

## **Właściwości magneto-termiczne wybranych magnetyków molekularnych opartych na oktacyjankach metali grup przejściowych**

Celem pracy jest systematyczne zbadanie magnetycznych i termodynamicznych właściwości wybranych magnetyków molekularnych o różnych cechach strukturalnych. Wspólną cechą materiałów opisanych w tej pracy jest występowanie koordynacyjnych mostków cyjanowych. Niniejsza rozprawa ma na celu omówienie takich kwestii, jak:

- synteza wybranych makrocząsteczek,
- omówienie właściwości strukturalnych badanych materiałów,
- pomiar i analiza własności magnetycznych, w tym analiza zachowania krytycznego tych materiałów, które wykazują przejście do stanu z uporządkowaniem dalekiego zasięgu,
- wyznaczenie i dyskusja efektu magnetokalorycznego badanych materiałów
- dyskusja wyników pod kątem możliwości zastosowania badanych materiałów w kriogenice i chłodnictwie

Praca podzielona jest na część teoretyczną i eksperymentalną. Pierwsze dwa rozdziały stanowią teoretyczne wprowadzenie do podstawowych pojęć magnetyzmu i termodynamiki, następnie rozdział trzeci opisuje aparaturę pomiarową w odniesieniu do metodologii zmierzonych wielkości. Niniejszy rozdział zawiera również charakterystykę badanych próbek. Kolejny rozdział jest główną częścią niniejszej rozprawy i zawiera eksperymentalną część pracy, w której są prezentowane i dyskutowane wyniki badań magnetycznych i kalorymetrycznych wybranych magnetyków molekularnych. I tak podrozdział 4.1 zawiera studium 0-wymiarowego magnetyka molekularnego opartego na piętnastocentrowym klastrze niklowo wolframowym ( $\text{Ni}_9\text{W}_6$ ), który krystalizuje w układzie trójskośnym. Dla tego związku efekt magnetokaloryczny został wyznaczony dwiema niezależnymi metodami, na podstawie pomiarów magnetycznych oraz kalorymetrycznych. Kolejnym materiałem, dla którego wyniki badań zaprezentowano w podrozdziale 4.2 tej pracy, jest „gąbka magnetyczna”. Gąbki magnetyczne zmieniają właściwości magnetyczne w wyniku absorpcji wody bądź innych substancji, np. alkoholi czy rozpuszczalników. W badanej gąbce magnetycznej zmiany strukturalne materiału, wywołane utratą cząsteczek wody, prowadzą do wzmocnienia oddziaływań magnetycznych i wzrostu temperatury krytycznej  $T_c$  z 25 K do 60 K. Ostatnim badanym materiałem jest bimetaliczny magnetyk molekularny, w którym występuje ligand pierścieniowy – pirazol. W materiale zachodzi magnetyczne przejście do stanu uporządkowania dalekiego zasięgu w  $T_c \approx 23,8$  K. Materiał ten wyróżnia struktura krystaliczna, która pomimo niskiej liczby połączeń międzymetalicznych jest trójwymiarowym polimerem koordynacyjnym. Rozdział piąty zawiera podsumowanie wyników przedstawionych w pracy oraz wnioski końcowe.

## **Magneto-thermal properties of selected molecular magnets based on octacyanometalates of transition group metals**

The purpose of the thesis is a systematic investigation of the magnetic and thermodynamic properties of selected molecular magnets with different structural features. The common attribute of the materials described in this thesis is the cyanide bridge coordination. This dissertation aims to discuss issues such as:

- synthesis of selected macromolecules,
- discussion of the structural properties of the materials,
- measurement and analysis of magnetic properties, therein the analysis of critical behavior of these materials that reveal a transition to a long-range ordered state,
- determination and discussion of the magnetocaloric effect,
- discussion of the results with a view to possible applications in cryogenics and refrigeration.

The work is divided into a theoretical and experimental part. The first two chapters provide the theoretical introduction to the basic concepts of magnetism and thermodynamics. Further, chapter three describes measurement workshop with reference to the methodology of measured quantities. This chapter also shows the characteristics of the samples studied. The next chapter is the main part of this dissertation and contains the experimental part of the work, where the results of magnetic and calorimetric studies of selected molecular magnets are presented and discussed. Thus, in section 4.1 a study of a 0-dimensional molecular magnet based on the pentadecanuclear nickel-tungsten cluster ( $\text{Ni}_9\text{W}_6$ ), which crystallizes in the triclinic system, is reported. For this compound the magnetocaloric effect has been determined by two independent methods, on the basis of magnetic and calorimetric measurements. Another material, for which the results are presented in subsection 4.2 of this thesis, is a "magnetic sponge". Magnetic sponges change magnetic properties as a result of absorption of water or other solvents. In the studied compound the structural changes, induced by loss of water molecules, lead to an amplification of magnetic interactions and the ensuing increase in the critical temperature  $T_c$  from 25 K to 60 K. The last presented material is a bimetallic molecular magnet, in which a ring ligand, pyrazole, is present. This substance reveals a magnetic transition to the state of long-range order at  $T_c \approx 23.8$  K. The compound is distinguished by its crystal structure, where despite the low number of intermetallic linkages it remains a three-dimensional coordination polymer. Chapter five summarizes and concludes the results reported in the thesis.