)	0.119(0.014)	0.9981
9.8 K	0.2	4.56	10(16)	0.098(0.015)	0.9985
12 K	0	3.06	2 (1.5)	0.115(0.007)	0.9925

Na rysunku 43 pokazano czasy relaksacji wyznaczone w pomiarach podatności AC i w pomiarach czasowych remanencji. Dokładność wyznaczonych wartości jest zbyt mała, aby pokusić się o dopasowanie jakiejś funkcji. Krzywa $\log \tau$ vs T potwierdza wzrost τ przy obniżaniu temperatury, natomiast ten sam wynik przedstawiony w funkcji $1/T$ pokazuje, że czas relaksacji w obszarze niskich temperatur staje się niezależny od T , co jest cechą zjawisk kwantowych.

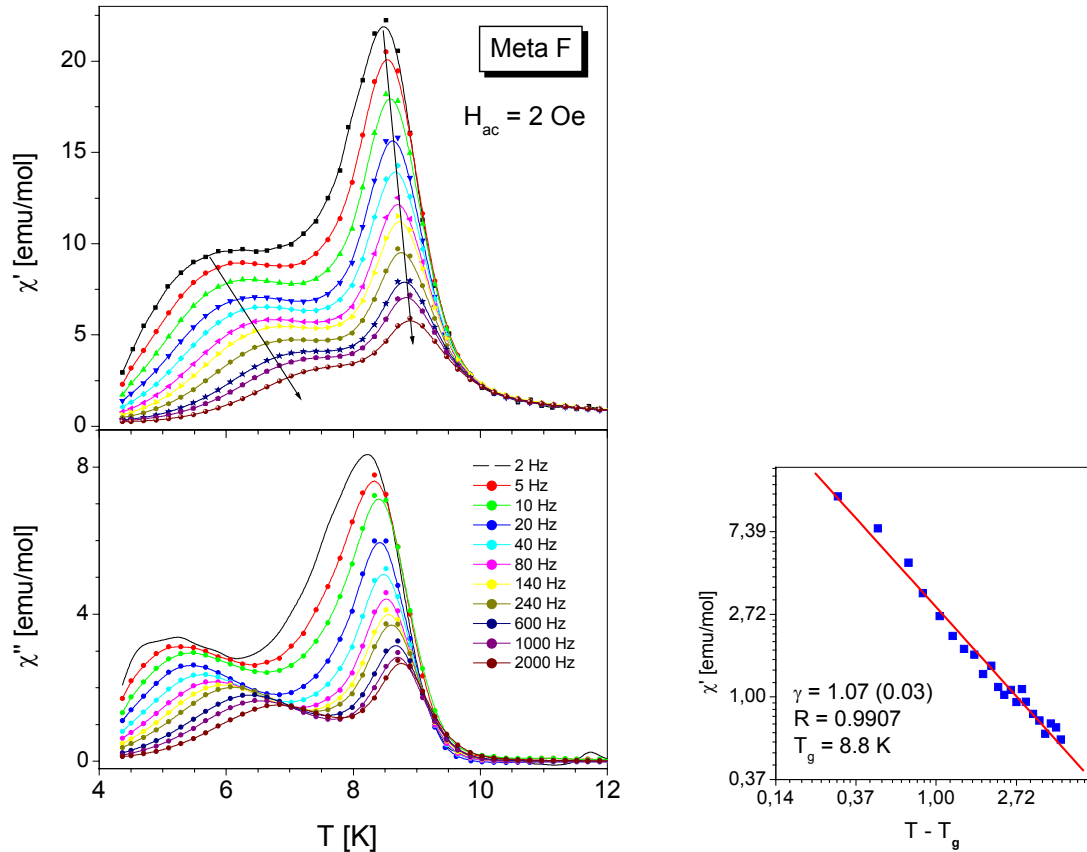


Rys.43 Czas relaksacji dla związku $[\text{MnF}_4\text{TPP}][\text{TCNE}]\cdot 0.5\text{MeOH}$ (*para*) w funkcji temperatury oraz w funkcji $1/T$.

5.5.2 Meta F

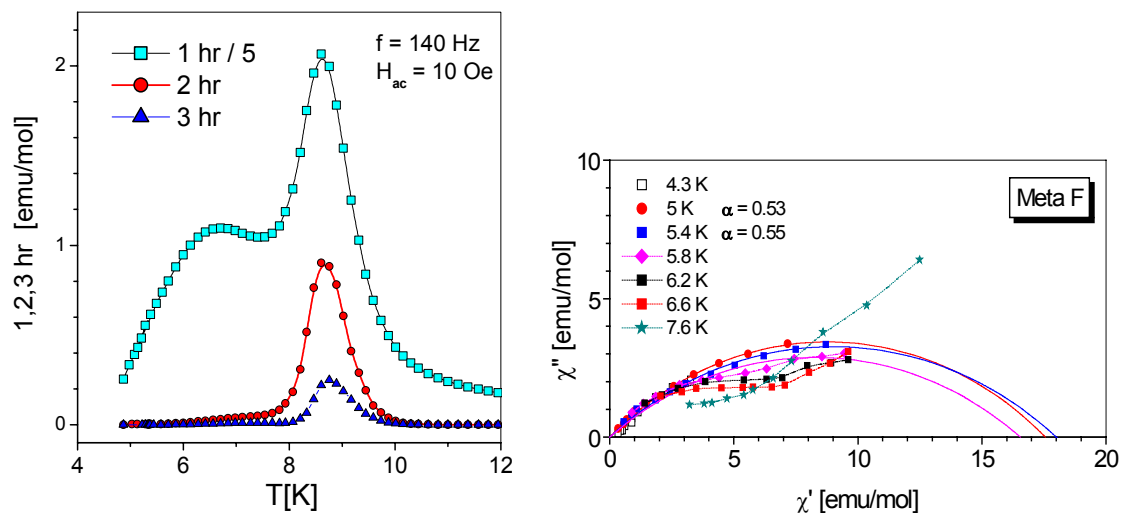
W poniższych dwóch rozdziałach zostaną przedstawione wyniki badań relaksacji przy pomocy podatności dynamicznej dla związków $[\text{MnR}_4\text{TPP}]\{\text{TCNE}\}\cdot\text{solvent}$, gdzie fluor był podstawiony w pozycji *meta* (pozycja pośrednia między *para* i *ortho*) oraz w pozycji *ortho*, najbliższej osi łańcucha. Na jeden mol substancji w obydwóch związkach przypadają trzy cząsteczki rozpuszczalnika, którym był metanol.

Rys.44 przedstawia składową rzeczywistą i urojoną podatności AC, mierzoną przy częstościach od 2 Hz do 2000 Hz. Amplituda pola zmiennego $h = H_{AC}$ wynosiła 2 Oe. Tak jak w poprzednich próbkach, podatność nie była zależna od h . Bardzo silna jest natomiast zależność od częstości, zarówno wartości obydwu składowych, jak i temperatur, w których występują osobliwości. Całe spektrum jest podobne dla wyniku uzyskanego dla próbki $R = \text{OC}_{14}\text{H}_{29}$ (Rys.30), z tym, że niskotemperaturowa osobliwość związana z blokowaniem jest o wiele silniejsza. Wykładnik krytyczny γ dopasowany łącznie z T_c z przebiegu χ' vs T według zależności (17), wynosi 1.07, przy $T_c = 8.8$ K. Parametr X przejścia w 8.8 K jest podobny do X dla próbek z grupą alkoxyłową i wynosi 0.016, tak więc przejście w T_c jest przejściem od quasi-jednowymiarowego paramagnetyka do fazy CSG. Parametr X anomalii związanej z blokowaniem wynosi 0.058, podobnie jak w próbce *para*-F, zaklasyfikowanej jako szkło klastrowe.

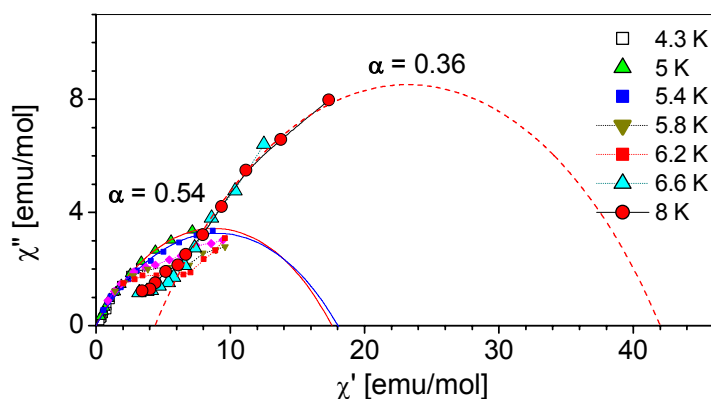


Rys.44 Składowa rzeczywista i urojona podatności dynamicznej dla związku z fluorem w pozycji meta. Strzałki pokazują kierunek wzrostu częstotliwości (od 2Hz do 2000 Hz).
Obok: wykładnik krytyczny γ wyznaczony razem z T_c .

Przejście w T_c związane jest z osobliwością drugiej i trzeciej harmonicznej, natomiast anomalia związana z blokowaniem jest widoczna tylko w podatności liniowej (Rys.45). Na wykresach Arganda widoczny jest udział dwóch procesów, z różnym rozkładem czasów relaksacji: parametr α dla blokowania wynosi ok. 0.54, natomiast dla przejścia w T_c $\alpha \approx 0.36$ (Rys.46).



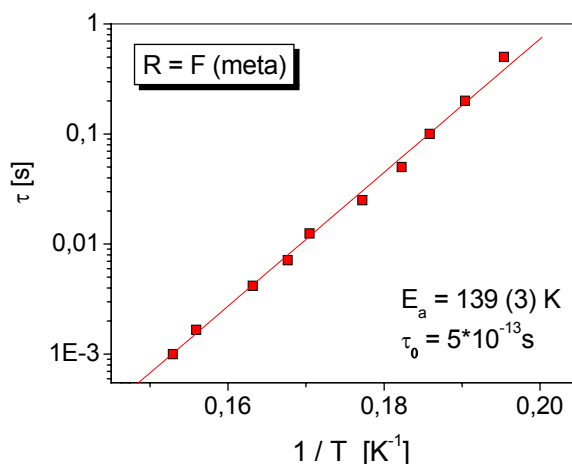
Rys.45 Składowe harmoniczne przejścia w T_c (1hr pomniejszona 5 razy) dla $R = F$ (meta); w temperaturze blokowania nie ma anomalii harmonicznych.
Obok: wykresy Arganda ($f = (2-2000)$ Hz) dla temperatur bliskich T_b .



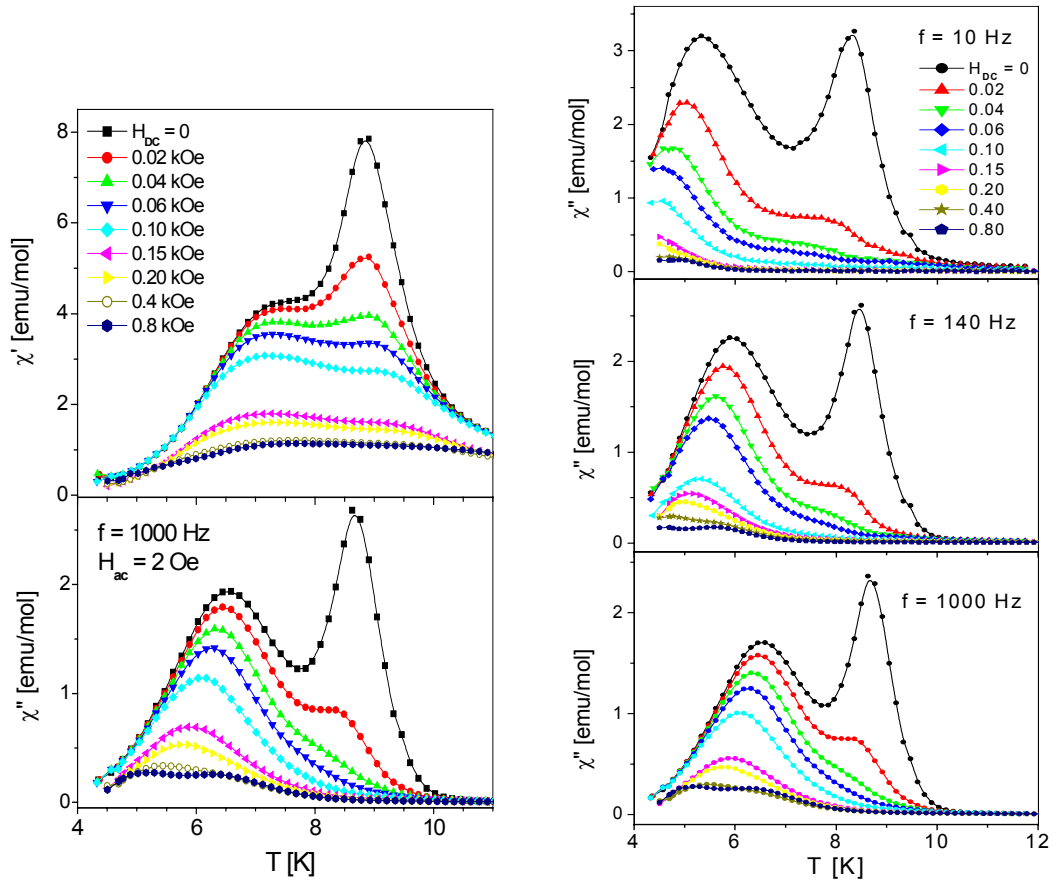
Rys.46 Dwa rozkłady czasów relaksacji związane z przejściem w T_c i przy blokowaniu. Zakres częstości (2 – 2000) Hz. Dla $T = 8$ K $\tau < 0.5$ s.

Przy pomocy wykresu czasu relaksacji (wyznaczonego z położenia maksimum χ'' , Rys.44) w funkcji $1/T_b$ otrzymujemy energię aktywacji procesu blokowania równą $E_a = 139(3)$ K z czasem charakterystycznym $5 \cdot 10^{-13}$ s (Rys.47). Następny rysunek ilustruje wpływ zewnętrznego pola magnetycznego na obydwa maksima. Wzrost H_{DC} tłumi anomalię związaną z przejściem P-CSG o wiele szybciej niż anomalię związaną z blokowaniem. Gdy pole rośnie temperatura blokowania przesuwa się w stronę niższych temperatur, a w polu równym 0.8 kOe widoczne są dwa płaskie maksima χ'' , podobnie jak w przypadku $R = OC_{14}H_{29}$.

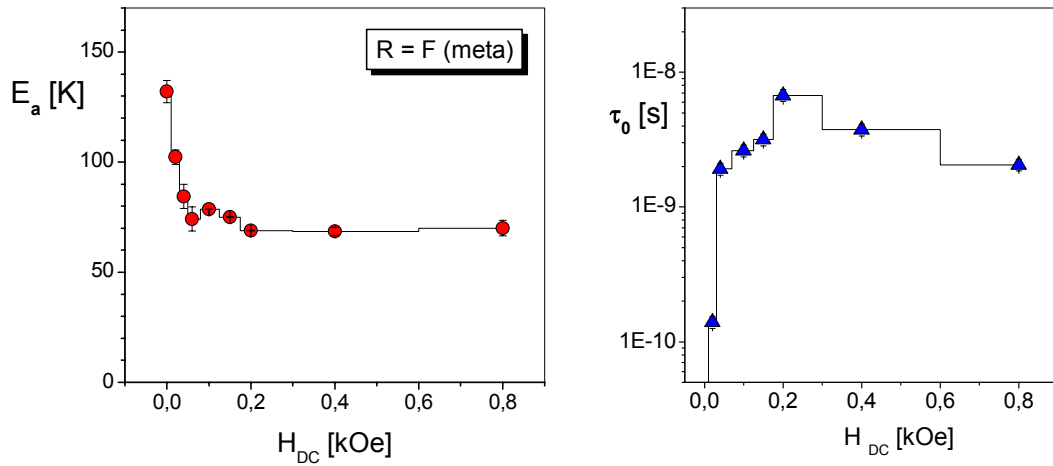
Zmiana energii aktywacji w procesie blokowania w funkcji zewnętrznego pola przedstawiona jest na Rys.49. Ciekawe jest, że E_a spada o połowę już w polu $H_{DC} = 0.2$ kOe, a następnie pozostaje mniej więcej stałe. Charakterystyczny czas wzrasta do ok. $5 \cdot 10^{-9}$ s i w większym polu już nie zmienia się.



Rys.47 Wyznaczanie energii aktywacji procesu blokowania dla związku $R = \text{Meta} - F$.



Rys.48 Wpływ zewnętrznego pola magnetycznego na χ' i χ'' przy różnych częstotliwościach pola zmiennego. Obok: χ'' dla 10 Hz, 140 Hz i 1000 Hz dla różnych H_{DC} .

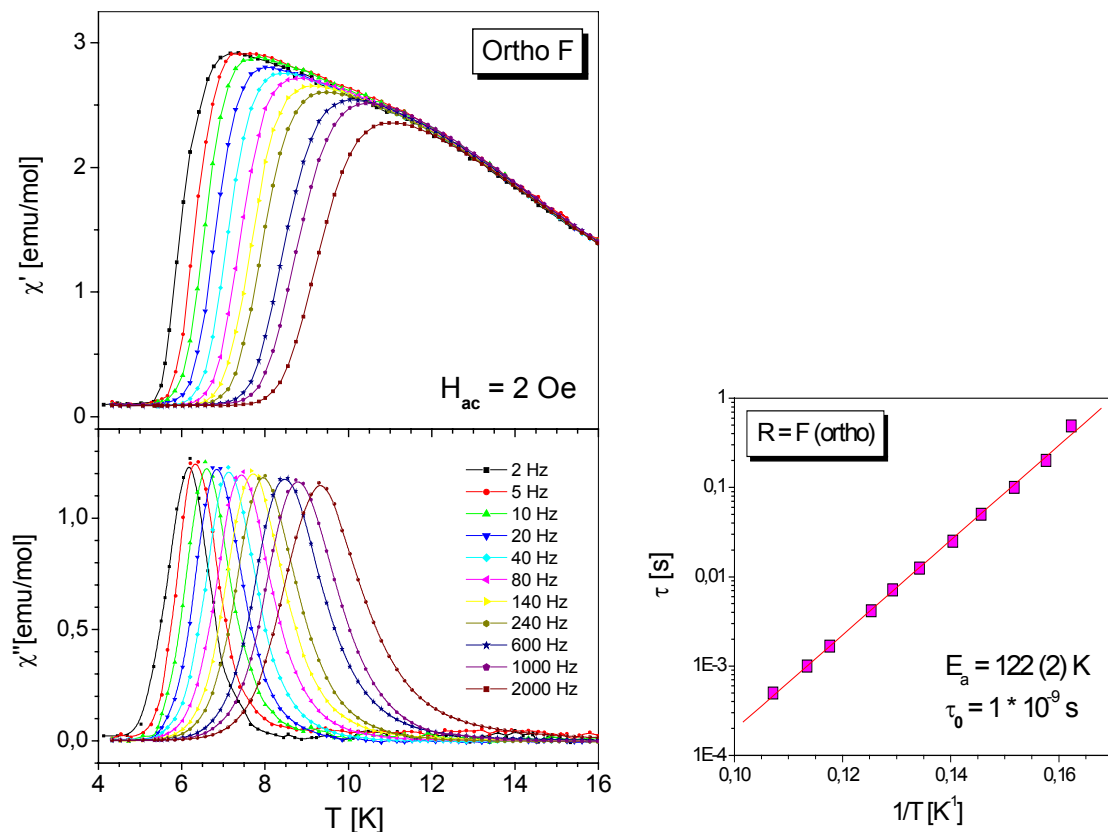


Rys.49 Zależność energii aktywacji od zewnętrznego pola otrzymana na podstawie danych z Rys.48. Obok: zależność czasu charakterystycznego τ_0 od pola.

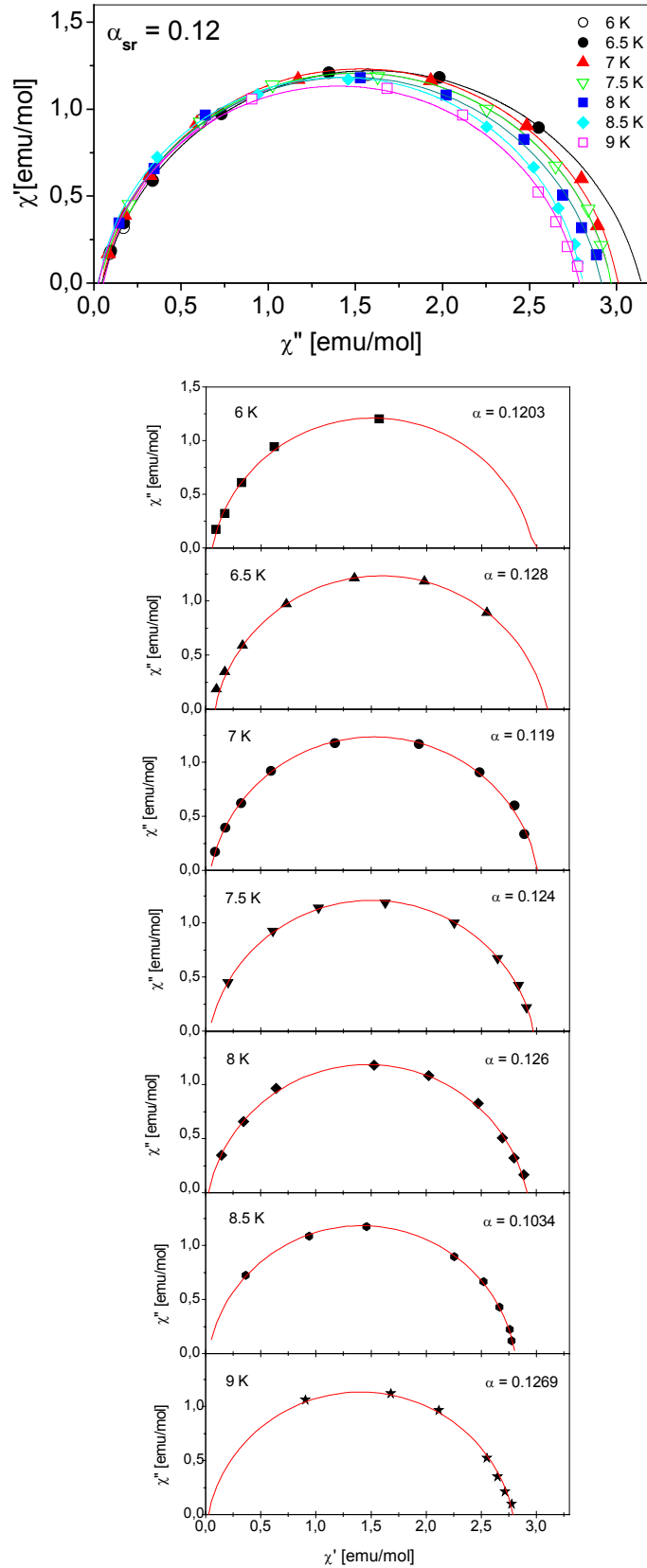
5.5.3 Ortho F

Prezentację magnetycznych materiałów molekularnych na bazie porfiryny manganu zamyka związek o nowych, bardzo interesujących własnościach relaksacyjnych. Zależność temperaturowa podatności AC mierzona przy częstościach od 2 Hz do 2000 Hz pokazana jest na Rys.50. Przy obniżaniu temperatury χ' dla kolejnych częstości osiąga maksimum i gwałtownie spada do wartości 0.09 [emu/mol], podczas gdy maksimum χ'' przesuwa się jako całość. Wartość parametru $X = 0.128$ jest wiele wyższa od wartości X dla szkieł spinowych i wskazuje na blokowanie. Ponieważ badanie substancji pod mikroskopem nie stwierdziło obecności nanocząstek, taki przebieg podatności jest cechą wewnętrzną badanego układu i może być analizowany na gruncie modelu SCM.

Anomalii podatności AC pokazanej na Rys.50 nie towarzyszą wyższe harmoniczne; zarówno 2nd i 3rd w danym obszarze temperaturowym są równe zero, co znaczy, że próbka nie ma momentu spontanicznego oraz, że nie zachodzi przejście fazowe. Energia aktywacji wyznaczona z χ'' równa jest $E_a = 122$ (2) K, $\tau_0 = 1 \cdot 10^{-9}$ s. Składowa χ'' sięga prawie połowy χ' , co znaczy, że występuje tu jeden dominujący proces relaksacyjny. Wykresy Arganda utworzone na podstawie danych z Rys.50 przedstawiają łuki, tylko nieznacznie różniące się od półokręgów. Podatność adiabatyczna w praktyce równa się zero, a parametr α rozkładu czasów relaksacji w granicach błędnie nie zmienia się z temperaturą i wynosi 0.12 ± 0.002 . Rys.51 przedstawia wykres zbiorczy i diagramy dla konkretnych temperatur.



Rys.50 Podatność dynamiczna próbki z fluorem w pozycji *ortho* dla częstości z zakresu f (2 – 2000) Hz; dla wyższej częstości anomalia przesuwa się w stronę wyższych temperatur.
Obok: wykres τ vs $1/T$ otrzymany z maksimum χ'' .

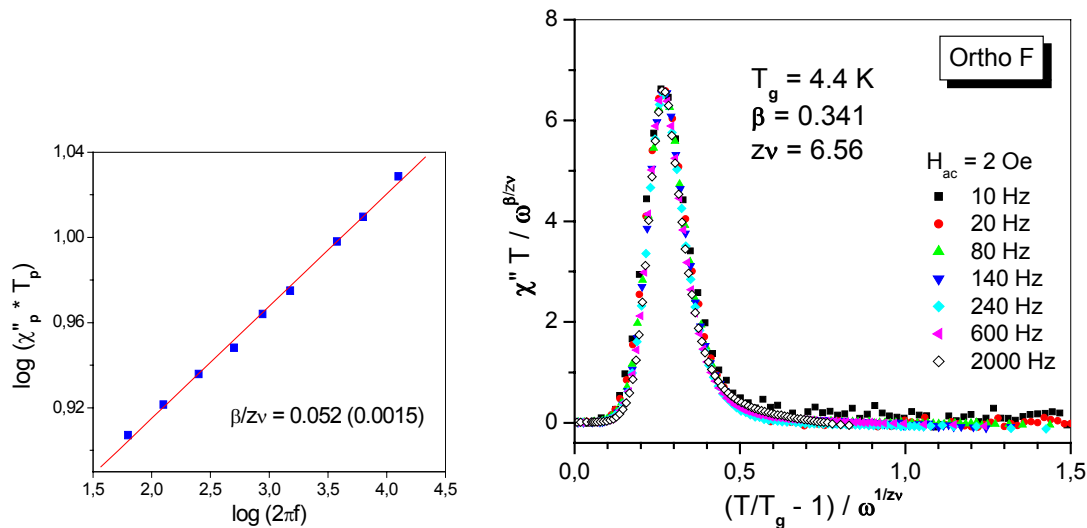


Rys.51 Wykresy Arganda dla związku Ortho-F utworzone z danych z Rys.50 dla przedziału częstości (2–2000)Hz i temperatur z zakresu (6–9)K. Liczba punktów na diagramach zmienia się ponieważ maksima χ'' są wąskie. Średnia wartość parametru α wynosi 0.12.

Wyniki podatności AC były najpierw analizowane przy pomocy modelu fraktalnego dla szkieł spinowych [82,83] (Rozdz.4.4.1). W przypadku quasi-jednowymiarowych układów, jakimi są badane związki, model, rozważający rozmiar klastrow spinowych D_f oraz efektywny rozmiar przestrzenny d_{eff} , wydaje się być bardzo odpowiedni. Wartość χ_p'' i temperatura T_p pikowej urojonej podatności AC powinna spełniać warunek skalowania dynamicznego (51) $\chi_p''(\omega)T_p(\omega) \propto \omega^{\beta/zv}$, gdzie β , z , i v są wykładnikami krytycznymi (Rozdz.3). Na Rys.52 przedstawiono tę zależność w skali log-log. Kąt nachylenia prostej poprowadzonej przez punkty odpowiadające kolejnym maksimum χ'' daje wartość ilorazu wykładników krytycznych $\beta / zv = 0.052$ (0.0015). Wg [122] dane doświadczalne χ'' powinny skalować się zgodnie z funkcją

$$\chi'' T / \omega^{\beta/zv} \approx f(\varepsilon / \omega^{1/zv}), \text{ gdzie } \varepsilon = (T/T_g - 1).$$

Z prawej strony rysunku pokazano wynik skalowania uzyskany dla następujących parametrów: $T_g = 4.4$ K, $\beta = 0.341$ i $zv = 6.56$. Jeśli z pomiarów czasowych namagnesowania lub remanencji znany jest wykładnik n we wzorze (23), można, korzystając z relacji (54), wyznaczyć wymiar fraktalny D_f . W badaniach relaksacji w polu stałym przeprowadzonych na magnetometrze squidowym [123] otrzymano wartość parametru n w granicach 0.4 – 0.5, z czego wynika, że $1.3 \leq D_f \leq 2$.

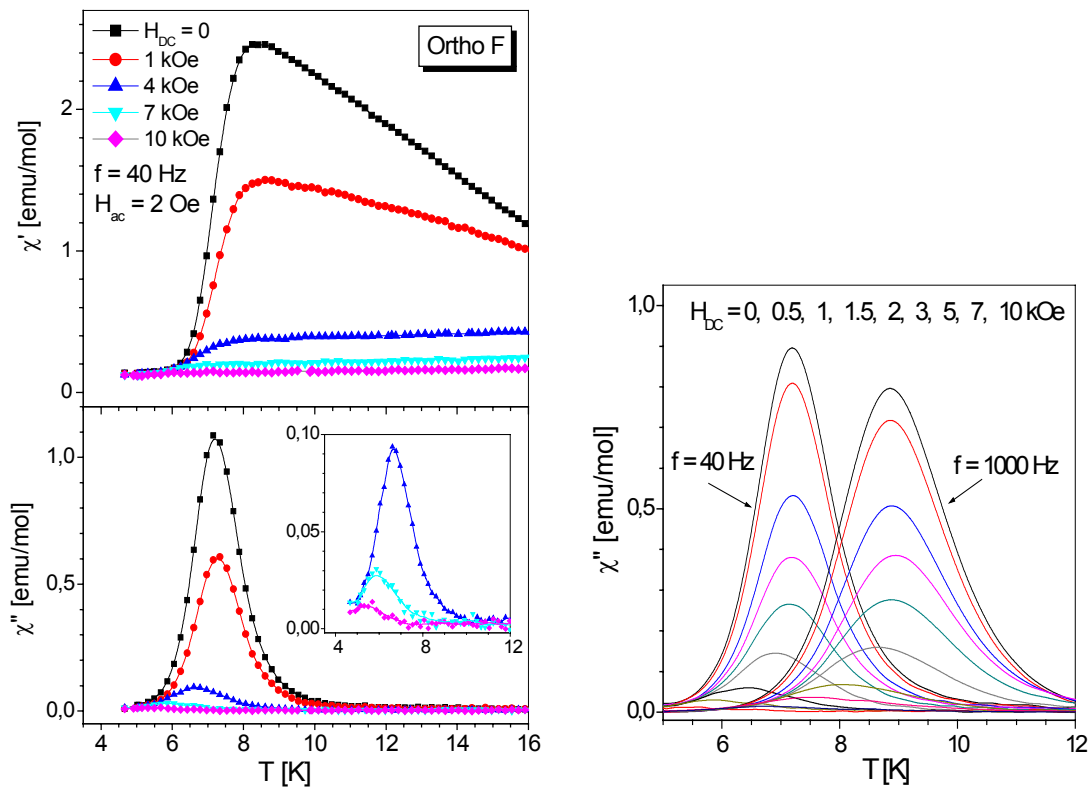


Rys.52 Wynik analizy wyników podatności dynamicznej w ramach modelu fraktalnego szkieł spinowych.

Chociaż uzyskany rezultat opisu własności dynamicznych przy pomocy skalowania i modelu fraktalnego szkła spinowego jest dość zadowalający, nie może on być uznany jako ostateczny z kilku powodów:

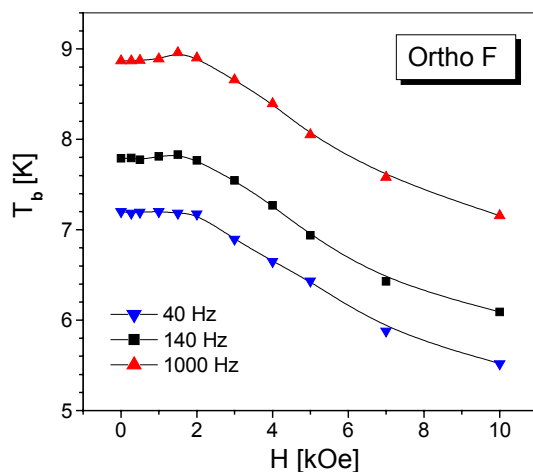
- wyniki χ_{AC} nie wykazały obecności trzeciej harmonicznej w temperaturach bliskich temperaturze blokowania
- rozkład czasów relaksacji dany parametrem α nie wzrastał z obniżaniem temperatury, jak to ma miejsce w szkiełach spinowych
- parametr X ma wartość typową dla superparamagnetyków
- w pomiarach czasowych namagnesowania i termoremanencji [123] nie zarejestrowano typowego dla szkieł efektu starzenia (*ageing effect*)
- model szkła, nawet fraktalnego, może być zbyt ogólny do opisu własności quasi-jednowymiarowego układu magnetycznego.

Badanie własności związku Ortho-F obejmowało dalej pomiary podatności dynamicznej przy różnych natężeniach zewnętrznego pola magnetycznego i amplitudzie pola zmiennego oraz pomiary namagnesowania, pętli histerezy poniżej temperatury blokowania oraz pomiary termoremanencji w funkcji czasu dla różnych warunków początkowych. Dopiero pełen komplet wyników, sprawdzonych dla próbek z kolejnej syntezy pozwolił dokładnie zdefiniować badany magnetyk molekularny i zaproponować konkretny mechanizm relaksacji [123]. Precyzyjne i długotrwałe pomiary namagnesowania w temperaturach poniżej $T = 4.2$ K nie mogły być prowadzone przy pomocy aparatu Lake Shore. Niemniej, pomiary podatności AC w polu zewnętrznym dostarczyły informacji o tym jak zmienia się temperatura blokowania i energia aktywacji w równaniu Arrheniusa przy $H_{DC} \neq 0$.

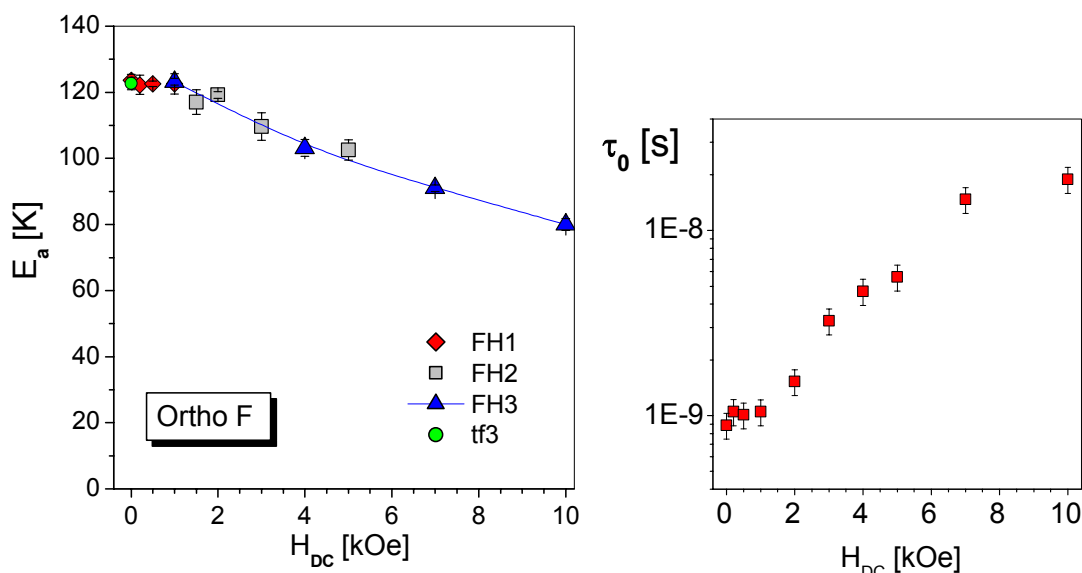


Rys.53 Wpływ zewnętrznego pola magnetycznego na χ' i χ'' ($f = 40$ Hz) związku Ortho-F.
Obok: porównanie χ'' dla 40 Hz i 1000 Hz.

Przykładowe wyniki pomiarów χ_{AC} w obecności stałego pola zamieszczone są na Rys.53. Jak widać, pole tłumi podatność i miarodajne wyniki można uzyskać najwyżej do $H_{DC} = 10$ kOe. Ciekawy jest wpływ pola na temperaturę blokowania, przedstawioną na Rys.54. W obecności pola o natężeniu do 2 kOe, T_b nie zmienia się, a nawet, dla wyższych częstotliwości nieznacznie wzrasta. Dopiero powyżej tego progowego pola, T_b zaczyna przesuwac się w stronę niższych temperatur, tak jak było to w przypadku związku Meta-F i próbki z $R = OC_{14}H_{29}$.



Rys.54 Temperatura blokowania T_b w funkcji H_{DC} wyznaczona z położenia maksimum χ'' .

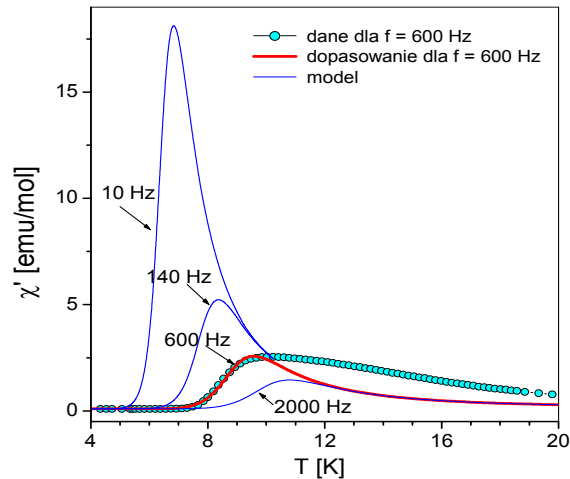


Rys.55 Zależność energii aktywacji E_a we wzorze (46a) od zewnętrznego pola magnetycznego; pokazano punkty z kilku serii pomiarowych. Obok: zależność od pola H_{DC} czasu charakterystycznego τ_0 dopasowywanego razem z E_a .

Na podstawie kilku serii pomiarów χ_{AC} w zewnętrznym polu magnetycznym można było otrzymać informację, jak zmieniają się parametry wzoru Arrheniusa, energia aktywacji E_a i czas τ_0 , w funkcji H_{DC} . Trzeba w tym miejscu zaznaczyć, że właśnie zależność (46a) z aktywowaną termicznie częstotliwością relaksacji, najlepiej opisywała zależność temperaturową czasów relaksacji wyznaczonych w metodzie AC. Stosowanie wzoru (47) Vogela-Fulchera nie poprawiało dopasowania, dając podobne co (46a) wyniki na E_a i τ_0 , i wartość T_0 równą ok. 1 K.

Rysunek 55 podaje wartości E_a i τ_0 wyznaczone dla pola H_{DC} w zakresie (0 – 10) kOe. Podobnie jak dla temperatury blokowania, spadek energii aktywacji z polem, zaczyna się dopiero dla $H_{DC} > \text{ok. } 1.5 \text{ kOe}$. Zależność od pola jest słabsza niż w przypadku Meta F, jednak wydaje się, że również i dla tego związku, E_a w silnym polu przyjmie skończoną wartość i nie będzie dążyć do zera. Jak można było przewidzieć, czas τ_0 w polu wzrasta. Gdy $H_{DC} = 0$, τ_0 ma górną wartość obserwowaną dla szkieł spinowych; obecność pola powoduje wzrost τ_0 w kierunku wartości typowych dla superparamagnetyków.

Powyżej zauważono już, że własności związku Ortho F są bardzo zbliżone do własności nanomagnesów łańcuchowych SCM. Dla SCM relaksacja opisana jest przez jedną barierę energetyczną ΔE równą energii aktywacji na zmianę orientacji spinu (relaksację). Parametr α dla SCM równy jest zero. Dla Ortho F $\alpha = 0.12$ i nie zmienia się w obszarze temperatur od 6 K do 9 K. Dopasowanie wzoru Glaubera na podatność dynamiczną (60) do danych eksperymentalnych nie jest możliwe. Krzywe doświadczalne dla różnych częstości, oprócz przesunięcia na osi temperatur różnią się nieznacznie, (Rys.50) natomiast wartość χ' w modelu jest silnie zależna od częstości, a zmiana temperatury blokowania bardzo wyraźna. Rys.56 ilustruje takie porównanie dla $f = 600$ Hz.



Rys.56 Silnie zależna od częstości modelowa funkcja opisująca podatność oraz dane doświadczalne dla $f = 600$ Hz.

Pod hasłem SCM rozumiany jest łańcuch sprzężonych ferromagnetycznie spinów z anizotropią oddziaływań typu Isinga. Bariera energetyczna ΔE zależy od całki wymiany J ($= J_{intra}$) pomiędzy najbliższymi sąsiadami (warunek $J \gg kT$) jak i od parametru anizotropii D . Rzeczywiste układy, a wśród nich związek Ortho F, nie są modelowymi łańcuchami typu Isinga. Poza tym zbudowane są zwykle z łańcuchów skończonego rozmiaru. Rozważania na temat zależności funkcyjnej ΔE od J i od D , w skończonych i nieskończonych łańcuchach są przedmiotem prac [94,95,124,125]. Oddziaływania nadwymienne w łańcuchu to izotropowe oddziaływanie Heisenberga, parametr anizotropii jednoosiowej D jest mały w porównaniu z całką wymiany J . Podczas gdy w modelu Glaubera układ relaksuje poprzez wzbudzenia niekończenie wąskich ścian domenowych, odpowiadających odwróceniu spinu o 180° (solitony π), wzbudzenia w układzie jednowymiarowym z niską anizotropią będą miały postać „szerokich solitonów” π [126, 127]. Obecność zewnętrznego pola magnetycznego zmienia warunki powstawania takich wzbudzeń [128]. Odpowiednie wyrażenia na energię tworzenia solitonów π w łańcuchu „ferromagnetycznym”, na użytek naszego związku muszą być zmodyfikowane, aby uwzględnić ferrimagnetyczny charakter Ortho F. W rezultacie, zależność E_a od H_{DC} przedstawiona na Rys.55 jest dość dobrze opisana przy pomocy „szerokich” solitonów π [123].

6. Dyskusja i podsumowanie

Zawarte w Rozdz.5 wyniki dotyczące własności siedmiu łańcuchowych magnetyków molekularnych na bazie porfiryny manganu ilustrują różnorodność zachowań, jaka realizowana jest poprzez niewielkie modyfikacje strukturalne. Pomiary dynamicznej podatności magnetycznej wykonane dla częstości pola zmiennego od 2 Hz do 2000 Hz oraz pomiary zależności czasowych namagnesowania i termoremanencji dostarczyły informacji na temat złożonych własności relaksacyjnych tych niskowymiarowych układów. Badano związki $[\text{MnR}_4\text{TPP}][\text{TCNE}]\cdot\text{solvent}$ z trzema rodzajami grup funkcyjnych:

- grupą alkoxyłową $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 10, 12, 14$),
- grupą CH_3
- fluorem podstawianym w pozycje para, meta i ortho.

Chociaż zachowanie związków w poszczególnych grupach różniło się między sobą, własności wszystkich próbek były zdominowane przez wyraźne własności relaksacyjne. Udział relaksacji, a więc zwolnionej odpowiedzi układu na zmienne pole magnetyczne, widoczny był w silnej składowej urojonej podatności wymienionych związków i dużej wartości parametru X . Składowa χ'' u większości wynosiła ok. 25 % χ' , więcej niż w szklach spinowych, a dla związku Ortho F sięgała prawie 50 %. Tak duże straty nie mogą być wytłumaczone wyłącznie własnościami szklistymi lecz są niewątpliwie objawem złożonych i silnych procesów relaksacyjnych w badanych związkach niskowymiarowych. Początkowo, pochodzenie własności szklistych wiązano z lokalną anizotropią RAM, pochodzącą od przypadkowo rozmieszczonych cząsteczek rozpuszczalnika, [96,104], później zwrócono uwagę frustrację pochodzącą z długozasięgowych oddziaływań dipolowych pomiędzy segmentami łańcuchów [108,117]. W oparciu o uzyskane w tej pracy wyniki można obecnie stwierdzić, że niezależnie od tych dwóch aspektów, główną przyczyną specyficznego powolnego zachowania jest quasi-jednowymiarowy charakter sześciu pierwszych badanych związków, a typowo jednowymiarowy charakter związku Ortho F, wykazujący cechy SCM.

Stwierdzono występowanie czterech rodzajów osobliwości podatności dynamicznej. Dwa z nich dotyczą przejścia z niskowymiarowego stanu paramagnetycznego do fazy z uporządkowaniem dalekiego zasięgu, a dwa następne związane są z niskotemperaturowym przejściem do fazy charakteryzującej się histerezą namagnesowania i długim czasem relaksacji. Wszystkie przejścia charakteryzują się zależnością od częstości pola zmiennego AC. W obecności zewnętrznego pola magnetycznego przejście do fazy uporządkowanej silnie jest tłumione, natomiast przejście drugie słabnie wolniej i przesuwają się w stronę niższych temperatur.

Dla związków z grupą $\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$, zależność ta, opisana parametrem X , jest najsłabsza, a w przejściu do stanu uporządkowanego towarzyszy pojawienie się trzeciej i drugiej harmonicznej (Rys.24, [108]) świadczące odpowiednio o przejściu fazowym oraz o obecności spontanicznego momentu i domen. W związku z powyższym, przejście to, nazwane T_c , jest przejściem do fazy ferromagnetycznej, z ewentualnym współudziałem słabych cech szkła. Tego samego typu jest przejście do stanu uporządkowanego w próbce Meta F.

Związek z grupą CH_3 i fluorem w pozycji *para* ze stanu paramagnetycznego przechodzi do fazy szkła w temperaturze T_f . Ze względu na wysoką wartość parametru X , jest to szkło klastrowe.

Przejście do niskotemperaturowej fazy z histerezą ma dwa oblicza:

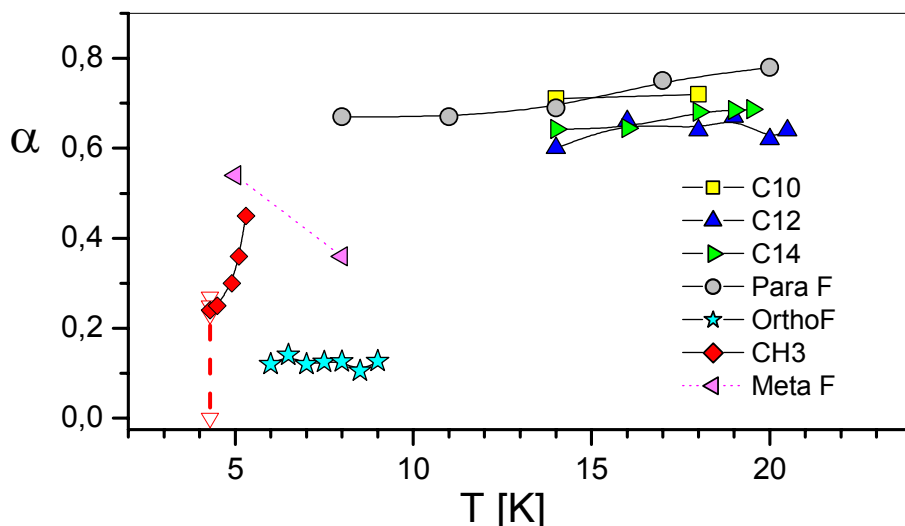
Widoczne jest na zależności $\chi_{AC}(T)$ zarówno dla $H_{DC} = 0$, jak i $H_{DC} \neq 0$. Dla związku Ortho F jest to jedyne przejście, dla Meta F i próbki z $R = OC_{14}O_{29}$ – dodatkowe, a dla pozostałych próbek przejście to pojawia się dopiero pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego. Tylko dla próbki $R = OC_{12}H_{25}$, ze względu na obecność 3hr, może to być kolektywne przejście *reentrant spin glass* RSG. Dla pozostałych próbek, ze względu na dużą wartość parametru X oraz aktywacyjny charakter jest to przemiana typu superparamagnetycznego związana z sukcesywnym blokowaniem w temperaturze T_b momentów magnetycznych.

Wartości T_c , T_f , T_b oraz T_{RSG} są podane w Tabeli VIII. T_b zostało umownie przyjęte jako temperatura maksimum χ'' dla $f = 10$ Hz. Tabela przedstawia też parametr X oraz parametr α określający rozkład czasów relaksacji wyznaczony przy pomocy diagramów Arganda. Przejścia w T_f i T_b charakteryzowane są przez energię aktywacji i czas τ_0 .

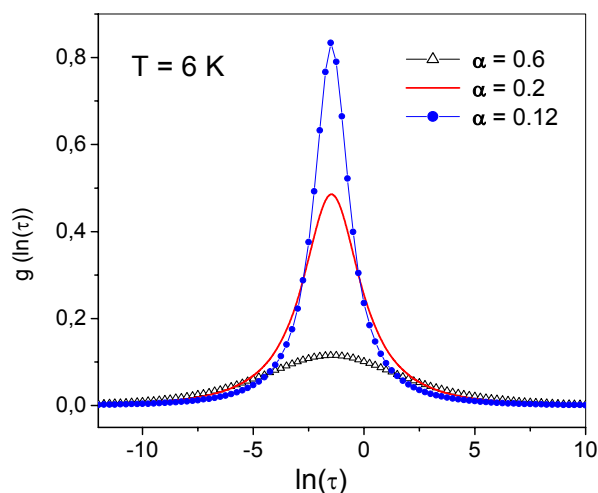
Tabela VIII Temperatury charakterystyczne T_c , T_f , T_b , T_{RSG} , parametry X i α , związane z przejściem w T_c i T_f oraz energia aktywacji i czas τ_0 związane z T_f i T_b

	T_c, T_f, T_b, T_{RSG}	X	α	E_a	τ_0
OC ₁₂ H ₂₅	$T_c = 22$ K $T_{RSG} = 7.5$ K	0.020	0.64		
OC ₁₀ H ₂₁	$T_c = 22.5$ K	0.022	0.7		
OC ₁₄ H ₂₅	$T_c = 21.2$ K $T_b = 8.4$ K	0.024 0.059	0.67	161 K	$5 \cdot 10^{-8}$ s
CH ₃	$T_f = 7.9$ K	0.046	0.27	171 K	$6 \cdot 10^{-11}$ s
Para-F	$T_f = 26$ K	0.067	0.7	336 K	$2 \cdot 10^{-12}$ s
Meta-F	$T_c = 8.8$ K $T_b = 5.4$ K	0.015 0.058	0.54 0.36	140 K	$1 \cdot 10^{-12}$ s
Ortho-F	$T_b = 6.64$ K	0.128	0.12	123 K	$1 \cdot 10^{-9}$ s

Rysunek 57 przedstawia zależność od temperatury wyznaczonych parametrów α rozkładu czasu relaksacji. Wyraźną zależność obserwowano tylko dla próbki $R = CH_3$, dla której występuje również silny efekt pola magnetycznego (linia przerywana i Rys.38). Związek Ortho F wyróżnia się niską i stałą wartością α . Rysunek 58 porównuje rozkład czasów relaksacji $g(\ln(\tau))$ dany wzorem (49) dla różnych wartości parametru α .



Rys.57 Zależność od temperatury parametru α rozkładu czasów relaksacji wyznaczonego dla wszystkich badanych próbek. Linia przerywana oznacza efekt pola dla próbki CH_3 .



Rys.58 Porównanie rozkładu czasów relaksacji $g(\ln(\tau))$ danego wzorem (49) dla różnych wartości parametru α .

Tabela IX przedstawia temperatury przejścia razem ze z wartościami całek wymiany J ($=J_{intra}$) i J' ($=J_{inter}$) oraz wykładnikiem krytycznym γ . Wartość całki wymiany pomiędzy łańcuchami została oszacowana ze wzoru (63), a dla Orto F wyznaczona z dopasowania danych χ_{DC} [123]. Załączone wartości odległości między łańcuchami pokazują, że wbrew oczekiwaniom, długie grupy alkoxyłowe podstawione na obrzeżach kompleksu nie izolują magnetycznie łańcuchów $[\text{MnR}_4\text{TPP}][\text{TCNE}]$ lecz stwarzają porządek strukturalny i warunki do powstania niezbędnego oddziaływania o odpowiednio dużej całce J' . Indeks krytyczny γ tylko dla $\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ jest większy od 1 co może świadczyć, że w pozostałych przypadkach koncentracja momentów magnetycznych jest słaba.

Tabela IX Temperatura T_c , T_f i T_b , odległość między łańcuchami, całka wymiany wewnątrz- i międzyłańcuchowa oraz indeks krytyczny dla badanych związków

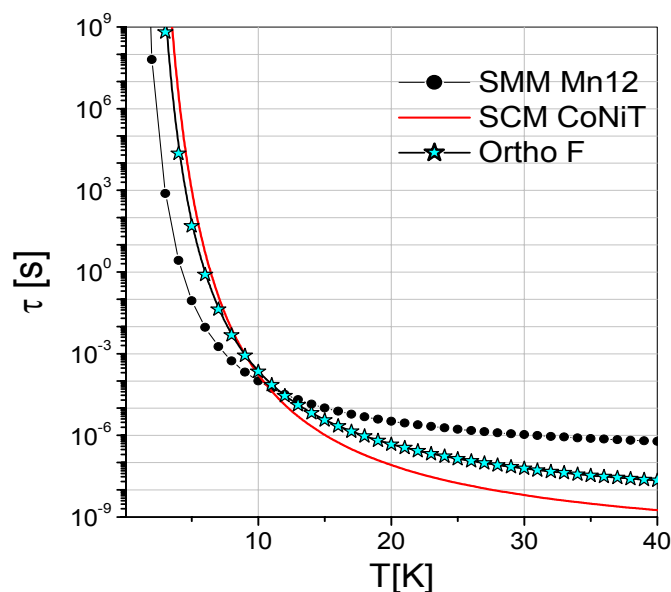
	T_c, T_f, T_b	d	J	J'	J/J'	γ
$OC_{12}H_{25}$	$T_c = 22$ K	30.8 \AA	178 K [107]	12.1 mK	$15 \cdot 10^3$	1.18
$OC_{10}H_{21}$	$T_c = 22.5$ K	24.2 \AA	117 K [107]	17.9 mK	$6.5 \cdot 10^3$	0.6
$OC_{14}H_{25}$	$T_c = 21.2$ K	31.2 \AA	148 K [107]	12.6 mK	$12 \cdot 10^3$	0.9
CH_3	$T_f = 7.9$ K	–	76 K [102]	3.6 mK	$21 \cdot 10^3$	–
Para-F	$T_f = 26$ K	13.7 \AA	236 K [107]	12.7 mK	$18.5 \cdot 10^3$	0.95
Meta-F	$T_c = 8.8$ K	–	–	–	–	1.07
Ortho-F	$T_b = 6.6$ K	11 \AA	217 K [123]	4 mK [123]	$54 \cdot 10^3$	–

Mimo iż odległość pomiędzy łańcuchami dla Ortho F jest najmniejsza, stosunek J/J' jest największy, czyli łańcuchy są magnetycznie izolowane. W tym związku nie występuje przejście fazowe lecz samo blokowanie. O zachowaniu typu SCM decyduje więc iloraz J/J' . Obecnie nie jest jeszcze dokładnie znana całka J dla związku Meta F, wstępnie wiadomo, że jest ona podobna do J dla Para F i Ortho F (Tabela IX). Powstaje teraz pytanie, jaką zmianę powoduje zmiana położenia fluoru. Niejasne jest w jaki sposób mogłaby ona zmienić całkę J' tak, aby zamiast przejścia w $T_f = 26$ K (Para) wystąpiło blokowanie w $T_b = 6.6$ K. Jedną z możliwości jest zmiana anizotropii D , której rola, jak powiedziano powyżej, narazie jest dyskutowana [94,95,124,125].

Analiza wystąpienia przejścia fazowego w T_c czy T_f albo procesu blokowania pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków:

- w Ortho F występuje samo blokowanie bez wcześniejszego przejścia fazowego, jest to zachowanie właściwe danemu układowi, nie związane z jednorodnością próbki
- w Meta F oraz $R = OC_{14}H_{29}$ istnieją warunki dla przejścia fazowego w T_c ; zjawisko blokowania obserwowane w zerowym polu odpowiednio w $T = 5.4$ K i 8.4 K świadczy o obecności w próbkach małych niezależnych klastrów superparamagnetycznych;
- pojawianie się blokowania w $H_{DC} \neq 0$ dla pozostałych próbek wykazujących przejście w T_c lub T_f , powodowane jest zrywaniem przez pole słabego oddziaływania pomiędzy łańcuchami; przy odpowiednio dużym polu przejście fazowe znika i pozostaje tylko anomalia podatności właściwa dla blokowania (Rys.27) i charakterystyczny wykres Arganda (Rys.38).

Rys.58 przedstawia porównanie, wyliczonych na podstawie E_a i τ_0 , czasów relaksacji związku Ortho F z czasem τ dla znanych nanomagnesów molekularnych: SMM – Mn12 oraz SCM – CoNiT,



Rys.58 Czas relaksacji Ortho F porównany z czasem dla SMM-Mn12 i SCM – CoNiT.

Z rysunku 58 widać, że już w ok. 7 K czas relaksacji jest wyższy od 1 s i dlatego zmiana namagnesowania (podatność) mierzona metodą AC – spada. W związku z powolną odpowiedzią układu nasuwa się kolejny wniosek dotyczący kształtu pętli histerezy i samej jej obecności: nie zawsze obecność histerezy jest dowodem na ferromagnetyzm, ponieważ może być ona wynikiem powolnej odpowiedzi układu.

Możliwość opisu relaksacji w Ortho F przez prosty model Debye’a oraz pojawianie się podobnego zachowania w niskich temperaturach dla Meta F i $R = OC_{14}H_{29}$, a dla pozostałych próbek w zewnętrznym polu magnetycznym świadczy, że o własnościach związków na bazie porfiryny manganu decyduje powolna dynamika spinów w łańcuchach. Tak więc cechy SCM widoczne są we wszystkich badanych układach.

Literatura:

- [1] C.M. Hurd, *Contemp. Phys.*, 23 (1982) 469.
- [2] H.M. McConnell, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1910.
- [3] J.S. Miller, A.J. Epstein, W.M. Reiff, *Science* 240 (1988) 40.
- [4] Y. Nakazawa, M. Tamura, N. Shirakawa, D. Shiomi, M. Takahashi, M. Kinoshita, M. Ishikawa, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 8906.
- [5] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak, *Nature* 365 (1993) 141.
- [6] Ph. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2024.
- [7] E. Coronado, J.R. Galan-Mascaros, C.J. Gomez-Garcia, V. Laukhin, *Nature* 408 (2000) 447;
E. Coronado, A. Forment-Aliaga, J.R. Galan-Mascaros, C. Gimenez-Saiz, C.J. Gomez-Garcia, E. Martinez-Ferrero, A. Nuez, F.M. Romero, *Solid State Sciences* 5 (2003) 917.
- [8] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.
- [9] M. Verdaguer, *Polyhedron* 20 (2001) 1115.
- [10] P. Day and A.E. Underhill (Eds.), *Metal-Organic and Organic Molecular Magnets*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1999.
- [11] K. Itoh and M. Kinoshita (Eds.), *Molecular Magnetism – New Magnetic Materials*, Kodansha (Tokyo) and Gordon and Breach Science Publishers, 2000.
- [12] Joel S. Miller and M. Drillon (Eds.), *Magnetism: Molecules to Materials*, Vol. I, II, III, IV, Wiley-VCH, Weinheim (Vol. I - 2001).
- [13] S.J. Blundell, F.L. Pratt, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) R771.
- [14] M. Sorai, M. Nakano, Y. Miyazaki, *Chem. Rev.* 106 (2006) 976.
- [15] D. Arčon, P. Cevc, A. Omerzu, R. Blinc, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 1529.
- [16] T. Makarova, B. Sundquist, R. Höhne, P. Esquinazi, Y. Kopelevich, P. Scharff, V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, *Nature* 413 (2001) 716.
- [17] J.M. Rawson, R.J. Less, J.N. Smith, F. Palacio, G. Antorrena, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 334 (1998) 275.
- [18] A. Caneschi, D. Gatteschi, J.P. Renard, P. Rey, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3314.
- [19] M. Drillon, P. Panissod, *J. Magn. Magn. Mater.* 188 (1998) 93.
- [20] R. Podgajny, T. Korzeniak, M. Bałanda, T. Wasiutyński, W. Errington, T. J. Kemp, N.W. Alcock, B. Sieklucka, *Chem. Commun.* (2002) 1138.
- [21] M. Verdaguer, A. Bleuzen, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuilleman, C. Desplanches, A. Sculler, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I.V.P. Rosenman, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.* 190 (1999) 1023.
- [22] S.M. Holmes, G.S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 5593.
- [23] O. Sato, Y. Einaga, T. Iyoda, A. Fujishima and K. Hashimoto, *J. Phys. Chem.* 10 (1997) 3903.
- [24] J.M. Manriquez, G.T. Yee, R.S. McLean, A.J. Epstein, J.S. Miller, *Science* 252 (1991) 1415.
- [25] T. Lis, *Acta Crystallogr. B* 36 (1980) 2042.
- [26] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M.A. Novak, *Nature* 365 (1993) 141.
- [27] A. Caneschi, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, A. Cornia, M.A. Novak, C. Paulsen, W. Wernsdorfer, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 182.
- [28] C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4645.
- [29] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Laloti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M.G. Pini, M.A. Novak, *Angew. Chem.* 113 (2001) 1810.
- [30] R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* 124, (2002) 12837.

- [31] D. Bloch, J. Phys. Chem. Solids 27 (1963) 881.
D.H. Lowndes, L. Finegold, R.N. Rogers, B. Morosin, Phys. Rev. 186 (1969) 515.
- [32] B. Pilawa, Ann. Phys. (Leipzig) 8 (1999) 3, 191;
A. Zheludev, M. Bonnet, E. Ressouche, J. Schweizer, M. Wan, H. Wang,
J. Magn. Magn. Mater. 135 (1994) 147.
- [33] C. Bellitto, P. Day, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1976) 870.
- [34] S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahes, P. Veillet, M. Verdaguer, Nature 378 (1995) 701.
- [35] A. Rajca, Chem. Rev. 94 (1994) 871.
- [36] Yu.V. Korshak, T.V. Medvedeva, A.A. Ovchinnikov, V.N. Spector, Nature 326 (1987) 370.
- [37] J.S. Miller, A.J. Epstein, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33 (1994) 385.
- [38] P. Panissod, M. Drillon, w „*Magnetism: Molecules to Materials*”, Vol.IV., p.233,
Eds. J.S Miller and M. Drillon, Wiley-VCH, Weinheim 2003.
- [39] M. Drillon, P. Panissod, J. Magn. Magn. Mater. 188 (1998) 93.
- [40] M. Drillon, P. Panissod, P. Rabu, J. Souletie, V. Ksenofontov, Ph. Gütlich, Phys. Rev. B 65 (2002) 104404.
- [41] S. Ostrovsky, W. Haase, M. Drillon, P. Panissod, Phys. Rev. B 64 (2001) 134418.
- [42] H.E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press (1971).
- [43] L. Onsager, Phys. Rev. 65 (1944) 117.
- [44] N.D. Mermin, H. Wagner, Phys. Rev. Lett. 17 (1966) 1133.
- [45] J. M. Kosterlitz and D.J. Thouless, J. Phys. C 6, 1181 (1973); J. M. Kosterlitz, ibid. 7, 1046 (1974); V. Brezinskii, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 59 (1970), 907.
- [46] L.J. De Jongh, A.R. Miedema, Advances in Physics, 23 (1974) 1; 50 (2001) 947 (przedruk).
- [47] J.J. Binney, N.J. Dowrick, A.J. Fisher, M.E.J. Newman - *The Theory of Critical Phenomena, An Introduction to the Renormalization Group*, Clarendon Press, Oxford 1992.
- [48] H. Maletta, W. Zinn, Chapter 84 in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 12, Eds. K.A. Gschneider, Jr. and L. Eyring, Elsevier 1989.
- [49] J.A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction*, Taylor and Francis, London, 1993.
- [50] D. Sherrington, S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 1792.
- [51] R.L. de Almeida, D.J. Thouless, J. Phys. A 11 (1978) 983.
- [52] D.M. Cragg, D. Sherrington, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 1190.
- [53] M. Gabay, G. Toulouse, Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 201.
- [54] J.M.D. Coey, J. Appl. Phys. 49 (1978) 1646.
- [55] D.J. Sellmyer, S. Nafis, J. Appl. Phys. 57 (1985) 3584.
- [56] E.M. Chudnovsky, W.M. Saslow, R.A. Serota, Phys. Rev. B 33 (1986) 251
- [57] E.M. Chudnovsky, J. Magn. Magn. Mater. 79 (1989) 127.
- [58] R.I. Bewley, R. Cywinski, J. Magn. Magn. Mater. 140 (1995) 1039.
- [59] C.P. Bean, J.D. Livingstone, J. Appl. Phys. 26 (1955) 1381.
- [60] A.K. Jonscher, Nature 267 (1977) 673.
- [61] M.H. Cohen, G.S. Grest, Phys. Rev. B24 (1981) 4091.
- [62] R.G. Palmer, D.L. Stein, E. Abrahams, P.W. Anderson, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 958.
- [63] M. Sirena, L.B. Steren, J. Guimpel, Phys. Rev. B 64 (2001) 104409.
- [64] M. Bałanda Chapt.2.1 w *Relaxation Phenomena- Liquid Crystals, Magnetic Systems, Polymers, High- T_c Superconductors, Metallic Glasses*, p.569,
Eds. W. Haase and S. Wróbel, Springer, Berlin 2003.

-
- [65] A.H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, John Wiley & Sons, New York, 1965.
- [66] R. Kubo, T. Nagamiya, *Solid State Physics*, McGraw-Hill, Inc. 1969.
- [67] H.A. Groenendijk, A.J. van Duyneveldt, R.D. Willet, *Physica* 101 B (1980) 320.
- [68] A.J. van Duyneveldt, J. Soeteman, C.J. Gorter, *Physica* 47, (1970) 1.
- [69] C. Kittel, J.K. Galt, *Solid State Physics* 3 (1956) 437.
- [70] H.P.J. Wijn, H. van der Heide, *Rev. Mod. Phys.* 25 (1953) 98.
- [70] C. Dekker, A.F.M. Arts, H.W. de Wijn, A.J. van Duyneveldt, J.A. Mydosh, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 1780; *Phys. Rev.* B40 (1989) 11243.
- [71] J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, *Adv. Chem. Physics*, Vol. XCVIII, p.283, Eds. I. Prigogine and Stuart A. Rice, John Wiley & Sons, Inc. 1997.
- [72] J.L. Tholence, *Solid State Com.* 35 (1980) 113.
- [73] J.L. Tholence, *Physica B* 126 (1984) 157.
- [74] M.A. Girtu, C.M. Wynn, K.I. Sugiura, J.S. Miller, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 85 (1997) 1703.
- [75] C.L.M. Pereira, E.F. Pedroso, M.A. Novak, A.L. Brandl, M. Knobel, H.O. Stumpf, *Polyhedron* 22 (2003) 2387.
- [76] M.A. Novak, W.S.D. Folly, J.P. Sinnecker, S. Soriano, *J. Magn. Magn. Mater.* 294 (2005) 133.
- [77] S.J. Etzkorn, W. Hibbs, Joel S. Miller, A.J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 207201.
- [78] D. Hüser, D.J. van Duyneveldt, G.J. Nieuvenhuys, J.A. Mydosh, *J. Phys. C* 19, (1986) 3697.
- [79] L. Lundgren, P. Svendlidh, O. Beckman, *J. Phys. F. Met. Phys.* 12 (1982) 2663.
- [80] C.J.F. Böttcher, P. Bordewijk, *Theory of electric polarization*, Vol.II, p.65, Elsevier, Amsterdam 1978.
- [81] D.S. Fisher, D.A. Huse, *Phys. Rev.* B38 (1988) 429.
- [82] A.P. Malozemoff, S.E. Barnes, B. Barbara, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 1704.
- [83] M. Continentino, A. P. Malozemoff, *Phys. Rev.* B33 (1986) 3591.
- [84] S.J. Etzkorn, Wendy Hibbs, Joel S. Miller, A.J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 207201.
- [85] D. Fiorani, J.L. Dormann, R. Cherkaoui, E. Tronc, F. Lucari, F. D'Orazio, L. Spinu, M. Nogues, A. Garcia, A.M. Testa, *J. Magn. Magn. Mater.* 196-197 (1999) 143.
- [86] N.G. Takzei, *Acta Phys. Pol.* 93 (1998) S-65.
- [87] J.L. Dormann, D. Fiorani, R. Cherkaoui, E. tronc, F. Lucari, F.D'Orazio, L. Spinu, M. Nogues, H. Kachkachi, J.P. Jolivet, *J. Magn. Magn. Mater.* 203 (1999) 23.
- [88] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* 383 (1996) 145.
- [89] F.L. Mettes, F. Luis, L.J. de Jongh, *Phys. Rev.* B64 (2001) 174411.
- [90] J. Tejada, *Polyhedron* 20 (2001) 1751.
- [91] R.J. Glauber, *J. Math. Phys.* 4 (1963) 294.
- [92] A. Caneschi, D. Gatteschi, N. Lalioti, C. Sangregorio, R. Sessoli, G. Venturi, A. Vindigni, A. Rettori, M.G. Pini, M.A. Novak, *Europhys. Lett.* 58 (2002) 771.
- [93] D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Magn. Magn. Mater.* 272 (2004) 1030.
- [94] A. Vindigni, L. Bogani, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Rettori, M.A. Novak, *J. Magn. Magn. Mater.* 272 (2004) 297.
- [95] L. Bogani, A. Caneschi, M. Fedi, D. Gatteschi, M. Massi, M.A. Novak, M.G. Pini, A. Rettori, R. Sessoli, A. Vindigni, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 207204.
- [96] C.M. Wynn, M.A. Girtu, K-I. Sugiura, E.J. Brandon, J.L. Manson, Joel S. Miller, A.J. Epstein, *Synth. Metals*, 85 (1997) 1695.

- [97] C.M. Wynn, M.A. Girtu, W.B. Brinckehoff, K.-I. Sugiura, Joel S. Miller, A.J. Epstein, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2156.
- [98] E.J. Brandon, D. K. Rittenberg, A.M. Arif, Joel S. Miller, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 3376.
- [99] M. Fardis, G. Diamantopoulou, G. Papavassiliou, K. Pokhodnya, Joel S. Miller, D.K. Rittenberg, C. Christides, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 064422.
- [100] D.K. Rittenberg, Joel S. Miller, *Inorg. Chem.* 38, (1999) 4838.
- [101] E.J. Brandon, A.M. Arif, B.M. Burkhardt, Joel S. Miller, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 2792.
- [102] K. Griesar, M.A. Athanassopoulou, E.A. Soto Bustamante, Z. Tomkowicz, A.J. Zaleski, W. Haase, *Adv. Mater* 9, 45 (1997).
- [103] K. Griesar, M.A. Athanassopoulou, Z. Tomkowicz, M. Bałanda, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 306 (1997) 57.
- [104] M. Bałanda, K. Falk, K. Griesar, Z. Tomkowicz, W. Haase, *J. Magn. Magn. Mater.* 205 (1999) 14.
- [105] K. Falk, R. Werner, Z. Tomkowicz, M. Bałanda, W. Haase, *J. Magn. Magn. Mater.* 196-197 (1999) 564.
- [106] K. Falk, M. Bałanda, Z. Tomkowicz, F. Mascarenhas, J. Schilling, P. Klavins, W. Haase, *Polyhedron*, 20 (2001) 1521
- [107] K. Falk, Ph.D. Thesis, Darmstadt, 2002; <http://elib.tu-darmstadt.de/diss/000220/>
- [108] Z. Tomkowicz, M. Bałanda, K. Falk and W. Haase, Rozdział w „*Relaxation Phenomena – Liquid Crystals, Magnetic Systems, Polymers, High- T_c Superconductors, Metallic Glasses*”, p.569, Eds. W. Haase, S. Wróbel, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2003.
- [109] R. Georges, J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, J. Curely, M. Drillon, Rozdział w *Magnetism: Molecules to Materials. Models and Experiments*, Eds. J.S. Miller, M. Drillon, (Wiley-VCH, New York, 2001), Rozdz. 1.
- [110] J. Seiden, *J. Phys.-Lett.* 44, (1983) L-947.
- [111] P.M. Richards, *Phys. Rev. B* 10 (1974) 4687.
- [112] S. Ostrovsky, W. Haase, M. Drillon, P. Panissod, *Phys. Rev. B* 64, 134418 (2001).
- [113] A. Bhattacharjee, K. Falk, W. Haase, M. Sorai, *J. Phys. Chem. Sol.* 66 (2005) 147.
- [114] F. Mascarenhas, K. Falk, P. Klavins, J.S. Schilling, Z. Tomkowicz, W. Haase, *J. Magn. Magn. Mater.* 231, 172 (2001).
- [115] C.W. Looney, K. Falk, James J. Hamlin, Takahiro Tomita, James S. Schilling, W. Haase, Z. Tomkowicz, *Polyhedron* 22 (2003) 3339–3344.
- [116] M. Bałanda, K. Falk, K. Griesar, Z. Tomkowicz, T. Wasiutyński, W. Haase, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 335 (1999) 133.
- [117] S.J. Etzkorn, W. Hibbs, Joel S. Miller, A.J. Epstein, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 134419.
- [118] M. Drillon, J.C. Gianduzzo, R. Georges, *Phys. Lett.* 96A (1983) 413.
- [119] M. Bałanda, Rozdział w „*Relaxation Phenomena – Liquid Crystals, Magnetic Systems, Polymers, High- T_c Superconductors, Metallic Glasses*”, p.89, Eds. W. Haase, S. Wróbel, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2003.
- [120] R.B. Goldfarb, K.V. Rao, H.S. Chen, *Solid State Commun.* 54 (1985) 799.
- [121] G. Sinha, R. Chatterjee, M. Uehara, A.K. Majumdar, *J. Magn. Magn. Mater.* 164 (1996) 345.
- [122] S. Geschwind, D.A. Huse, G.E. Devlin, *Phys. Rev. B* 41, 4854 (1990).
- [123] M. Bałanda, M. Rams, S. K. Nayak, Z. Tomkowicz, W. Haase, K. Tomala, K. Falk, J.V. Yakhmi, artykuł u recenzenta *Phys. Rev. B* (akceptacja po małej korekcie).

- [124] H. Miyasaka, R. Clerac, K. Mizushima, K-I. Sugiura, M. Yamashita, W. Wernsdorfer, C. Coulon, *Inorg. Chem.* 42 (2003)8203.
- [125] C. Coulon, R. Clerac, L. Lecren, W. Wernsdorfer, H. Miyasaka, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 132408.
- [126] H.B. Braun, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 6172.
- [127] D. Hinzke, U. Nowak, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 6734.
- [128] L.J. Jongh, C.A.M. Mulder, R.M. Cornelisse, A.J. Duyneveldt, J.P. Renard, *Phys. Rev. Lett.* 23 (1981) 1672.

Autorstwo lub współautorstwo prac z dziedziny magnetyków molekularnych:

1. K. Griesar, W. Haase, M.A. Athanassopoulou, Z. Tomkowicz, M. Bałanda, *Magnetic Investigations on a Liquid Crystalline Complex Showing Ferromagnetic Properties*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 306 (1997) 57;
2. T. Wasiutyński, Z. Szeglowski, A.W. Pacyna, M. Bałanda, *A Study of Magnetic Properties of $KCo[Fe(CN)_6]$* , Physica B253 (1998) 305;
3. M. Bałanda, K. Falk, K. Griesar, Z. Tomkowicz, W. Haase, *Characterization of Magnetic Ordering in Porphyrin-Based Molecular Magnets $[Mn(R)_4TPP][TCNE]$ ($R = OC_{12}H_{25}, F, CN$)*, J. Magn. Magn. Mater. 205 (1999) 14;
4. M. Bałanda, K. Falk, K. Griesar, Z. Tomkowicz, T. Wasiutyński, W. Haase, *Spin Flop Transition in the Substituted Mn-Porphyrin Magnet $[Mn(OC_{12}H_{25})_4TPP][TCNE] \cdot 2PhMe$* , Mol. Cryst. Liq. Cryst. 335 (1999) 845;
5. K. Falk, R. Werner, Z. Tomkowicz, M. Bałanda, W. Haase, *Manganese (III)-Porphyrin-TCNE-Systems with Three-Dimensional Magnetic Ordering at ~ 20 K*, J. Magn. Magn. Mater. 196-197 (1999) 564;
6. T. Wasiutyński, M. Bałanda, A. Pacyna, Z. Szeglowski, *A Study of the magnetic Ordering in $KCo[Fe(CN)_6] \cdot xH_2O$* , Mol. Cryst. Liq. Cryst. 335 (1999) 933;
7. K. Falk, M. Bałanda, Z. Tomkowicz, F. Mascarenhas, J. Schilling, P. Klavins, W. Haase, *Three-Dimensional Magnetic Ordering in Manganese(III)-Porphyrin-TCNE Complexes*, Polyhedron 20 (2001) 1521;
8. R. Podgajny, T. Korzeniak, M. Bałanda, T. Wasiutyński, W. Errington, T.J. Kemp, N.W. Alcock, B. Sieklucka, *2-D Soft Ferromagnet Based on $[W^V(CN)_8]^{3-}$ and Cu^{II} with a T_c of 34 K*, Chem. Commun. (2002) 1138;
9. T. Wasiutyński, M. Bałanda, Z. Szeglowski, P.M. Zieliński, *Mediation of Magnetic Interactions in Prussian Blue Family*, Polish J. Chem. 76 (2002) 377;
10. M. Bałanda, *Dynamic Susceptibility of Paramagnetic and Exchange-Coupled Spin Systems*, in "Relaxation Phenomena. Liquid Crystals, Magnetic Systems, Polymers, High- T_c Superconductors, Metallic Glasses", Eds. W. Haase, S. Wróbel (Springer) (2003) p.89;
11. T. Korzeniak, R. Podgajny, N. W. Alcock, K. Lewiński, M. Bałanda, T. Wasiutyński, B. Sieklucka, *A new family of magnetic 2D coordination polymers based on $[M^V(CN)_8]^{3-}$ ($M = Mo, W$) and pre-programmed Cu^{2+} centres*, Polyhedron 22 (2003) 2183-2190;

12. R. Podgajny, T. Korzeniak, K. Stadnicka, Y. Dromzée, N.W. Alcock, W. Errington, K. Kruczała, M. Bałanda, T.J. Kemp, M. Verdaguer and B. Sieklucka, *Coordination polymers based on octacyanometalates(IV,V) (M = Mo, W) and aliphatic polyamine copper(II) tectons with [N₃] donor atom sets*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (2003) 3458-3468;
13. Z. Tomkowicz, M. Bałanda, K. Falk, W. Haase, *Magnetic Properties and Relaxation Processes in Manganese(III)-Porphyrin-TCNE-System* in "Relaxation Phenomena. Liquid Crystals, Magnetic Systems, Polymers, High-T_c Superconductors, Metallic Glasses", Eds. W. Haase, S. Wróbel (Springer) (2003) 569;
14. P. Przychodzeń, K. Lewiński, M. Bałanda, R. Pełka, M. Rams, T. Wasiutyński, C. Guyard-Duhayon, M. Verdaguer, B. Sieklucka, *Crystal Structures and Magnetic Properties of Two Low-Dimensional Materials Constructed From [Mn^{III}(salen)H₂O]⁺ and [M(CN)₈]^{3-/4-} (M=Mo, W) Precursors*, Inorg. Chem. 43 (2004) 2967;
15. B. Sieklucka, T. Korzeniak, R. Podgajny, M. Bałanda, Y. Nakazawa, Y. Miyazaki, M. Sorai and T. Wasiutyński, *Ferromagnetic ordering in new layered copper octacyanometallates*, J. Magn. Mater., 272-276 (2004) p.1058;
16. M. Bałanda, T. Korzeniak, R. Pełka, R. Podgajny, M. Rams, B. Sieklucka, T. Wasiutyński, *AC susceptibility study of the bilayered cyano-bridged Cu-W and Cu-Mo ferromagnets*, Solid State Sciences, 7 (2005) 1113;
17. M. Kajnakova, M. Orendac, A. Orendacova, A. Vlcek, J. Cernak, O.V. Kravchyna, A.G. Anders, M. Bałanda, J.-H. Park, A. Feher, M.W. Meisel, *Cu(H₂O)₂(C₂H₈N₂)SO₄: A quasi-two-dimensional S = 1/2 Heisenberg antiferromagnet*, Phys. Rev. B 71 (2005) 014435;
18. T. Korzeniak, K. Stadnicka, R. Pełka, M. Bałanda, K. Tomala, K. Kowalski, B. Sieklucka, *An unprecedented copper (I,II) - octacyanotungstate(V) 2-D network: crystal structure and magnetism of [Cu^{II}(tren)]{Cu^I[W^V(CN)₈]}71.5H₂O*, Chem. Commun. 2005, 2939;
19. R. Pełka, M. Bałanda, P. Przychodzeń, K. Tomala, B. Sieklucka, T. Wasiutyński, *Generalized theoretical approach to quasi-one-dimensional molecular magnets*, phys. stat. sol. (c) 3 (2006) 216;
20. P. Przychodzeń, K. Lewiński, R. Pełka, M. Bałanda, K. Tomala, B. Sieklucka, *[Ln(terpy)]³⁺ (Ln = Sm, Gd) Entity Forms Isolated Magnetic Chains with [W(CN)₈]³⁻*, Dalton Transaction, 2006, p. 625;

21. R. Podgajny, M. Bałanda, M. Sikora, M. Borowiec, L. Spalek, C. Kapusta, B. Sieklucka,
Cobalt(II)-octacyanotungstate(V) organic-inorganic hybrid ferromagnetic materials with pyrazine and 4,4'-bipyridine,
Dalton Trans.,2006, 2801.