

Abstrakt

Właściwości magnetyczne związków $M^{II}(\text{NCS})_2(\text{ligand})_2$ wykazują cechy charakterystyczne dla modeli pojedynczego łańcucha spinowego. Jony magnetyczne są połączone w łańcuchy strukturalne poprzez mostki NCS. Oprócz tego, do każdego jonu magnetycznego przyłączone są dwa inne ligandy. Koordynacja mostków i ligandów determinuje geometrię łańcucha. Łańcuchy mogą być liniowe lub pofalowane. Pomiedzy sąsiednimi łańcuchami mogą być obecne wiązania wodorowe.

W ramach tej pracy, badane były właściwości magnetyczne związków: $\text{Mn}^{II}(\text{NCS})_2(3\text{-bromopyridine})_2$, $\text{Ni}^{II}(\text{NCS})_2(3\text{-ethylpyridine})_2$, $\text{Co}^{II}(\text{NCS})_2(4\text{-}(3\text{-phenylpropyl)pyridine})_2$, $\text{Co}^{II}(\text{NCS})_2(4\text{-methoxypyridine})_2$, $\text{Co}^{II}(\text{NCS})_2(\text{aniline})_2$. Pomiar magnetyczny są poparte dokładną charakterystyką chemiczną, pomiarami kalorymetrycznymi, zaawansowanymi analizami teoretycznymi oraz symulacjami Monte Carlo.

Łańcuchy oparte na jonach Ni i jonach Mn były badane w formie proszkowej, z kolei łańcuchy oparte na jonach Co były badane w formie pojedynczych kryształów. Właściwości pojedynczego jonu są różne dla różnych jonów magnetycznych i to one decydują o oddziaływaniach Heisenberga lub Isinga w niskiej temperaturze. We wszystkich związkach, wymienne oddziaływania wewnątrz-łańcuchowe są mediowane poprzez mostki NCS. Dla związków opartych na jonach Ni oraz jonach Co, oddziaływanie wewnątrz-łańcuchowe jest ferromagnetyczne, dla łańcucha opartego na jonach Mn oddziaływanie jest antyferromagnetyczne. Dla łańcuchów liniowych oddziaływanie wewnątrz-łańcuchowe jest silniejsze niż dla łańcuchów pofalowanych, co zostało ocenione na podstawie badań dla dwóch izomerów $\text{Ni}^{II}(\text{NCS})_2(3\text{-ethylpyridine})_2$. Porządkowanie magnetyczne w tych układach jest spowodowane współistnieniem oddziaływań magnetycznych w łańcuchach i pomiędzy nimi. Dla badanych układów, porządkowanie jest obserwowane dla związków opartych na jonach Ni oraz jonach Co, w zakresie od 1.3 do 6.5 K. Pomimo porządkowania magnetycznego, właściwości łańcuchowe są obserwowane dla tych układów, ponieważ oddziaływania między-łańcuchowe są znacząco słabsze niż oddziaływania wewnątrz-łańcuchowe. Dla łańcuchów opartych na jonie Co, stosunki stałych oddziaływań między do wewnątrz-łańcuchowych są odpowiednio: 0.0032, 0.011 i 0.14 dla $\text{Co}^{II}(\text{NCS})_2(4\text{-}(3\text{-phenylpropyl)pyridine})_2$, $\text{Co}^{II}(\text{NCS})_2(4\text{-methoxypyridine})_2$ i $\text{Co}^{II}(\text{NCS})_2(\text{aniline})_2$. Dla $\text{Co}^{II}(\text{NCS})_2(\text{aniline})_2$, ten stosunek jest najwyższy, a oddziaływania między-łańcuchowe są mediowane wewnątrz płaszczyzn krystalograficznych. Z tych powodów, w prezentowanej pracy ten układ jest analizowany również dwuwymiarowym modelem Isinga.

Badania relaksacji magnetycznych są głównym celem tej pracy. Są one obserwowane dla łańcuchów $\text{Co}(\text{NCS})_2(\text{ligand})_2$. Dla monokryształów tych związków, dwa procesy relaksacyjne zostały zaobserwowane, jeden z nich został przypisany do relaksacji pojedynczych łańcuchów. Drugim procesem relaksacji może być relaksacja krótkich fragmentów łańcuchów jak pojedynczych molekuł, koherentna rotacja domen 1D w ferromagnetycznym łańcuchu lub wzbudzenia fal spinowych.

Relaksacje pojedynczych łańcuchów dla związków opartych na jonie Co zostały zanalizowane. Dla $\text{Co}^{II}(\text{NCS})_2(4\text{-}(3\text{-phenylpropyl)pyridine})_2$, zostało udowodnione, że

relaksacja pojedynczych spinów, składająca się na relaksację pojedynczego łańcucha, nie zachodzi według procesu Orbacha. Na tej podstawie, metoda konwencjonalna analizy czasów relaksacji pojedynczego łańcucha została zmodyfikowana i wkład procesu Orbacha został zastąpiony procesami Ramana, bezpośrednim oraz kwantowym tunelowaniem magnetyzacji. Relaksacja pojedynczego łańcucha w $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_2(4\text{-methoxypyridine})_2$ i $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_2(\text{aniline})_2$, zachodzi w reżimie skończonych łańcuchów, co jest konsekwencją bardzo długiej długości korelacji w układach uporządkowanych.

Mechanizmy relaksacji pojedynczych łańcuchów były możliwe do zbadania dokładnie, dzięki dostępowi do próbek monokrystalicznych związków opartych na jonie Co. Relaksacje obserwowane dla monokryształów zostały porównane z relaksacjami obserwowanymi dla uprzednio badanych próbek proszkowych. Okazało się, że procesy relaksacyjne w takich kwazi-jednowymiarowych układach są zależne od formy próbki, to jest, od długości łańcuchów w próbkach. Oprócz tego, dla próbek monokrystalicznych właściwości magnetyczne zostały zmierzone dla konkretnych kierunków, co umożliwiło eksperymentalne potwierdzenie kierunków osi łatwej. Wcześniej, te kierunki były znane tylko z obliczeń *ab initio*.