

## Formulár ZK - Záverečná karta projektu

Riešiteľ: <b>Prof.RNDr. Alexander Feher, DrSc.</b>	Evidenčné číslo projektu: <b>APVV - 20 - 005204</b>
Názov projektu: <b>Magnetoštruktúrne korelácie v nekonvenčných magnetických materiáloch</b>	

Na ktorých pracoviskách bol projekt riešený:	Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Prírodovedecká fakulta
	Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Bratislava
	Ústav experimentálnej fyziky, SAV, Košice
	Ústav anorganickej chémie, SAV, Bratislava
	Univerzita sv. Cyrila a Metoda, Fakulta prírodných vied, Trnava
Ktoré zahraničné pracoviská spolupracovali pri riešení (názov, štát):	Osaka University, Japonsko
	Philipps-Universität, Marburg, Nemecko
	Fyzikální ústav AV ČR, Praha, Česká republika
	Université de Versaille, Francúzsko
	Université de Poitiers, Francúzsko
	Martin-Luther-Universität Halle, Nemecko
	IPC PAN, Waszawa, Poľsko
	Masarykova Univerzita, Brno, Česká republika
	Palackého Univerzita, Olomouc, Česká republika
	University of Florida, Gainesville, USA
	TU Darmstadt, Nemecko
	FTINT AV Ukrainy, Kharkov
	The Institute of Nuclear Sciences "Vinča", Belgrade, Serbia and Montenegro
	FzÚ AVČR v.v.i. Praha, ČR; MFF UK Praha, ČR;
LLB CEA-Saclay, France;	
HMI Berlin, Germany;	
RISSPO, HAS, Budapest, Hungary;	
Institute of Mathematics, Physics and Mechanics, Ljubljana, Slovenia;	
Institute of nuclear physics PAS, Krakow, Poland.	

Udelené patenty alebo podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory vychádzajúce z výsledkov projektu:	
Publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu (uved'te i publikácie prijaté do tlače alebo pripravované):  <i>Uvádzajte maximálne päť najvýznamnejších publikácií.</i>	R. Boča, J. Titiš: Magnetostructural D-Correlation for Zero-Field Splitting in Nickel(II) Complexes, Coordination Chemistry Research Progress, Nova Science Publishers, New York, 2007, pp. 1-58
	P. Hrobárik, R. Reviakine, A. V. Arbusnikov, O. L. Malkina, V. G. Malkin, F. H. Köhler, M. Kaupp: Density Functional Calculations of NMR Shielding Tensors for Paramagnetic Systems with Arbitrary Spin Multiplicity. Validation on 3d-Metallocenes, J. Chem. Phys. 126 (2007) 024107
	J. Strečka, L. Čanová, M. Jaščur, Exact solution of the mixed-spin Ising model on a decorated square lattice with two different kinds of decorating spins on horizontal and vertical bonds, Phys. Rev. B 76 (2007) 014413-1-9.

	Hanko J., Orendáč M., Kuchár J., Žák Z., Černák J., Orendáčová A., Feher A.: <i>Hydrogen bonds mediated magnetism in Cu(bmen)<sub>2</sub>Pd(CN)<sub>4</sub></i> , Solid State Communications 128-131 (2007)
	M. Zentková ,J. Kamarád, V. Kavečanský, M. Lukáčová, S. Maťaš, M. Mihalik, Z. Mitróová and A. Zentko: Effect of pressure on the magnetic properties of $TM_3[Cr(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ , J. Phys.: Condens. matter 19 (2007) 266217
<b>V čom vidíte uplatnenie výsledkov tohto projektu:</b>	<p>Výsledky projektu predstavujú rozšírenie poznatkovej základne v oblasti kvantového a molekulového magnetizmu. Výsledky získané pri štúdiu súvisu elektrónovo-štruktúrnych, geometricko-štruktúrnych a magnetoštruktúrnych javov a zákonitostí môžu prispieť k racionálnemu dizajnu nových multifunkčných magnetických materiálov. Výsledky prispievajú k pochopeniu súvisu medzi magnetickým stavom a supravodivosťou vo vybraných nekonvenčných supravodičoch.</p> <p>Boli syntetizované a charakterizované nové systémy, ktoré môžu nájsť praktické uplatnenie v spintronike a IT.</p> <p>Teoretické výsledky projektu môžu byť využité k interpretácii známych experimentálnych dát a tiež môžu slúžiť ako návod na prípravu nových nekonvenčných magnetických materiálov s presne definovanými vlastnosťami.</p> <p>V implementácii metódy výpočtu NMR chemických posunov pre paramagnetické zlúčeniny s ľubovoľnou spinovou multiplicitou použitím DFT formalizmu.</p> <p>V neposlednej miere, výsledky projektu prispievajú ku skvalitneniu prípravy absolventov VŠ v oblasti fyziky a chémie multifunkčných materiálov.</p>

**Podpisom záverečnej karty riešiteľ vyjadruje svoj súhlas ku zverejneniu údajov v nej uvedených.**

**Podpis riešiteľa:** .....

**Dátum:** 22. 01. 2008

# Charakteristika výsledkov

Evidenčné číslo: APVV - 20 - 005204

## Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu - slovensky:

Zistila sa korelácia medzi parametrami štruktúrnej anizotropie a parametrom magnetickej anizotropie D v sérii komplexov Ni(II), čo má dopad na cieľavedomé ladenie bariéry magnetického tunelovania v tzv. „single-molecule magnets“ a vykonalo sa hĺbkové modelovanie magnetických parametrov a magnetických funkcií v jednojadrových komplexoch všetkých elektrónových konfigurácií dn. Syntetizovali a charakterizovali sa nové spin-crossover systémy vo viacjadrových komplexoch Fe(III) za účasti výmennej interakcie. Syntetizovali sa vysokospinové systémy s 30 nespárenými elektrónmi v základnom stave. Obohatila sa trieda zlúčenín "magnety na báze molekúl" o komplexy nízkej nuklearity: jednojadrový komplex Co(II) a trojjadrový komplex Mn(II). Bola vyvinutá nová metóda umožňujúca výpočet NMR chemických posunov, g-tenzora a D-tenzora pre paramagnetické zlúčeniny s ľubovoľnou spinovou multiplicitou použitím DFT formalizmu so zahrnutím spin-orbitálnych efektov ako aj ich aplikácia na vybrané komplexy prechodných kovov, obzvlášť Ni(II) a Co(II), pre ktoré sú známe experimentálne štruktúrne a magnetické dáta. Boli pripravené série koordinačných zlúčenín, v ktorých nositeľom magnetických vlastností boli najmä centrálné atómy Cu(II) ( $S=1/2$ ) a Ni(II) ( $S=1$ ). Ako mostíkové častice vystupovali najmä diamagnetické kyanokomplexné anióny  $[M(CN)_4]^{2-}$  ( $M= Ni, Pd, Pt$ ) a  $[Ag_x(CN)_y]^{(y-x)-}$ , ale aj pseudohalogenidové, resp. halogenidové anióny. V prípade zlúčenín s Cu(II) štúdium magnetických a termodynamických vlastností poukázalo na dominantnú úlohu vodíkových väzieb pri sprostredkovaní magnetických výmenných interakcií. Bolo pozorované nefermiovské správanie v kobaltátoch a rutenátoch a bola určená ich magnetická štruktúra. Bolo nájdené exaktne, že planárny Isingov model na dekorovanej štvorcovej mriežke, ktorej horizontálne a vertikálne väzby sú dekorované dvoma rôznymi typmi dekorujúcich spinov, vykazuje neočakávané kritické správanie podobné efektívne kvázi-jednorozmernému spinovému systému. Navyše, niektoré zaujímavé magnetické vlastnosti ternárnej zliatiny typu  $AB_pC_{1-p}$  so štruktúrou analógu Pruskej modrej typu  $(Fe^II_pMn^{II}_{1-p})_{1.5}[Cr^{III}(CN)_6].zH_2O$  boli nájdené. Vplyv tlaku na magnetické vlastnosti vybraných analógov berlínskej modrej (prechod z vysoko- spinového do nízko-spinového stavu, zmena Curieho teploty a magnetizácie) bol interpretovaný zmenami elektrónovej a kryštálovej štruktúry.

## Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu - anglicky:

Parameters describing the structural anisotropy have been correlated with the axial zero-field splitting parameter D in a series of Ni(II) complexes. The resulting magneto structural D-correlation has an impact to a rational tuning of the barrier to magnetic tunnelling in the single-molecule magnets. A deep modeling of the magnetic parameters and magnetic functions for mononuclear complexes of all d-electron configurations has been performed. New spin-crossover systems, based upon polynuclear Fe(III) complexes exhibiting the magnetic exchange, have been synthesized and fully characterized. High-spin molecules possessing 30 unpaired electrons in their ground state have been synthesized, too. A class of the molecule-based magnets has been enriched by low-nuclearity complexes: the mononuclear Co(II) and three-nuclear complex of Mn(II). A new calculation method was developed based on DFT formalism including spin-orbital effects. This method enables to calculate NMR chemical shifts, g-tensor and D tensor for paramagnetic compounds with optional spin multiplicity. Method was applied on selected complexes of transition metals, mainly on Ni(II) and Co(II), where experimental structural and magnetic data are available. Series of coordination compounds were prepared in which mainly Cu(II) ( $S=1/2$ ) and Ni(II) ( $S=1$ ) central atoms were the bearers of magnetic properties. As bridging units diamagnetic cyanocomplex anions  $[M(CN)_4]^{2-}$  ( $M= Ni, Pd, Pt$ ) and  $[Ag_x(CN)_y]^{(y-x)-}$  were mainly used but also pseudohalogenido and halogenido type anions were used. In case of Cu(II) complexes the study of magnetic and thermodynamic properties revealed the dominant role of hydrogen bonds in mediating magnetic exchange interactions. Hydrogen bonds cause the enhancement of magnetic dimensionality of the studied systems in comparison with the structural dimensionality defined by covalent bonds. The non-fermi liquid behaviour of cobalthates and ruthenates was observed and the magnetic structure has been determined. It has been found exactly that the decorated square lattice with two different kinds of decorating spins on horizontal and vertical bonds displays a very peculiar critical behavior similar to the effectively quasi-one-dimensional spin system. Further, some interesting magnetic properties of the  $AB_pC_{1-p}$  ternary alloy with a structure of the Prussian blue analog of the type  $(Fe^II_pMn^{II}_{1-p})_{1.5}[Cr^{III}(CN)_6].zH_2O$  have been found. Effect of pressure on magnetic properties of selected Prussian blue analogues (high spin-low spin transition, change of the Curie temperature and magnetization) was interpreted by changes of electronic and crystal structure induced by pressure.

Podpis riešiteľa: .....