

Istraživanje lokalnog magnetskog polja uz površinu kristala jednomolekulskih magneta pomoću elektronske paramagnetske rezonancije

Damir Pajić

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno matematički fakultet

Fizički odsjek

Bijenička c. 32, Zagreb

Seminar iz eksperimentalnih istraživanja u fizici čvrstog stanja

Poslijediplomski studij

11.11.2002.

Sažetak

Elektronskom paramagnetskom rezonancijom (EPR) istraživana su svojstva jednomolekulskih magneta Fe_8Br_8 i Mn_{12} -acetata. Praćenjem utjecaja lokalnog polja uz površinu monokristala na promjenu EPR spektra standardne DPPH probe izračunate su udaljenosti proba od magnetskih molekula. Uz to provjeren je i model pomicanja rezonantnih linija zbog dipolnog utjecaja. Ovako dobiveni prosjek spina poklapa se sa reskaliranim temperaturnom ovisnošću magnetskog momenta uzorka mjenom pomoću SQUID magnetometra. Pored određivanja magnetskih svojstava uzoraka preko površinskog polja, EPR metoda pokazala se uspješnom i u ispitivanju dinamike spinskih fluktuacija i određivanja aktivacijske energije.

1 Uvod

Elektronska paramagnetska rezonancija (EPR) spektroskopska je metoda za detektiranje nesparenih elektrona, koji se nalaze u mnogim materijalima, kao što su slobodni radikali, mnogi ioni prijelaznih metala, defekti u materijalu. Metoda se koristi u mnogim disciplinama u kemiji, fizici, biologiji, medicini, materijalima, jer nespareni elektroni igraju važnu ulogu u mnogim procesima: fotosintezi, katalizi, polimerizaciji.

Među različitim magnetskim sustavima pojavila se 1995. i jedna nova skupina: jednomolekulski magneti. Prvi predstavnik bio je Mn_{12} -acetat, kemijske formule $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Molekule tog kristala na niskoj temperaturi (ispod 40K) nalaze se u osnovnom stanju spina 10. Kristal se odlikuje visokom anizotropijom, pa su stanja različite projekcije spina razdvojena po energijama. Magnetski moment uzorka razlikuje se na temperaturama ispod 3-4 K ovisno o tome je li izmjeren nakon što je ohlađen bez primijenjenog magnetskog polja (ZFC), ili je ohlađen u magnetskom polju (FC). Posljedica takvog zamrzavanja spina jesu i izražene petlje magnetske histereze. No, na tim petljama javalju se skokovi pri određenim poljima, i to na onim vrijednostima polja za koje se ostvari poklapanje energija s dviju strana barijere. Dakle, magnetska relaksacija je na tim poljima brža zbog dodatnog mehanizma prijelaza kvantnim tuneliranjem, pored uobičajenih

termičkih prijelaza. To je uočeno i u mjerenju magnetske relaksacije. Ovaj jednomolekulski magnet privukao je stoga veliku pažnju mnogih istraživača [1, 2].

Spinski hamiltonijan jednomolekulskog magneta Mn_{12} -acetata glasi

$$\mathcal{H}/k = -DS_z^2 - BS_z^4 - g\mu_B S_z B_z - C(S_+^4 + S_-^4) - g\mu_B S_x B_x, \quad (1)$$

gdje je S_z projekcija spina na os lakog magnetiziranja, B_z primijenjeno magnetsko polje u tom smjeru, S_+ , S_- i S_x transverzalne projekcije spina, a B_x transverzalno polje. D i B su konstante anizotropije. g je g-faktor, μ_B Bohrov magneton, a k Boltzmannova konstanta. Navedeni parametri su poznati, a važno je napomenuti da je konstanta anizotropije $D \approx 0.65\text{K}$. Tako je barijera visoka 65K , što ovaj kristal čini bistabilnim i moguće je promatrati sporu relaksaciju te utjecaj raznih parametara na nju. Barijeri malo doprinosi i $B \approx 0.0011\text{K}$. Nediagonalni član iznosi $C \approx 0.03\text{mK}$.

Slična svojstva objavljena su godinu dana kasnije za Fe_8Br_8 , jednomolekulski magnet formule $[(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_6\text{Fe}_8(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_{12}]\text{Br}_7(\text{H}_2\text{O})\text{Br}\cdot 8(\text{H}_2\text{O})$. Kod njega je izražena velika anizotropija i u $x - y$ ravnini, pa mu hamiltonijan možemo zapisati kao

$$\mathcal{H}/k = -DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) - g\mu_B S_z B_z - g\mu_B S_x B_x, \quad (2)$$

gdje je E konstanta anizotropije koja pripada projekciji spina u x i y smjeru. Ovdje su vrijednosti konstanti $D \approx 0.31\text{K}$ i $E \approx 0.092\text{K}$. Ovdje je barijera niža nego u (1), ali je transverzalni član E puno veći nego C , pa je tuneliranje intenzivnije, no potrebno je ići na niže temperature da bi termička relaksacija bila sporija.

Na tim, kao i još nekim jednomolekulskim magnetima provedeni su mnogi različiti eksperimenti: magnetska dc i ac susceptibilnost, Mössbauerova spektroskopija, elektronska paramagnetska rezonancija, nuklearna magnetska rezonancija, Ramanova spektroskopija, neutronska raspršenje, mjerenje toplinskog kapaciteta. Sve pokazuje konzistentnost s postavljenim modelom jedinice spina 10 s visokom anizotropijom.

Ono što je najviše potaklo istraživanja navedenih bistabilnih magnetskih sustava bilo je pojavljivanje kvantnog tuneliranja uočljivog na makroskopskoj skali, kao i pojava makroskopske kvantne koherencije. Ova svojstva čine ih privlačnima kao novu klasu magnetskih materijala u kojima se javljaju nove temeljne pojave, ali i za primjenu kao jednomolekulske memorijske jedinice ili kao kvantna računala.

2 Elektronska paramagnetska rezonancija kao eksperimentalna metoda

EPR detektira prijelaze nesparenih elektrona u primijenjenom magnetskom polju. Zbog svog spina, koji mu daje magnetski moment, elektron u magnetskom polju može biti u dva stanja različitih energija. Početno se on nalazi u stanju niže energije, što odgovara usmjerenju magnetskog momenta u smjeru vanjskog magnetskog polja. Primjenom mikrovalnog zračenja fiksne frekvencije potrebno je nametnuti i magnetsko polje da bi se ostvario uvjet nužan za rezonantni prijelaz u stanje više energije

$$h\nu = g\mu_B B_0, \quad (3)$$

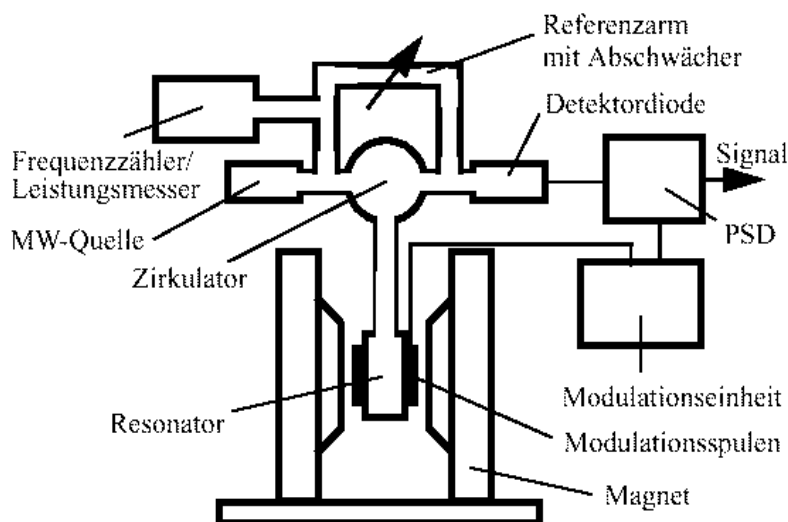
gdje je ν rezonantna frekvencija u vanjskom primijenjenom magnetskom polju B_0 , a h je Planckova konstanta. Uvjet je lako postići kontinuiranom promjenom magnetskog polja B_0 .

EPR jedinstveno detektira paramagnetske uzorke koji su inače vrlo osjetljivi na lokalna okruženja, što omogućuje ispitivanje strukture molekule u blizini nesparenog elektrona. Također, stječe se uvid i u dinamičke procese koji rezultiraju promjenom EPR linija [3, 4].

Gore napisani g-faktor iznosi približno 2, ali se on mijenja ovisno o elektronskoj konfiguraciji radikala ili iona i to je jedinstveni parametar kojeg se određuje EPR tehnikom.

Nespareni elektron, koji zapravo proizvodi EPR spektar, osjetljiv je na prisutnost jezgara koje svojim magnetskim momentom proizvode magnetsko polje na njegovu mjestu. To hiperfino međudjelovanje daje nam informacije o vrsti i broju atoma te njihovu udaljenost od nesparenog elektrona. Polje jezgre zbraja se sa vanjskim primijenjenim magnetskim poljem iz uređaja te se kao rezultat pojavljuju dvije EPR linije koje odgovaraju nesparenom elektronu: jedna na $B_0 - B_1$, a druga na $B_0 + B_1$, gdje je B_0 vanjsko polje, a B_1 polje jezgre, koje se na taj način može odrediti. U prisustvu još jedne jezgre, svaka se nastala linija dodatno cijepa. Broj izmjerenih linija zato raste eksponencijalno (2^N) sa brojem jezgara u okruženju, te zbog preklapanja nastaje jedan široki signal. Pritom površina ispod signala odgovara intenzitetu EPR linije koji je proporcionalan koncentraciji ispitivane tvari, što je također korisna informacija.

Kao svaki spektrometar, tako se i ovaj sastoji od tri općenita dijela: izvor elektromagnetnog zračenja, uzorka u kojem se događaju prijelazi i detektora koji analizira izlazno zračenje. Izvor i detektor se nalaze u mikrovalnom mostu, a uzorak je u magnetu. Shema općenitog EPR uređaja dana je na slici 1.



Slika 1: Shematski prikaz EPR uređaja. Slika je prenešena iz skripte G. Jeschkea [4].

Zračenje iz mikrovalnog izvora prolazi kroz oslabljivač kojim se mijenja intenzitet snopa. Zračenje se reflektira iz mikrovalne šupljine u kojoj je uzorak i stiže na detektor. Da bi se promatralo samo reflektirano zračenje, koristi se cirkulator koji omogućava da se reflektirano zračenje ne miješa sa onim iz izvora. No, moguće su i drugačije izvedbe. Za pretvaranje mikrovalnog zračenja u električni signal koristi se Schottkyeva dioda koja može raditi u kvadratnom ili linearnom režimu, ovisno je li snaga ispod mikrovata, ili iznad milivata.

Radi pojačanja slabih signala proizvedenih uzorkom koristi se mikrovalna šupljina. Ta metalna kutija rezonira sa mikrovalnim zračenjem i pohranjuje u sebi energiju. Na rezonantnoj frekvenciji nema reflektiranog signala. Tako svojstva šupljine mijenjaju EPR signal koji mjerimo. Definira se Q faktor šupljine koji pokazuje koliko je ona efikasna u pohranjivanju energije

$$Q = 2\pi \frac{\text{pohranjena energija}}{\text{energija izgubljena u jednom periodu}} \quad (4)$$

Relacija koja je pogodnija za određivanje Q -faktora koristeći direktno mjerljive veličine glasi:

$$Q = \frac{\nu_{res}}{\Delta\nu} \quad (5)$$

gdje je ν_{res} rezonantna frekvencija šupljine, a $\Delta\nu$ širina na polovici visine rezonantne krivulje.

Unutar šupljine uspostave se stojni valovi, a raspodjela električnog i magnetskog polja domišljato se koristi za povećanje mjenog signala i osjetljivosti tako da se uzorak postavi u minimum električnog polja koje povećava disipaciju i u maksimum magnetskog polja koje uzrokuje EPR apsorpciju. Radi određivanja omjera snage koja se reflektira i snage koja ulazi postavlja se pred šupljinu iris koji regulira širinu otvora između valovoda i šupljine. Najvažnije za EPR signal je da prisutnost uzorka smanjuje Q -faktor i impedanciju šupljine zbog čega šupljina prestaje biti ponor energije, već se određeno zračenje reflektira nazad kao EPR signal mjerljiv detektorom.

Za mjerenje spektra koristi se fazno osjetljiva detekcija kojom se eliminiraju mnoge nepoželjne smetnje kao što su nestabilnost zbog DC drifta i šumovi. Magnetsko polje oko uzorka modulirano je sinusoidalno. Ako postoji EPR signal, reflektirano zračenje modulirano je istom frekvencijom. EPR signal je transformiran u sinusni val amplitude proporcionalne derivaciji signala. Fazno osjetljivi detektor usporedbom moduliranog signala i moduliranog polja izdvađa signal iste frekvencije i faze te stvara DC signal proporcionalan amplitudi EPR signala.

Pri mjerenju mora se paziti da amplituda modulacije polja ne bude veća od širine linije čime se ne bi moglo razlikovati dva EPR signala. Vremenska konstanta tijekom koje se usrednjava signal mora biti mnogo manja od vremena promjene polja, jer u protivnom bi se usrednjio i sam signal koji mjerimo. Za uzorke s gustim EPR linijama, kao što je primjerice kod organskih radikala njihov razmak 50mG, prevelika frekvencija modulacije zbog načela neodređenosti proširuje signal pa se gube detalji.

Uređaj za kontrolu magnetskog polja omogućava promjenu polja na unaprijed zadane veličine određenom brzinom. Polje među zavojnicama kontrolira se pomoću Hallove probe i korigira ako je potrebno sve dok se ne uspostavi željeno polje unutar jednog ciklusa prebrisanja.

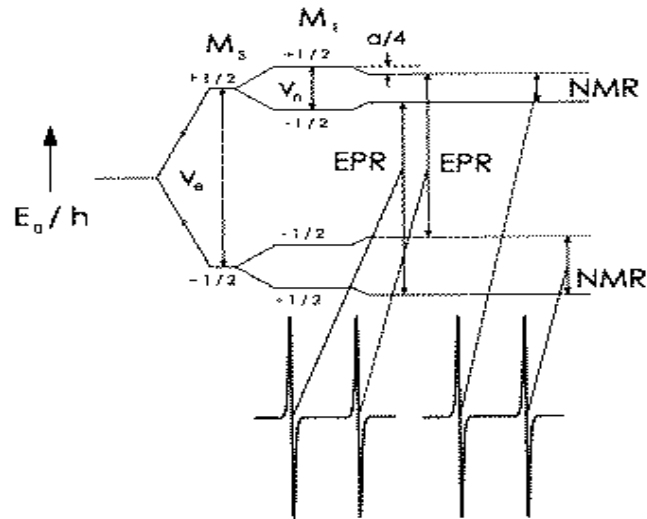
Metodi EPR često su nedokučive važne informacije u spektru, pa se pristupa novoj metodi ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance) spektroskopije koja kombinira selektivnost nuklearne magnetske rezonancije (NMR) sa osjetljivošću EPR spektroskopije. Metoda se odvija gledanjem EPR signala za vrijeme dok se koristi radiofrekventni signal koji pobuđuje NMR prijelaze. Najprije se magnetsko polje namjesti na maksimum EPR signala i signal dovede do zasićenja. Pobuđivanjem NMR signala EPR signal dalje raste i dobije se ENDOR signal.

EPR eksperimentima mjere se različita međudjelovanja proučavanog sustava. Općeniti hamiltonijan sustava je oblika

$$H = \mu_B B_0 * g * S + S * A * I + I * P * I + \mu_N B_0 * g_n * I, \quad (6)$$

čiji članovi imaju sljedeća značenja. Najveća od interakcija je elektronski Zeemanov efekt, predstavljen prvim članom u hamiltonijanu (6), gdje je g g -matrica, a S operator spina. Zeemanov član određuje polje pri kojem će se javiti EPR maksimum, a daje nam uvid u elektronsku strukturu radikala, ali ne govori puno o strukturi molekule, raspodjeli spina, ili dinamici u uzorku. Zeemanova interakcija jezgre predstavljena je zadnjim članom u hamiltonijanu (6), gdje je μ_N nuklearni Bohrov magneton, g_N nuklearna g -matrica, a I operator spina jezgre. Taj član može identificirati jezgre. Drugi član hamiltonijana (6) dolazi od hiperfinog međudjelovanja elektrona i jezgre, pri čemu je A hiperfina matrica. On daje informacije o identitetu i broju atoma u radikalu ili kompleksu, njihovu udaljenost od nesporenog elektrona, kao i gustoću spina na jezgrama. Kvadrupolno međudjelovanje jezgre opisano je trećim članom, gdje je P matrica tog međudjelovanja. Ovaj član daje informacije o lokalnoj simetriji na mjestu jezgre jer je osjetljiv na gradijent električnog polja. Ovi članovi uglavnom se vrlo teško mjere koristeći EPR, pa je potrebno koristiti NMR ili ENDOR.

Prvi red računa smetnje, takozvana aproksimacija visokog polja, daje u izotropnom slučaju



Slika 2: Shematski prikaz prijelaza vidljivih ENDOR spektroskopijom [3].

svojstvene vrijednosti spinskog hamiltonijana

$$E_{MS,MI}/h = \nu_e M_S - \nu_n M_I + a M_S M_I, \quad (7)$$

gdje su M_I i M_S projekcije spina jezgre i elektrona, a konstanta hiperfinog vezanja, a $\nu_e = g\mu_B B_0/h$ i $\nu_n = g\mu_N B_0/h$ odgovarajuće frekvencije.

Na energijskom dijagramu na slici 2 vidimo i EPR i NMR prijelaze. U EPR signalu javljaju se dvije linije

$$\nu_{EPR} = \nu_e \pm a/2 \quad (8)$$

međusobnog razmaka a . Nuklearni Zeemanov doprinos ovdje nije uočljiv u prvom redu računa smetnje. NMR bilježi dva prijelaza:

$$\nu_{NMR} = |\nu_n \pm a/2| \quad (9)$$

koji daju identifikaciju jezgre.

Broj EPR linija raste eksponencijalno s brojem jezgara u blizini elektrona, čime se zbog njihova preklapanja u signalu dobiva jedna široka linija iz koje više nije moguće dobiti korisne informacije. No, NMR spektar u tom slučaju ima dvije linije. Dakle, kombinacija dviju metoda omogućava dobivanje mnogo više podataka o ispitivanom sustavu.

3 Eksperimentalni uređaj, uzorci i mjerenje

Mnogi eksperimenti provedeni na uzorcima jednomolekulskih magneta daju uglavnom rezultate koji opisuju "bulk" svojstva uzoraka. I EPR je inače tako bio korišten za određivanje konstanti u navedenim hamiltonijanima (1) i (2). No, ovdje se EPR koristi za proučavanje magnetskog polja uz površinu kristala jednomolekulskih magneta. U tom lokalnom polju nalazi se standardna proba DPPH, čije se EPR linije snimaju i analizira utjecaj polja kristala na njihov oblik i pomak. Proba diphenyl-picril-hydrazyl (DPPH) organski je radikal s jednim nesparenim elektronom na atomu dušika. Taj elektron nema orbitalni moment, što je pogodno jer se tada javljaju samo dvije Zeemanove razine, to jest jedna rezonantna linija u EPR spektru.

Korišten je EPR uređaj Bruker 580 FT/CW sa kontrolerom temperature DTC2 Oxford Instruments. Mjerenje je u X-području, što znači da se rezonantna linija za $g = 2$ pojavljuje na frekvenciji 9.75GHz i u polju 0.348T. Magnetsko polje modulirano je frekvencijom 100kHz

i amplitudom od 0.1mT - 0.3mT. Korištena je niska snaga mikrovalova od 1mW radi izbjegavanja zasićenja snage i izbjegavanja dodatnog širenja linija.

Izvršena su i mjerenja magnetskog momenta uzorka pomoću SQUID MPMS-5 magnetometra, radi usporedbe rezultata sa onim dobivenim EPR metodom i radi njihove nadopune.

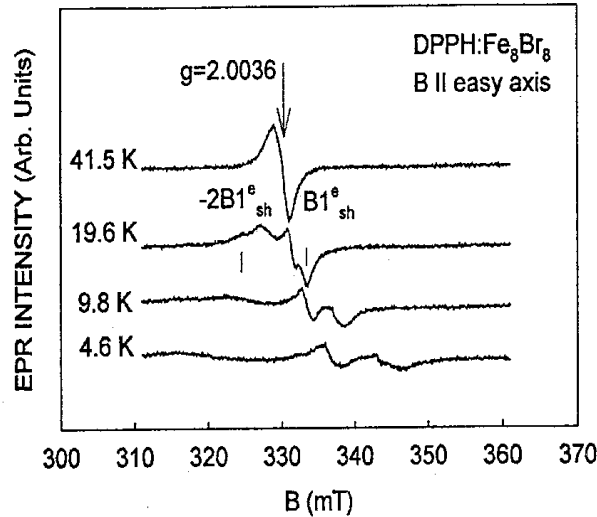
Monokristali Fe_8Br_8 i Mn_{12} -acetat sintetizirani su prema poznatim postupcima, citiranim u [2]. Uzorci za mjerenje pomoću EPR pripremljeni su tako da je kapljica otopine DPPH u acetonu nanešena na površinu monokristala te su isparavanjem otapala na površini ostale polikristalne DPPH probe.

EPR spektri mjereni su u širokom intervalu temperatura, od sobne do 3.6K. Magnetski moment uzorka mjeran je od sobne temperature do 1.8K u polju od 10mT.

4 Rezultati mjerenja i diskusija

Kako je poznato, EPR spektar čvrstog DPPH je Lorentzova krivulja zbog jake spin-elektron izmjene, što je objašnjeno u [5]. Širina između dva vrha za DPPH (δB_{pp}) je malena (0.1-0.3mT) i monotono raste od sobne temperature do 4.6K. Kad je DPPH adsorbiran na sve stranice monokristala Fe_8Br_8 , EPR signal mu je nešto širi. To širenje je pri sobnoj temperaturi vrlo malo, i lagano se povećava do 50K. Kako se temperatura smanjuje u temperaturnom intervalu 3.6-50K, linija se širi i sve više pomiče od rezonantnog polja čistog DPPH.

Širenje ovisi i o usmjerenju monokristala u primijenjenom magnetskom polju. Slike 3 i 4 prikazuju karakteristične EPR spektre za slučaj $B \parallel z$ i $B \perp z$, gdje je z smjer lakog magnetiziranja monokristala. Spektar se širi i linije se razdvajaju kako se temperatura snižava. Pri tome je pomicanje linija veće nego njihovo širenje, a ono ovisi i o usmjerenju kristala.

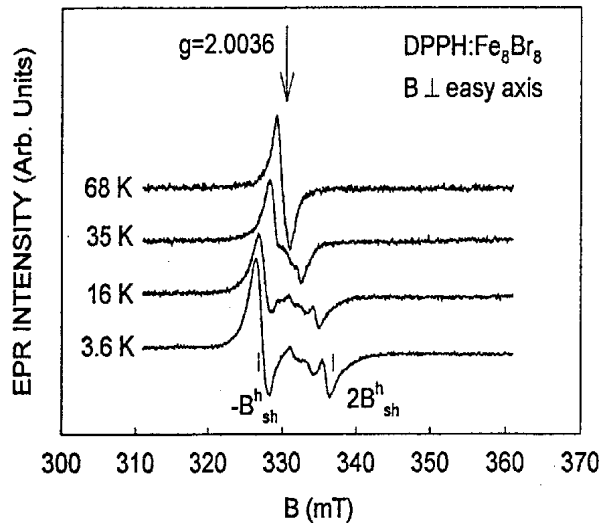


Slika 3: EPR spektar DPPH uz površini monokristala Fe_8Br_8 za slučaj kada je os lakog magnetiziranja monokristala u smjeru vanjskog magnetskog polja.

Uočene pomake linija može se opisati unutar modela dipolnog vezanja. Pomaknuto rezonantno magnetsko polje $B_{0s}^{l,t}$ u tom slučaju računa se po formuli

$$B_{0s}^{l,t} = B_0 + B_{sh}^{l,t}(1 - 3 \cos^2 \theta), \quad (10)$$

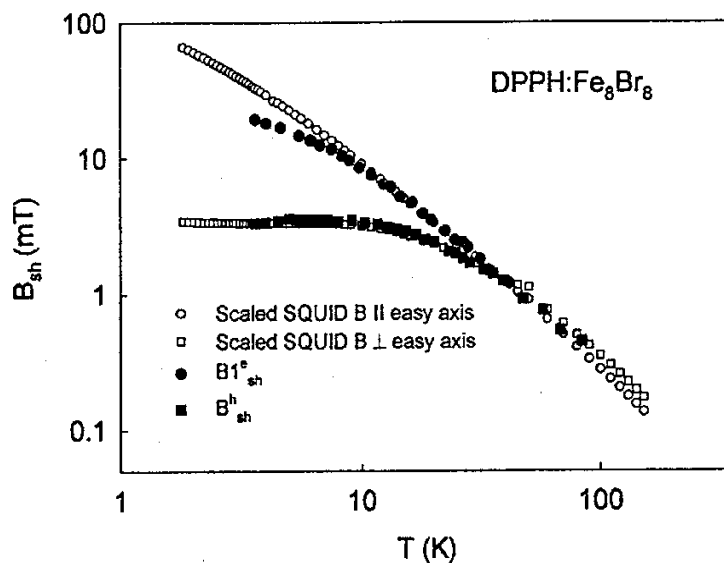
gdje oznaka l predstavlja slučaj kada je magnetsko polje u smjeru lakog magnetiziranja, a t slučaj u smjeru teškog magnetiziranja monokristala Fe_8Br_8 . B_{sh} je iznos dipolnog pomaka, a θ je kut između vanjskog magnetskog polja i DPPH molekule. No, DPPH molekule su nasumično raspoređene pod različitim kutovima i na različitim udaljenostima od molekula



Slika 4: EPR spektar DPPH uz površinu monokristala Fe₈Br₈ za slučaj kada je os lakog magnetiziranja monokristavala okomita na smjer vanjskog magnetskog polja.

jednomolekulskih magneta, tako da izmjereni EPR spektar odgovara spektru praha DPPH. Pritom su granični pomaci jednaki $-2B_{sh}^{l,t}$ i $B_{sh}^{l,t}$. Ti pomaci su temperaturno ovisni, ali im je omjer konstantan unutar primijenjenog modela. Kad je os lakog magnetiziranja u smjeru vanjskog magnetskog polja, javljaju se dvije grupe parametara ($B1_{sh}^l > B2_{sh}^l$). Za slučaj osi lakog magnetiziranja okomite na polje, to jest za polje u smjeru osi teškog magnetiziranja, pomak prema višim poljima je $2B_{sh}^t$, a prema nižim $-B_{sh}^t$ jer je kut θ sada predefiniiran.

Radi provjere dobivene nelinearne ovisnosti pomaka linija o temperaturi, rezultati su uspoređeni sa mjerenjem temperaturne ovisnosti magnetskog momenta uzorka. Na slici 5 prikazani su pomaci linija i skalirani magnetski momenti za paralelno i okomito usmjeren uzorak u vanjskom polju. Izvrsno slaganje pokazuje da su pomaci linija proporcionalni magnetskom momentu monokristala, to jest polju uz površinu monokristala.



Slika 5: Usporedba temperaturne ovisnosti pomaka linija DPPH $B1_{sh}^l$ i B_{sh}^t mjerenih EPR spektrometrom sa magnetskim momentom monokristala mjerenim SQUID magnetometrom.

Iz pomaka linija mogu se izračunati i prosječne udaljenosti DPPH molekula od najbliže

Fe_8Br_8 molekule. Pomak rezonantnih linija izračuna se po formuli

$$B_{0s} - B_0 = B_{sh} = \langle S_z \rangle \sum_{ij} \frac{g\mu_B}{r_{ij}^3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}), \quad (11)$$

gdje je $\langle S_z \rangle$ usrednjena vrijednost spina u smjeru magnetskog polja koje proizvodi Fe_8Br_8 , g je g -faktor od Fe_8Br_8 , a r_{ij} udaljenost DPPH molekula od molekula Fe_8Br_8 , pri čemu se zbraja po svim parovima. Rezultat je dobiven metodom momenata kao doprinos prvog momenta za različite spinove [6].

Navedeno zbrajanje ograniči se na prve susjede magnetskih molekula, a nakon toga zbrajanje po $1/r_{ij}^3$ zamijeni se srednjom vrijednošću $1/a^3$ udaljenosti adsorbiranih DPPH molekula.

Srednju vrijednost spina $\langle S_z \rangle$ dobije se po formuli

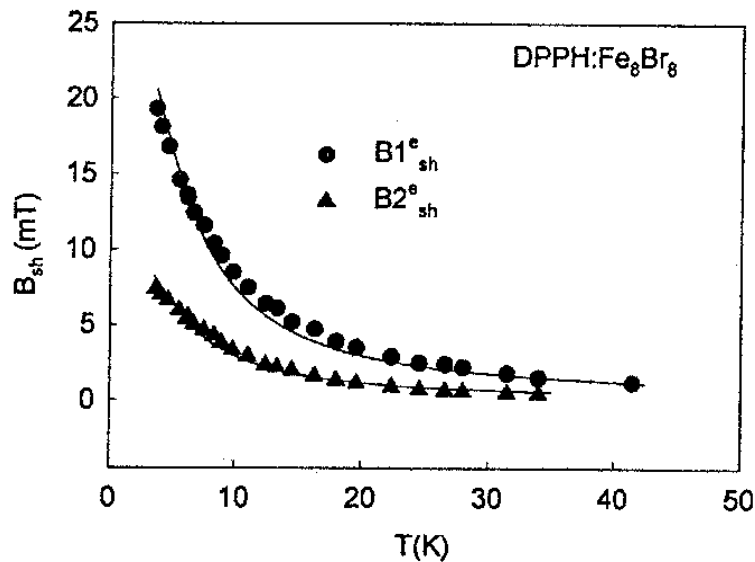
$$\langle S_z \rangle = \frac{\sum_{m=-10}^{m=10} m \exp(-E_m/kT)}{\sum_{m=-10}^{m=10} \exp(-E_m/kT)}. \quad (12)$$

Pretpostavljeno je da je na temperaturama ispod 30-40K monokristal skup superparamagnet-skih jedinki spina 10. E_m su svojstvene energije hamiltonijana (2) koji se za slučaj magnetskog polja u z smjeru aproksimira sa

$$E_m/k = -0.27m^2 - 1.33mB, \quad (13)$$

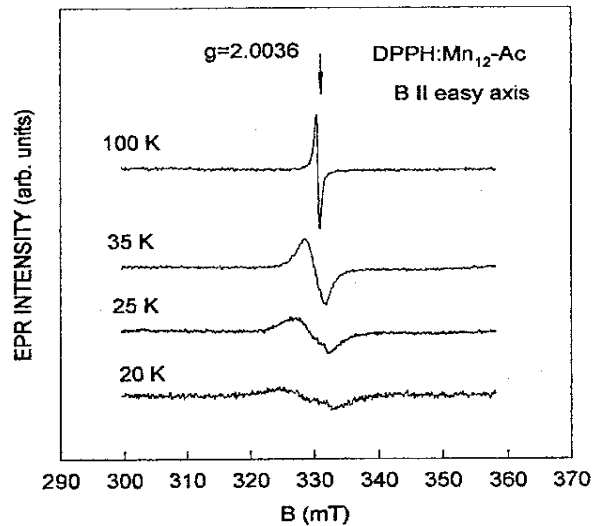
gdje se B uvrštava u Teslama, a izraz je u Kelvinima.

Prilagodnom funkcije izvedene iz (11) i (12) na izmjerene pomake linija $B1_{sh}^l$ dobije se srednja udaljenost probe od magnetske molekule $a = (0.90 \pm 0.05)nm$. Podaci su prikazani na slici 6. Za slabije pomake $B2_{sh}^l$ dobije se srednja udaljenost $a = (1.23 \pm 0.07)nm$. Dobivene veličine su usporedive sa veličinom magnetskih molekula. Molekule DPPH adsorbiraju se na dvije različite skupine mjesta po površini monokristala. Inače, DPPH je izduljena molekula, pa je moguće njezino različito usmjerenje pri adsorpciji.



Slika 6: Temperaturna ovisnost pomaka EPR linija različito adsorbiranih DPPH. Puna linija pokazuje prilagođenu funkciju dobivenu iz jednakosti (11) i (12).

Korištena metoda primjenjiva je i na proučavanje dinamike spinskih fluktuacija na površini monokristala. EPR mjerenja vršena su na jednomolekulskom magnetu Mn_{12} -acetatu na čije je površine nanešen DPPH, a određeni spektri prikazani su na slici 7. Signal je Lorentzovog



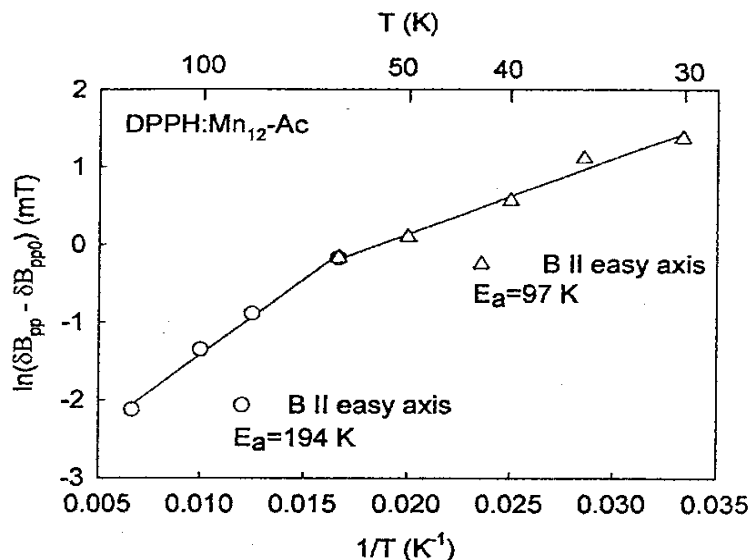
Slika 7: EPR spektar DPPH uz površinu monokristala Mn_{12} -acetata.

oblika u intervalu temperatura od 100K do 35K, a od 20K do 35K primjećuje se sužavanje linija uzrokovano gibanjem (fluktuacijama), koje je to jače što je viša temperatura.

Širina linija dobije se u slučaju brze izmjene po modificiranoj Blochovoj jednadžbi

$$\delta B_{pp} = \delta B_{pp}^0 + \frac{g\tau \langle \Delta B_r^2 \rangle}{2\sqrt{3}}, \quad (14)$$

gdje je $\langle \Delta B_r^2 \rangle$ srednja vrijednost razdvajanja ili širine linija u čvrstoj granici, δB_{pp}^0 je širina linije u granici vrlo brzog gibanja, a τ je efektivno korelacijsko vrijeme dano aktivacijskim zakonom $\tau = \tau_0 \exp(E_a/kT)$. Usporedbom izračunatih i izmjerenih širina linija dobije se τ , što je korelacijsko vrijeme spinskih fluktuacija koje dovode do sužavanja linija. Iz ovisnosti $\ln \tau(1/T)$ prikazane na slici 8 dobiju se aktivacijske energije od 97K na temperaturama do 60K i 165K na višim temperaturama. Nedavno je mjerenjem visokofrekventne ac susceptibilnosti dobivena vrijednost 165K. Time se vidi da je i ovaj EPR eksperiment prikladan za mjerenje aktivacijske energije.



Slika 8: Širenje linija u ovisnosti o energiji omogućava određivanje aktivacijske energije.

5 Zaključak

Elektronska paramagnetska rezonancija nalazi mnoge primjene u istraživanju strukture i elektronskih svojstava raznih sustava. Ovdje je EPR korišten za proučavanje površinskih svojstava monokristala jednomolekulskih magneta preko spektra standardne probe DPPH.

Dipolni model pokazao se dobrim za opis pomicanja rezonantnih linija. Budući da se pomaci linija poklapaju sa skaliranim iznosom magnetskog momenta uzorka, metoda se pokazala uspješnom za proučavanje sustava posredno preko njegovog utjecaja lokalnim poljem na DPPH molekulu. Pored toga, EPR je dao uvid i u spinsku dinamiku i određivanje aktivacijske energije. Ovi rezultati poslani su i kao članak za objavljivanje [7].

Provedena metoda elektronske paramagnetske rezonancije utemeljena je na magnetskom utjecaju monokristala jednomolekulskih magneta na paramagnetsku probu na njegovoj površini. Budući da daje uvid u mnoge pojave i parametre, valjalo bi ju primijeniti i pri istraživanju drugih sustava.

Zahvaljujem dr. Borisu Rakvin i dipl.inž. Dijani Žilić za upućivanje u eksperimentalnu metodu EPR i veliku pomoć pri izradi ovog rada.

Literatura

- [1] E.M.Chudnovsky i J.Tejada, Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment, Cambridge University Press, Cambridge, U.K. 1998.
- [2] B.Barbara, L.Thomas, F.Lionti, I.Chiorescu, A.Sulpice, Macroscopic Quantum Tunneling in Molecular Magnets, JMMM **200** (1999) 167 i A.Caneschi, D.Gatteschi, C.Sangregorio, R.Sessoli, L.Sorace, A.Cornia, M.A.Novak, C.Paulsen, W.Wernsdorfer, The Molecular Approach to Nanoscale Magnetism, JMMM **200** (1999) 182
- [3] www-stranice tvrtke Bruker:
<http://www.bruker-biospin.com/brukerepr/whatisreprintroduction.html> i stranice koje slijede
- [4] G. Jeschke, Einführung in die ESR - Spektroskopie, Skripta, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, 1998.
- [5] C.P.Poole, Electron Spin Resonance, Wiley, New York, 1982.
- [6] A.Abragam i B.Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press, Oxford, 1970.
- [7] B.Rakvin, D.Žilić, N.S.Dalal, J.M.North, P.Cevc, D.Arčon, K.Zadro, An EPR method for probing surface magnetic field fluctuations, dipolar distances, and magnetization fluctuations in Single Molecule Magnets, poslano za objavljivanje