

## Formulár ZK - Záverečná karta projektu

Riešiteľ: : <b>prof. RNDr. Alexander Feher, DrSc.</b>	Evidenčné číslo projektu: <b>LPP-0102-06</b>
<b>Názov projektu: Nové kvantové stavy v geometricky frustrovaných systémoch</b>	

<b>Na ktorých pracoviskách bol projekt riešený:</b>	Ústav fyzikálnych vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita P.J. Šafárika v Košiciach - - - -
<b>Ktoré zahraničné pracoviská spolupracovali pri riešení (názov, štát):</b>	HLD Forschungszentrum Rossendorf, Dresden, Nemecko University of Florida, Gainesville, Florida, USA Národná univerzita V.N. Karazina, Charkov, Ukrajine MFF UK Praha, ČR University of London, Londýn, Veľká Británia Univerzita J. Kochanowského, Kielce, Poľsku Peking University, Beijing, Čína

<b>Udelené patenty alebo podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory vychádzajúce z výsledkov projektu:</b>	- - -
<b>Publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu (uved'te i publikácie prijaté do tlače):</b>	L. Sedláková et al., <i>Spin relaxation and resonant phonon trapping in <math>Gd_2(fum)_3(H_2O)_4 \cdot 3H_2O</math></i> , Phys. Rev. B. <b>81</b> (2010) 214410. L. Sedláková, et al., <i>Magnetism and magnetocaloric effect in <math>S = 7/2</math> Heisenberg antiferromagnet <math>Gd_2(fum)_3(H_2O)_4 \cdot 3H_2O</math></i> , Journal of Alloys and Compounds <b>487</b> (2009) 425.
<b>Uvádzajte maximálne päť najvýznamnejších publikácií.</b>	A. Radváková et al., <i>Spin-Peierls Transition in Dimerized Stacks of Anion-Radical Salt (N-Me-2,5-di-Me-Pz)(TCNQ)2, (Pz is pyrazine)</i> , Journal of Physics and Chemistry of Solids <b>70</b> (2009) 1471. A. Radváková, D.V. Ziolkovskiy, M. Kajnaková, B. Laskowska, B. Barszcz, A. Graja, V.A. Starodub, A. Feher, <i>(N-Me-2,6-di-Me-Pz)(TCNQ)2 – genuine organic anionradical salt: a spin ladder?</i> , J. Phys.: Condens. Matter <b>21</b> (2009) 175405. A. Radváková et al., <i>Two-gap magnetic structure of the two-stack anion-radical salt (N-Me-3,5-Di-Me-Py)(TCNQ)2 (Py is pyridine)</i> , Journal of Physics and Chemistry of Solids <b>71</b> (2010) 752.

**V čom vidíte uplatnenie výsledkov projektu:**

Hlavným výsledkom projektu je vedecká výchova dvoch doktorandiek, ktoré uplatnia svoje znalosti a skúsenosti v ich ďalšej odbornej kariére na Slovensku, príp. počas postdoktorandského pobytu v zahraničí.

**RNDr. Lucia Sedláková, PhD.**

Výsledky získané RNDr. Luciou Sedlákovou, PhD. v rámci jej doktorandského štúdia stimulovali podanie projektov na „*Large scale facilities*“, konkrétne na štúdium pružného rozptylu neutrónov v Helmholtz Zentrum Berlín, Nemecko - *Investigation of magnetic order in the quantum magnet Cu(D<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(en)SO<sub>4</sub>*. HZB Berlin, E6, K. Siemensmeyer, Phy-01-2515 (6.-13.7.2009).

Druhým projektom bol projekt, zameraný na mión-spinovú relaxáciu podaný do Rutherford – Appleton laboratórií, Chilton, Veľká Británia - *Investigation of magnetic order in the two-dimensional quantum magnet Cu(tn)Cl<sub>2</sub>*. ISIS facility, MUSR, Peter Baker, projekt RB1010054. (22.-25.4 2010). Oba projekty boli prijaté a príslušné experimentálne štúdium zrealizované. Získané výsledky prispeli k pochopeniu statických a dynamických vlastností nízko rozmerných systémov, v ktorých frustrácia hrá významnú úlohu pri formovaní nízkoenergetických stavov.

Nemenej závažné je aj objasnenie pôvodu anomálnej pomalej relaxácie vyvolanej vonkajším magnetickým poľom, ktorá bola pozorovaná v Gd<sub>2</sub>(fum)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O, tzv. phonon bottleneck efektu. Ide o relaxačný mechanizmus, ktorý môže zohrať veľmi podstatnú úlohu pri štúdiu vlastností spinových klastrov z hľadiska ich potenciálneho využitia ako pamäťových prvkov s extrémne vysokou hustotou záznamu.

Aktuálnosť uvedenej problematiky vyústila aj do podania spoločného projektu slovenského tímu kde pôsobila dizertantka a čínskych partnerov, SK-CN 008-09 „*Relaxačné javy v nových materiáloch na báze molekulových magnetov*“ s dobou riešenia v rokoch 2010 až 2011. Formulácia riešených problémov bola vyvolaná výsledkami získanými v predmetnej dizertačnej práci.

**RNDr. Alena Radváková, PhD.**

Štúdium komplexov s nábojovým prenosom, na báze anión-radikálových solí s aniónom TCNQ<sup>-</sup> je perspektívne jednak z pohľadu základného výskumu, v poslednej dobe najmä v oblasti vysokoteplotnej supravodivosti, no nepochybne je štúdium organických materiálov významné pre ich čoraz častejšie aplikácie v elektronike a nanotechnológiách. Skúmané látky boli syntetizované nedávno a ich osobitosťou je prítomnosť nealkylovaného atómu dusíka, ktorý vnáša do systému dodatočné skrátene molekule väzby, čo ovplyvňuje dimenzionalitu systému a celkovo fyzikálne vlastnosti materiálu. Bolo ukázané, že veľmi jemné zmeny v kryštálovej štruktúre výrazne ovplyvňujú fyzikálne vlastnosti látok a bol nájdený mechanizmus tejto korelácie, ktorý by mohol viesť k syntéze materiálov s predikovanými a požadovanými vlastnosťami. Otvorenou otázkou ostáva kryštalografická štruktúra týchto systémov pri nízkych teplotách, preto boli iniciované experimenty na určenie

kryštálovej štruktúry.

Na základe kvalitných výsledkov RNDr. Aleny Radvákovej, PhD. bol pripravený a podaný Slovensko-Švajčiarsky projekt *Radical Quantum Magnetism* (RaQuMa), v rámci výzvy "*The Multipartite Contract of Sciex Research Fellowships*", v spolupráci s Laboratory for Quantum Magnetism EPFL Lausanne. Cieľom projektu je skúmať magnetické excitácie v nových ARS-TCNQ, s perpektívou využitia týchto materiálov v technickej praxi.

## Charakteristika výsledkov

### Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu (max. 20 riadkov) - slovensky:

Hlavným výsledkom projektu bola výchova dvoch doktorandiek, v kvalitnom výskumnom prostredí. Náplň doktorandského štúdia bola zameraná na výskum magnetických excitácií v nízkorozmerných magnetických systémoch, kde sa výrazne prejavuje geometrická frustrácia. V rámci doktorandskej výchovy boli získané originálne vedecké výsledky, ktoré môžeme zhrnúť nasledovne:

**A** V rámci projektu boli skúmané otázky spinovej dynamiky a magnetotepelné charakteristiky geometricky frustrovaných systémov z triedy tzv. pyrochlórov vzácnych zemín,  $Dy_2Ti_2O_7$  a  $Er_2Ti_2O_7$ . Boli získané výsledky poukazujúce na netriviálny vplyv jadrových stupňov voľnosti na termodynamické vlastnosti oboch látok a nekonvenčné relaxačné vlastnosti oboch systémov. Ich detailnejšie pochopenie si vyžadovalo systematické štúdium látky  $Gd_2(fum)_3(H_2O)_4 \cdot 3H_2O$  s obdobnými magnetickými vlastnosťami, avšak bez prítomnosti frustrácie. Pozornosť bola venovaná aj experimentálnemu štúdiu dvojrozmerných geometricky frustrovaných systémov na báze dvojmočného iónu medi. Bol pripravený deuterovaný analóg  $Cu(D_2O)_2(C_2H_6D_2N_2)SO_4$ , s cieľom vyšetriť vplyv deuterácie na veľkosť výmennej interakcie sprostredkovanej vodíkovými väzbami a bol študovaný Berezinskii-Kosterlitz-Thoulessov fázový prechod v  $S=1/2$  heisenbergovskom systéme  $CuNiCl_2$ .

**B** Bolo syntetizovaných a štruktúrne charakterizovaných päť nových látok s prenosom náboja: (N-Me-2,5-diMe-Pz)(TCNQ)<sub>2</sub> (I), (N-Me-2,6-diMe-Pz)(TCNQ)<sub>2</sub> (II), (N-Me-tetra-Me-Pz)(TCNQ)<sub>2</sub> (III), (N-Me-2,6-diMe-Py)(TCNQ)<sub>2</sub> (IV) a (N-Me-3,5-diMe-Py)(TCNQ)<sub>2</sub> (V). Štúdium termodynamických, magnetických a spektroskopických vlastností uvedených látok ukázalo, že aj minimálne zmeny v kryštálovej štruktúre skúmaných systémov, majú podstatný vplyv na výsledné fyzikálne vlastnosti. Pre každú študovanú látku bol nájdený model, opisujúci správanie magnetického podsystemu. Napriek tomu, že ide o sériu materiálov takmer totožného zloženia, neplatí tu použitie univerzálneho teoretického modelu a magnetický podsystem každej látky bol opísaný iným modelom. Ukazuje sa, že počet a druh ligandov, naviazaných na pyrazínovom resp. pyridínovom jadre katiónu určujú mieru delokalizácie náboja. Najvyšší počet ligandov na pyrazínovom jadre (látka (III)) vytvoril najlepšie definovateľný magnetický podsystem. Menší počet ligandov (látky (I) a (II)) spôsobil, že opísať systém jednoznačným modelom bolo obtiažne. Rovnako nízky počet ligandov a neprítomnosť dusíkového atómu v jadre katiónu (látky (IV) a (V)) má za následok zložitejší opis fyzikálnych vlastností. Preto usudzujeme, že vhodný katión pre lepšiu manipulovateľnosť jednotlivými podsystemami by mal byť dostatočne „rigidný“ a mal by obsahovať atómy v úlohe donorov náboja (v našich systémoch to je dusíkový atóm).

### Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu (max. 20 riadkov) - anglicky:

Scientific education of two PhD students in high quality research surroundings was the main target of the project. The topic of the PhD study was focused on novel magnetic excitations in systems, in which frustration plays an important role. The original results, obtained in the framework of the study, can be summarized as follows:

**A** Spin dynamics and magnetothermal characteristics of geometrically frustrated magnetic systems based on rare – earth pyrochlores  $Dy_2Ti_2O_7$  a  $Er_2Ti_2O_7$  were studied in the project. The obtained results suggest non-trivial role of nuclear degrees of freedom in thermodynamics of both materials and their unconventional relaxation properties. Their detailed understanding required systematic study of  $Gd_2(fum)_3(H_2O)_4 \cdot 3H_2O$  possessing similar properties, but without the presence of frustration. In addition, two – dimensional geometrically frustrated systems based on Cu(II) magnetic ion were studied as well. Specifically, deuterated analog  $Cu(D_2O)_2(C_2H_6D_2N_2)SO_4$  was synthesized with the aim to clarify the influence of deuteration on hydrogen bonds mediated exchange coupling and Berezinskii-Kosterlitz-Thouless phase transition was revealed in  $S=1/2$  Heisenberg system  $CuNiCl_2$ .

**B** Five novel compounds were synthesised and structurally characterised: (N-Me-2,5-diMe-Pz)(TCNQ)<sub>2</sub> (I), (N-Me-2,6-diMe-Pz)(TCNQ)<sub>2</sub> (II), (N-Me-tetra-Me-Pz)(TCNQ)<sub>2</sub> (III), (N-Me-2,6-diMe-Py)(TCNQ)<sub>2</sub> (IV) a (N-Me-3,5-diMe-Py)(TCNQ)<sub>2</sub> (V). The compounds were synthesized and structurally characterized by the group of prof. V.A. Starodub from National V.N. Karazin University in Kharkov. The study of these materials has revealed that even minor changes in the crystal structure, have significant impact on resulting physical properties. For every compound a corresponding theoretical model describing the behaviour of the magnetic subsystem was proposed. Despite the fact, that the materials are of almost the same composition, no general theoretical model was found. It was shown, that the number of ligands bound to the pyrazine or pyridine cation core, determines the charge delocalization. The highest number of ligands (compound (III)) created the best definable magnetic subsystem. Smaller number of ligands (compounds (I) and (II)) caused that the description of the magnetic system was difficult. In the same way the small number of ligands and absence of the nitrogen atom in the cation core (compounds (IV) and (V)) results in a more difficult description of the physical properties. Therefore it was concluded, that the advisable cation for a better manipulation of single subsystems should be more "rigid" and it should possess atoms in the role of donors of the charge, in this study these were represented by the nitrogen atoms.

**Podpisom záverečnej karty riešiteľ vyjadruje svoj súhlas so zverejnením údajov v nej uvedených.**

**Podpis zodp. riešiteľa: .....**

**Dátum: .....**

**Prof. RNDr. Alexander Feher, DrSc.**

**Podpis štatutárneho zástupcu: .....**

**Pečiatka:**

**Prof. MUDr. Ladislav Mirossay, DrSc.**