UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra anorganické chemie

Magnetické vlastnosti vícejaderných a polymerních koordinačních sloučenin lanthanoidů

Diplomová práce

Autor práce:	Kamil Kotrle
Studijní obor:	Anorganická chemie
Vedoucí diplomové práce:	doc. Ing. Radovan Herchel, Ph.D.

Prohlašuji, že jsem tuto práci sepsal samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou v seznamu použité literatury.

Souhlasím s tím, že práce je prezenčně zpřístupněna v knihovně Katedry anorganické chemie, Přírodovědecké Fakulty, Univerzity Palackého v Olomouci.

V Olomouci dne .....

.....

Vlastnoruční podpis

Poděkování

Děkuji doc. Ing. Radovanu Herchelovi, Ph.D. za vedení práce a provedení magnetochemických měření a teoretických výpočtů, prof. RNDr. Zdeňku Trávníčkovi, Ph.D. za rentgenovou strukturní analýzu, Ing. Ivanu Nemcovi, Ph.D. za měření rentgenové práškové difrakce, Mgr. Aleně Klanicové, Ph.D. za měření infračervených spekter a Pavle Richterové za měření elementární analýzy.

Shrnutí

V této práci bylo připraveno pět komplexů Dy(III) a jeden komplex Gd(III), které byly charakterizovány rentgenovou strukturní analýzou, případně práškovou difrakcí. Z komplexů dysprosia byly tři z nich pomocí magnetochemických metod a teoretických výpočtů charakterizovány jako jedno-molekulové magnety. Pro tyto komplexy také byla provedena charakterizace pomocí metody „radial effective charge“ s cílem zjistit, jestli tento model umožňuje charakterizovat magnetické vlastnosti těchto látek srovnatelně přesně, jako výpočty pomocí metody CASSCF. U komplexu Gd(III) byla prokázána přítomnost magnetokalorického jevu.

Summary

In this thesis, five Dy(III) complexes and one Gd(III) complex were prepared and their structures were determined using X-ray diffraction or X-ray powder diffraction in one case. Three of Dy(III) complexes were characterized using magnetic measurements and theoretical calculations as single-molecule magnets. For those complexes, radial effective charge method calculations were used to prove if this theoretical model can simulate magnetic properties with comparable accuracy as CASSCF method calculations. For Gd(III) complex, it has been proven to show magnetocaloric properties and therefore is usable as magnetic coolant.

Obsah

1. Úvod 6
2. Teoretická část 8
   2.1. Magnetochemie 8
      2.1.1. Základní veličiny 8
      2.1.2. Curieův a Curie-Weissův zákon 10
      2.1.3. Magnetická susceptibilita 11
      2.1.4. Druhy magnetik a magnetické uspořádání 11
      2.1.5. Magnetické interakce ve vícejaderných komplexech 14
      2.1.6. Zeemanův jev 15
      2.1.7. Štěpení v nulovém poli 16
   2.2. Jedno-molekulové magnety 16
      2.2.1. Definice 16
      2.2.2. Historie 17
      2.2.3. Magnetická anizotropie 19
      2.2.4. Relaxační mechanismy 23
      2.2.5. Kvantové tunelování magnetizace 25
      2.2.6. Metody studia jedno-molekulových magnetů 26
      2.2.7. Kvantová chemie jedno-molekulových magnetů 33
      2.2.8. Aplikace jedno-molekulových magnetů 34
   2.3. Magnetokalorický jev 35
3. Komplexy dysprosia z literatury 37
   3.1. Komplexy ve tvaru pentagonální bipyramidy 37
   3.2. Dimerní komplexy můstkované přes fenolický anion 40
   3.3. Komplexy gadolinia vykazující magnetokalorický efekt 43
4. Praktická část 45
   4.1. Syntézy 45
   4.2. Elementární analýzy 46
   4.3. Infračervená spektra 47
   4.4. Strukturní analýzy 48
   4.5. Magnetická měření 55
   4.6. Teoretické výpočty 61
5. Závěr 70
6. Literární zdroje 71

1. Úvod

Magnetismus jako jev je lidstvu znám již od nepaměti, tento jev se vyskytuje v přírodě u nerostů jako je například magnetit a lidé již v dávné historii nacházeli pro tyto materiály využití. Už ze čtvrtého až třetího století před naším letopočtem pochází čínské rukopisy označované jako Guiguzi a Han Fenzi, které popisují používání nástrojů, které ukazují vždy na jih, což jsou pravděpodobně první historické zmínky o kompasech.[1] Mimo Čínu byl ve starověku magnetismus znám i v antickém Řecku, kde se filosofové pokoušeli vysvětlit jeho podstatu. Například Thalés z Milétu tvrdil, že magnety mají duši, a proto se pohybují, Epikuros tyto jevy vysvětloval svobodnou vůlí magnetitu, zatímco Lucretius považoval magnetismus za přírodní jev, který vysvětloval tak, že magnet od sebe odtahuje vzduch a pohyb způsobuje vzniklý podtlak. Z řečtiny také pravděpodobně pochází slovo magnet, odvozené z názvu oblasti Magnesia, kde se nachází ložiska magnetitu. [2] Jinou verzi vzniku názvu popisuje Gaius Plinius Secundus ve své knize „Historia naturalis“ píše, že slovo vychází ze jména Magnes, což byl podle báje pastevec, který objevil magnetické vlastnosti u hornin v Řecku.[3]

Základy moderního vědeckého pohledu na magnetismus pak v Evropě položil v roce 1600 William Gilbert, který napsal knihu De Magnete, ve které například jako první vyslovil myšlenku, že Země má magnetické pole, a tím vysvětlil fungování kompasu.[4] Velký rozvoj elektromagnetismu nastal v 19. století, kdy byly definovány důležité zákonitosti, například objev souvislosti mezi elektrickým proudem a magnetismem Hansem Christianem Oerstedem, Ampérův zákon, elektromagnetická indukce, kterou objevil Michael Faraday roku 1821, a z pohledu klasické fyziky byl elektromagnetismus v roce 1864 završen odvozením Maxwellových rovnic.[5] Ve 20. století došlo v souvislosti s kvantovou fyzikou k dalšímu prohloubení teoretických základů magnetismu, když Uhlenbeck a Goldsmith v roce 1925 objevili souvislost mezi magnetismem a spinovým momentem hybnosti elektronu, což vedlo k rozvoji teorie magnetismu. V posledním století byly také objeveny různé druhy magnetických materiálů, z nichž mnoho našlo využití i v praxi.[5]

Dnes mají magnetické materiály a jejich aplikace mnoho podob, známe různé zajímavé vlastnosti u sloučenin přechodných kovů[6], f – prvků[7], a dokonce i sloučenin uhlíku[8], studují se magnetické vlastnosti nanočástic[9] i molekul samotných.[10] Aplikaci takové materiály nachází ve velmi rozmanitých oborech, od magnetické rezonance[11], přes záznamová média ve výpočetní technice[12] až po magnetické pasti pro zachytávání antihmoty.[13]

Tato práce je věnována jedno-molekulovým magnetům, což je jedno z nejnovějších odvětví studia magnetických materiálů, které slibuje vývoj látek, které mají velký potenciál, co se týče budoucích aplikací v nejrůznějších odvětvích a snad umožní blíže porozumět magnetismu jako jevu v měřítku samotných atomů a jejich částic.

Cílem práce je příprava vícejaderných komplexů lanthanoidů, od kterých očekáváme zajímavé magnetické vlastnosti se zaměřením na přípravu jedno-molekulových magnetů dysprosia a komplexů gadolinia vykazujících magnetokalorický efekt, jejich charakterizace pomocí základních analytických technik a také specializovaných magnetochemických metod, provedení rešerše s cílem nalézt sloučeniny, které jsou v nějakém smyslu podobné a porovnání jejich vlastností se sloučeninami nově připravenými.

2. Teoretická část

2.1. Magnetochemie

2.1.1. Základní veličiny

2.1.1.1. Magnetická indukce

Mezi nejdůležitější veličiny ve fyzice elektromagnetismu, které popisují magnetické pole, patří magnetická indukce a intenzita magnetického pole. Magnetická indukce je základní charakteristikou síly pole, je definována na základě síly, kterou působí magnetické pole na nabité částice a je odvozena z Ampérova zákona:[14]

$$F = B \cdot I \cdot l \cdot \sin \alpha \tag{1}$$

kde *B* je magnetická indukce, *I* je proud, který prochází vodičem v blízkosti magnetického pole, *l* je délka vodiče a α je úhel mezi vodičem a vektorem magnetické indukce.

Úpravou tohoto vztahu pak lze získat vztah pro sílu působící na pohybující se částici:

$$F_{max} = BQv \tag{2}$$

kde F_{max} je maximální síla, která nastává v situaci, kdy je vodič kolmý k vektoru magnetické indukce, *Q* je náboj částice a *v* její rychlost. Úpravou tohoto vztahu získáme definici magnetické indukce:

$$B = \frac{F_{max}}{Qv} \tag{3}$$

2.1.1.2. Intenzita magnetického pole a permeabilita

Kromě magnetické indukce existuje druhá základní veličina, která kvantitativně popisuje účinky magnetického pole, a tou je intenzita magnetického pole. Od indukce se liší tím, že je nezávislá na vlivech prostředí. Ve vakuu pro ni platí následující vztah:[14]

$$H = \frac{B}{\mu_0} \tag{4}$$

kde *B* je magnetická indukce a μ_0 permeabilita vakua, což je fyzikální konstanta. Mimo vakuum se do tohoto vztahu zapojuje i vliv prostředí na magnetické pole:[15]

$$H = \frac{B}{\mu_0} - M = \frac{B}{\mu} \tag{5}$$

Veličina označená písmenem *M* je magnetizace a charakterizuje vliv materiálu, jakým reaguje na vnější pole, μ je permeabilita prostředí, kterou lze z předchozích vztahů definovat takto:

$$\mu = \frac{B}{H} \tag{6}$$

Permeabilita vyjadřuje schopnost materiálu vytvářet uvnitř sebe magnetické pole. Definujeme také takzvanou relativní permeabilitu, která vyjadřuje, kolikrát je permeabilita prostředí vyšší než permeabilita vakua.[16]

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \tag{7}$$

2.1.1.3. Magnetický moment a magnetizace

Magnetický moment charakterizuje magnetické vlastnosti látek jako vektorový součet všech příspěvků v molekule, tedy součet magnetických momentů všech elektronů (magnetický moment jádra se obvykle zanedbává, protože je řádově menší), kde příspěvky elektronů v párech se navzájem vyrušují. Nenulový magnetický moment mají tedy pouze atomy s nepárovými elektrony. Někdy se jako magnetický moment tělesa označuje analogicky součet příspěvků všech paramagnetických příspěvků, proto je nutné rozlišovat mezi magnetickým momentem částice nebo celého tělesa.

Efektivní magnetický moment umožňuje určit počet nepárových elektronů v elementárních jednotkách. Udává se v Bohrových magnetonech μ_B, což je fyzikální konstanta, která odpovídá magnetickému momentu jednoho elektronu. Efektivní magnetický moment lze určit pomocí následujícího vztahu:[17]

$$\mu_{eff} = 798\sqrt{\chi_{mol}T} \tag{8}$$

kde χ_{mol} je molární susceptibilita a T je termodynamická teplota. Číslo 798 je součin fyzikálních konstant. V tomto vztahu je nutné být opatrný vzhledem k tomu, že v jednotkách SI a CGS se její rozměr liší, 798 je hodnota používaná pro systém SI. Další vztahy pro magnetický moment zahrnují počet nepárových elektronů:[17]

$$\mu_{eff} = \sqrt{N(N+2)} \tag{9}$$

Případně existuje takzvaný čistě spinový vztah:

$$\mu_{eff} = g\sqrt{S(S+1)} \tag{10}$$

kde S je spinový magnetický moment a g, je g-faktor neboli bezrozměrný magnetický moment elektronu, přičemž pro volný elektron platí $g = g_e = 2{,}0023$

Pro orbitálně degenerované ionty, což jsou například 4f prvky tento vztah neplatí a je nutné použít jiný, který orbitální příspěvek k celkovému momentu hybnosti zohledňuje:[18]

$$\mu_{eff} = g_J\sqrt{J(J+1)} \tag{11}$$

Kde *J* je celkový moment hybnosti a g_J je Landého g-faktor:

$$g_j = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \tag{12}$$

2.1.1.4. Magnetizace

Magnetizace je definována jako suma magnetických momentů částic v tělese, vztažená na veličinu určující množství látky v daném tělese. Rozlišuje se mezi magnetizací objemovou, hmotnostní a molovou.[18]

$$M_V = \frac{\sum \mu_m}{V} \tag{13}$$

$$M_{mass} = \frac{\sum \mu_m}{m} \tag{14}$$

$$M_{mol} = \frac{\sum \mu_m}{n} \tag{15}$$

2.1.2. Curieův a Curie-Weissův zákon

Pro ideální paramagnetika lze odvodit ze vzorce pro magnetickou susceptibilitu následující vztah:[19]

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3kT} = \frac{C}{T} \tag{16}$$

kde *C* je Curieova konstanta:

$$C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k} S(S+1) = C_0 g^2 S(S+1) \tag{17}$$

V případě lanthanoidů je pak nutné dosadit namísto spinového momentu hybnosti *S* celkový moment hybnosti *J*:

$$\chi = \frac{N_A g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} = \frac{C_0}{T} J(J+1) g_J^2 = \frac{C}{T} \tag{18}$$

V případě, že materiál není ideální paramagnetikum, ale dochází v něm například k magnetické výměně nebo štěpení v nulovém poli, pak Curieův zákon nebude platit dokonale, v takovém případě se do něj zavádí korekce, takzvaná Weissova konstanta:[19]

$$\chi = \frac{C}{T-\Theta} \tag{19}$$

Tento vztah se častěji, než v této podobě využívá v linearizované formě:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} - \frac{\Theta}{C} \tag{20}$$

Tato závislost má formu přímky, která v případě, že je Θ nulová, protíná počátek os a jedná se pak o ideální paramagnetikum. V případě, že ne, popisuje Θ odchylku od chování ideálního paramagnetu. Pokud je záporné, je ve sloučenině přítomná antiferomagnetická výměna, pokud je kladné, jedná se o feromagnetickou výměnu.

2.1.3. Magnetická susceptibilita

Magnetická susceptibilita je veličina, která charakterizuje látky na základě toho, jak reagují na magnetické pole. Je definována jako podíl magnetizace intenzitou magnetického pole:[17]

$$\chi_V = \frac{M}{H} \tag{21}$$

V této formě se jedná o takzvanou objemovou susceptibilitu, podělením hustotou lze získat hmotnostní nebo také měrnou susceptibilitu:

$$\chi_m = \frac{\chi_v}{\rho} \tag{22}$$

Hmotnostní susceptibilitu lze převést na molární susceptibilitu vynásobením molární hmotností:

$$\chi_{mol} = \chi_m M \tag{23}$$

2.1.4. Druhy magnetik a magnetické uspořádání

Na základě interakce s magnetickým polem se materiály dělí do dvou základních skupin – na diamagnetické a paramagnetické.

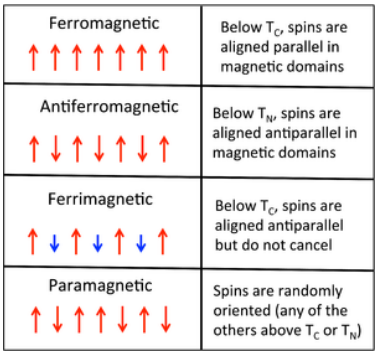
Diamagnetické materiály jsou takové, které mají nulový celkový magnetický moment a všechny jejich elektrony jsou v párech. V magnetickém poli se elektrony orientují tak, aby pole zeslabovaly. Diamagnetická tělesa jsou kvůli působení elektronů proti poli z magnetických polí vytlačována. Jejich permeabilita je tedy menší než permeabilita vakua a jejich objemová susceptibilita je záporná. Co se týče elektromagnetismu, asi nejdůležitější aplikací diamagnetických materiálů jsou supravodiče, u kterých je diamagnetismus podmínkou ke vzniku tohoto jevu.[20]

Paramagnety oproti tomu mají nepárové elektrony, magnetické pole zesilují a jsou do něj vtahovány. Mimo magnetické pole nemají stálý magnetický moment, protože momenty

jednotlivých částic jsou orientované náhodně a navzájem se ruší. V přítomnosti magnetického pole se vektory magnetických momentů přizpůsobí vnějšímu poli.[21]

Pokud jednotlivé magnetické momenty mimo pole zachovávají svůj směr a nefluktuují, látka má takzvané magnetické uspořádání, které se dělí do několika následujících druhů:

a) *Feromagnetismus* je jev, při kterém díky vzájemným interakcím molekul vznikají magnetické domény, což jsou oblasti, ve kterých se magnetické momenty molekul orientují paralelně. Bez přítomnosti magnetického pole se jednotlivé domény oproti sobě orientují náhodně, v přítomnosti pole se zorientují shodně s vektorem magnetické indukce a materiál pak má stálý magnetický moment. Pokud si toto uspořádání zachovají i v nepřítomnosti pole, mají pak takzvanou remanentní magnetizaci, která je důsledkem magnetické hystereze. Důležitou charakteristikou feromagnetů je takzvaná Curieova teplota, což je maximální teplota, při které se materiál chová jako feromagnet, při překročení dojde k zániku uspořádání vlivem entropie a materiál se stane paramagnetickým.[22]
b) *Antiferomagnetismus* je oproti tomu uspořádání, kdy se magnetické momenty sousedních částic otáčí vzájemně protichůdně, a tím pádem zabraňují vzniku stálého magnetického momentu. Podobně jako u feromagnetů, existuje teplota, kdy toto uspořádání mizí a z materiálu se stane paramagnet, této teplotě se říká Néelova.[5]
c) Podobné antiferomagnetům jsou *ferimagnety*, jen s tím rozdílem, že antiparalelní uspořádání mají ionty, které nemají stejně velký magnetický moment, takže se nekompenzují dostatečně a látka má stálý magnetický moment. Podmínkou je přítomnost dvou různých paramagnetických složek. Z toho důvodu se toto uspořádání často vyskytuje například u směsných oxidů, jako třeba Fe_3O_4. Ferimagnety mají stejně jako feromagnety Curieovu teplotu, která se někdy označuje také jako ferimagnetická Néelova teplota.[5]



Obrázek 1: Znázornění jednotlivých typů magnetických uspořádání[23]

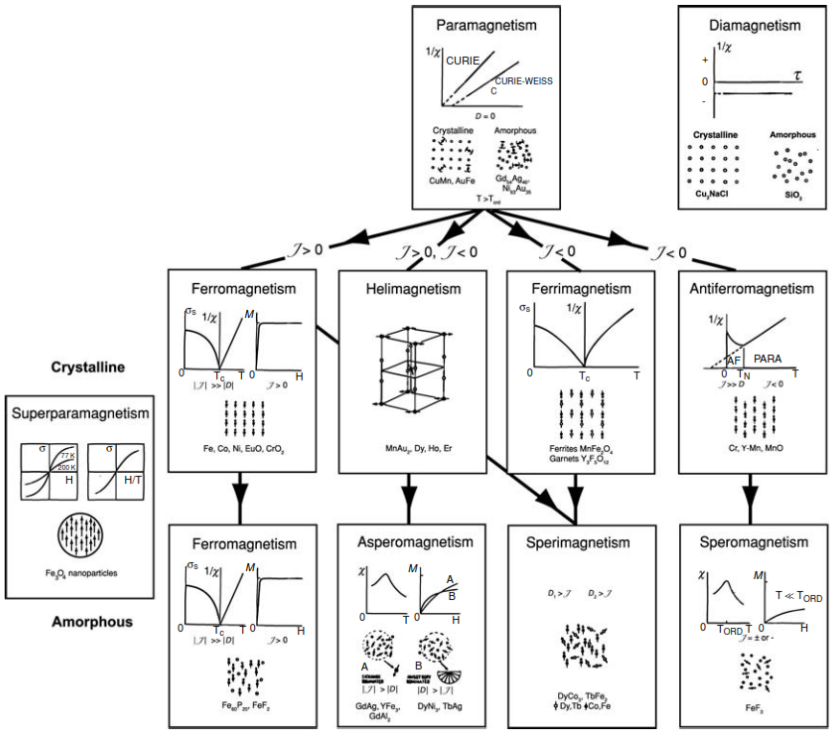
Kromě těchto základních typů uspořádání existují i další, méně běžné, například:

d) *Metamagnetismus* je jev kdy se materiál chová jako antiferomagnet, ale při působení magnetickým polem o určité intenzitě přejde do stavu s nenulovým celkovým magnetickým momentem, podobném feromagnetickému uspořádání.[24]

e) *Speromagnetismus* je typ uspořádání, kdy jsou magnetické momenty částic v náhodných směrech, ale na rozdíl od paramagnetů jsou v tomto stavu ustálené a nepodléhají fluktuaci. U těchto systémů je analogií ke Curieově a Néelově teplotě takzvaná „ordering temperature“, nad kterou se chovají jako paramagnety. Pokud jsou speromagnety krystalické, označují se jako spinová skla. Existuje také typ speromagnetismu, kde se vyskytují dva typy paramagnetických center s různými magnetickým momenty, tedy podobně jako u ferimagnetů, takovému systému se pak říká sperimagnetismus.[24]

f) *Asperomagnetismus* je velmi podobný speromagnetismu v tom, že magnetické momenty částic setrvávají v náhodném uspořádání. Liší se ale tím, že u něj vznikají domény, ve kterých je jeden preferovaný směr, kterým se orientuje více částic než do jiných směrů, stále je ale uspořádání všech částic jako celku víceméně náhodné. Asperomagnetismus je typický pro amorfní materiály, u krystalických materiálů s analogickými vlastnostmi se používá označení helimagnetismus.[24]

g) *Superparamagnetismus* je jev který nastává například při přípravě nanočástic z feromagnetického materiálu. Pokud se stane, že velikost částice je menší než velikost magnetické domény, částice budou vykazovat chování na hraně mezi feromagnetismem a paramagnetismem. Superparamagnetické látky mají stálý magnetický moment, ale nemají hysterezi a jejich magnetický moment vykazuje neustálou fluktuaci. Existuje u nich hodnota teploty zvaná blokovací teplota („blocking temperature“), pod kterou přestávají být superparamagnety a „zamrznou“ v jednom ze stavů, mezi kterými fluktuují.[24]



Obrázek 2: Druhy magnetických uspořádání[5]

2.1.5. Magnetické interakce ve vícejaderných komplexech

Podobně jako u výše uvedených systémů, kde magnetické uspořádání vzniká mezi paramagnetickými centry v krystalických mřížkách, většinou u elementárních kovů nebo binárních látek, jako například jejich oxidů, i u vícejaderných komplexů může vzniknout magnetická interakce mezi centrálními atomy, pokud jsou dostatečně blízko u sebe. Takové interakci se říká magnetická výměnná interakce („exchange coupling“).

Magnetická výměna vychází z kvantové mechaniky, kdy u blízko ležících atomů kovu s nenulovým spinem mají konfigurace ($+M_{S1}; +M_{S2}$) a ($+M_{S1}; -M_{S2}$) rozdílnou energii, to která konfigurace bude výhodnější, závisí na poloze a vzájemné orientaci orbitalů. Magnetické výměny pak dělíme na feromagnetické, kdy má nižší energii stav se souhlasným spinem, a antiferomagnetické, kdy má nižší energii stav s protichůdnými spiny. Výměna se popisuje pomocí výměnného hamiltoniánu:[5]

$$\hat{H}^{exc} = -J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \qquad (24)$$

kde S jsou spinové operátory a J je interakční konstanta, která charakterizuje energetický rozdíl mezi hladinami energie. Například u komplexu, kde by oba centrální atomy měly spin ½ by J byla hodnota energetického rozdílu mezi singletovým a tripletovým stavem. Znaménko J určuje

typ interakce, pokud je kladné, jedná se o feromagnetickou výměnu, pokud záporné, jednalo by se o antiferomagnetickou výměnu.[5]

2.1.6. Zeemanův jev

Tento jev, kdy se ve spektroskopii při zapnutí vnějšího magnetického pole stane z jedné spektrální čáry multiplet, poprvé popsal Pieter Zeeman, po kterém je pojmenovaný. Je způsoben tím, že v magnetickém poli se degenerovaný základní stav J štěpí na stavy $M_J = J, J-1, J-2, \ldots, -J$, které nemají stejnou energii a tím mezi nimi vzniká energetická mezera, která způsobuje štěpení spektrálních čar. Jako normální Zeemanův jev se označuje štěpení jedné spektrální čáry na tři, které například v případě vodíku, kde byl tento jev poprvé pozorován, odpovídají štěpení p-orbitalu.[25] Pokud se spektrální čára štěpí na jiný počet než 3, jde o takzvaný anomální Zeemanův jev.

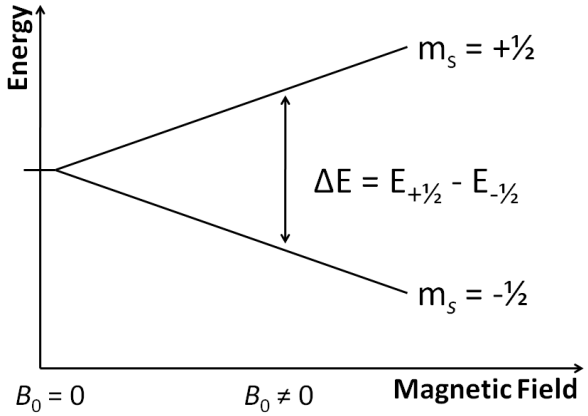
Zeemanův jev také způsobuje štěpení u magnetických center s nepárovými elektrony. Centrum se spinovým momentem hybnosti S se jeho vlivem rozštěpí na $2S+1$ energetických hladin. Hamiltonián pro Zeemanovo štěpení vypadá následovně:[26]

$$\hat{H}^Z = \mu_B g B \hat{S} \tag{25}$$

A energie jednotlivých hladin Zeemanova štěpení je určena takto:[27]

$$E = \mu_B g B M_S \tag{26}$$

Tohoto jevu se využívá například v elektronové paramagnetické rezonanci, kde dochází k absorpci elektromagnetického záření mezi hladinami, díky kterému se dá z výše uvedeného vzorce získat například přesná hodnota g-faktoru pro daný komplex, nebo parametry štěpení v nulovém poli.

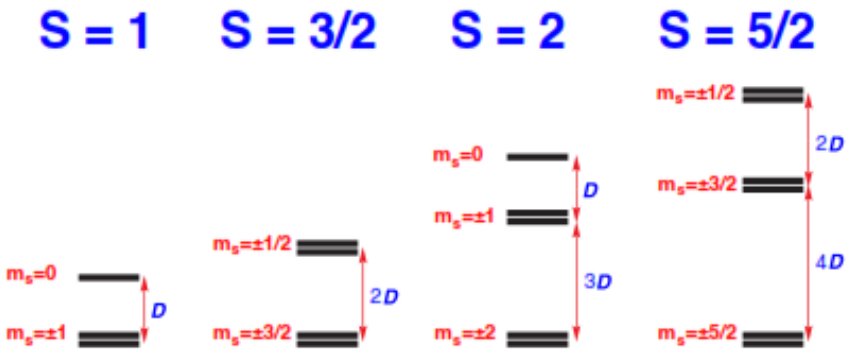


Obrázek 3: Zeemanovo štěpení dubletu M_S=±1/2[28]

2.1.7. Štěpení v nulovém poli

Štěpení v nulovém poli, neboli „zero field splitting“, je jev, při kterém dochází ke vzniku energetického rozdílu mezi hladinami, který vzniká u iontů s $S>½$ vlivem elektronové struktury, spin-orbitálních interakcí a rozložení spinové hustoty. Štěpení v nulovém poli se dělí na axiální, které je popsané parametrem D, a způsobuje štěpení na takzvané Kramersovy dublety, což jsou stavy $M_S = \pm S$; $M_S = \pm(S-1)$ a tak dále až po stav $M_S = \pm 1/2$ (u iontů s poločíselným spinem) nebo $M_S = 0$ (u iontů s celočíselným spinem). Energetický rozdíl mezi Kramersovými dublety je dán velikostí parametru D. Kromě toho existuje i štěpení rombické, definované parametrem E, které způsobuje dodatečné štěpení energetických hladin.[29]

Štěpení v nulovém poli je významné hlavně pro to, že má velký vliv na magnetickou anizotropii a dá se pomocí něj definovat anizotropie u iontů, patřících mezi 3d prvky. To je více popsáno v kapitole věnované magnetické anizotropii u jedno-molekulových magnetů. Velikost anizotropické energetické bariéry totiž závisí na velikosti a znaménku D parametru. Experimentálně lze tyto parametry určit pomocí vysokofrekvenční elektronové paramagnetické rezonance (HF-EPR), kde se zjišťuje, jak se mění poloha absorpčních pásů při měření na různých frekvencích, nebo z analýzy magnetických dat.



Obrázek 4: Štěpení do Kramersových dubletů pro D<0 [29]

2.2. Jedno-molekulové magnety

2.2.1. Definice

Pojem jedno-molekulové magnety, jejichž přípravě a charakterizaci je věnována tato diplomová práce, označuje sloučeniny s unikátními magnetickými vlastnostmi, mezi které patří pomalá relaxace magnetizace, magnetická hystereze[30] a superparamagnetické vlastnosti podobné těm u feromagnetických nanočástic[31]. Podmínkou ovšem je, že tyto vlastnosti nejsou způsobeny magnetickým uspořádáním na delší vzdálenost[30], ale vychází z vlastností molekul samotných, konkrétně z jejich magnetické anizotropie. Magnetická anizotropie je závislost magnetických vlastností na směru, kterým působí vnější pole, která se pak může projevovat

vznikem preferovaného směru magnetizace, kdy pak pro změnu orientace magnetizace je nutné překonat anizotropickou energetickou bariéru [32].

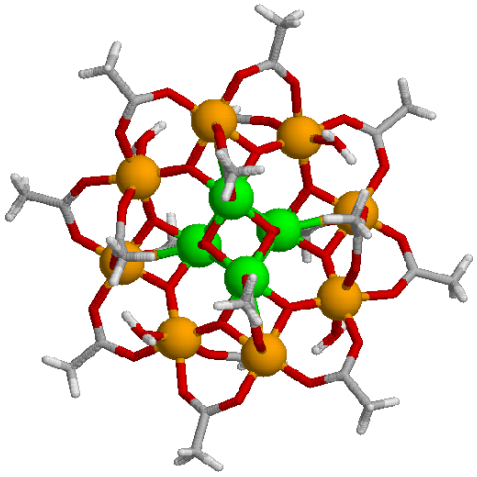
Je nutné rozlišovat pojem jedno-molekulové magnety (z anglického „single-molecule magnets“, též se v literatuře označuje jako „molecular nanomagnets“) od pojmu molekulové magnety. Přestože jsou tyto pojmy příbuzné, jako molekulové magnety se často označují i magnetické koordinační polymery, jejichž vlastnosti jsou umožněny pomocí hromadění paramagnetických center, mezi kterými pak vzniká magnetická výměna, která je odpovědná za magnetické chování těchto sloučenin.[33] Typickými příklady jsou třeba polymerní komplexy s můstkujícími kyanido ligandy, označované jako deriváty Berlínské modři[34] Tyto sloučení se označují jako klasické molekulové magnety, oproti nim ale existují i takzvané „single-chain“ magnety, což jsou polymerní analoga jedno-molekulových magnetů. [35]

U jedno-molekulových magnetů se často zmiňuje ještě dělení do podskupiny, zvané jedno-iontové magnety (z anglického „single ion magnets“), která zahrnuje pouze jedno-molekulové magnety, které jsou jednojaderné a tvoří je tedy pouze jediný kovový ion, vzhledem k nepřítomnosti výměnných interakcí je jejich chování a strategie k jejich přípravě odlišné od jedno-molekulových magnetů, které tvoří velké mnohojaderné komplexy[10].

2.2.2. Historie

Na počátku studia jedno-molekulových magnetů byl v podstatě náhodný objev, kdy prof. Tadeusz Lis v roce 1980 provedl reakci $Mn(CH_3COO)_2$ s $KMnO_4$ v prostředí kyseliny octové. Po dvou dnech stání z reakční směsi získal černé krystaly, které se při strukturní analýze ukázaly jako dvanáctijaderný komplex se složením $[Mn_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4O_{12}]$, což je mixed-valence komplex obsahující ionty Mn^{3+} a Mn^{4+}.[36] Pro tento komplex se později vžilo označení *Mn12ac*.

V roce 1991 pak tým vedený profesorem Gatteschim provedl magnetochemická měření komplexu *Mn12ac*. Při měření střídavé (AC) susceptibility byla zjištěna přítomnost frekvenčně závislého maxima u imaginární složky susceptibility, která je jinak typická pro superparamagnety a spinová skla.[37] Za dva roky poté byla u tohoto komplexu objevena pomalá relaxace na nízkých teplotách a hystereze, kdy začalo být jasné, že tyto vlastnosti nejsou způsobeny magnetickou výměnou, ale anizotropií samotné molekuly.[38]



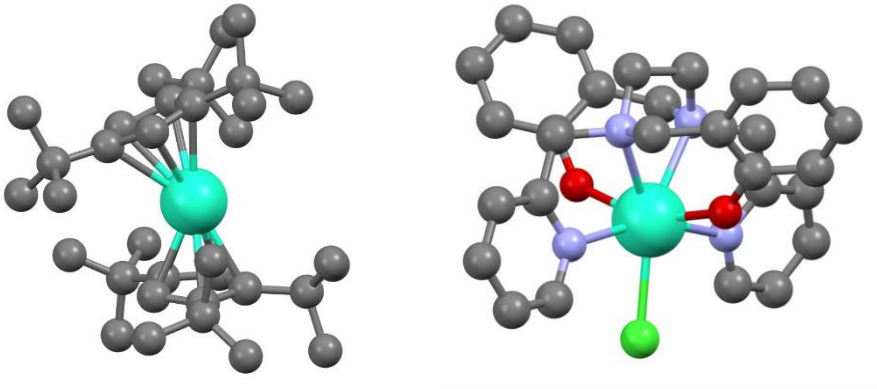
Obrázek 5: Struktura Mn12ac, zeleně označené atomy jsou Mn^{IV}, oranžové Mn^{III} [39]

Při hledání dalších sloučenin s podobnými vlastnostmi se jako první pozornost zaměřila na přípravu dalších velkých polyjaderných sloučenin manganu, kdy byly syntetizovány poměrně velké molekuly, například komplexy označované jako Mn_{49}[40] a Mn_{84}[41], které ale měly menší energetickou bariéru než *Mn12ac*, čímž se ukázalo, že strategie kumulování co největšího spinu neumožní přípravu jedno-molekulových magnetů s větší energetickou bariérou. Mimo manganu byly studovány i vícejaderné komplexy dalších 3d-kovů. Jako příklad uveďme komplex Fe_8[42], který byl podobně jako *Mn12ac* poměrně intenzivně studován.

Velkým krokem kupředu byla příprava a charakterizace „double-deckerů" $[TbPc_2]^-$ a $[DyPc_2]$, které připravil profesor Ishikawa v roce 2003. Svými vlastnostmi mnohem převyšovaly komplexy manganu a 3d-kovů vůbec, zejména komplex $TbPc_2$ měl díky vhodné symetrii velkou energetickou bariéru 230 cm^{-1}, kterou se až do nedávna nedařilo překonat.[43] Tím se definitivně potvrdilo, že budoucnost jedno-molekulových magnetů je spíše v malých komplexech, než v syntéze velkých molekul, jako třeba Mn_{84}, a že lanthanoidy budou vhodnějšími kandidáty na přípravu sloučenin s velkou energetickou bariérou. Mimo to mají tyto double-deckery několik velmi zajímavých vlastností, například existují i v neutrální formě $LnPc_2$, kde jeden z ftalokyaninových ligandů je ve formě radikálu, což mění magnetické a optické vlastnosti komplexu.[44] Tyto komplexy byly detailně zkoumány a bylo provedeno mnoho studií o jejich magnetických vlastnostech při adsorpci na různých površích, což je další krok pro aplikaci těchto komplexů v praxi.[45,46]

Od terbia se pozornost později přesunula více k dysprosiu, je to tím, že terbium vyžaduje určitou symetrii a připravených jedno-molekulových magnetů s ním není mnoho[47], oproti dysprosiu, které je více anizotropní a v současnosti je nejvíce studovaným f-prvkem

v molekulovém magnetismu[48], a je až tak zajímavé, že profesor Gatteshi pojmenoval ve své knize „Introduction to Molecular Magnetism“ kapitolu o tomto prvku jako „Magic Dysprosium“. Komplexy dysprosia jsou dnes intenzivně studovány a je jim věnována také značná část této diplomové práce. Tento kov také tvoří prozatím nejlepší jedno-molekulové magnety, kterými jsou například *[$L_2Dy(H_2O)_5$]I_3·L_2·H_2O, L = (^{t}BuPO(NH^{i}Pr)$_2$)]* s energetickou bariérou U_{eff} *= 735,4 K* [49] nebo *[Dy(bbpen)Cl] H2bbpen = N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(2-methylpyridyl)ethylendiamin),*U_{eff} *= 1191 K* [50] Oba dva tyto komplexy mají společné to, že jejich stereochemie chromoforu má tvar blízký pentagonální bipyramidě a tedy symetrii D_{5h}, což se zdá jako ideální symetrie pro komplexy dysprosia, ve které dosahují maximální magnetické anizotropie. Nedávno byl také syntetizován zatím rekordní komplex, pojmenovaný jako hexa-terc-butyldysprosiocenium, který studovaly současně dvě nezávislé skupiny na univerzitě v Manchesteru, a který je výjimečný tím, že má vlastnosti jedno-molekulového magnetu až do 60 kelvinů a energetickou bariéru U_{eff} *= 1760 K*.[51,52]



Obrázek 6: Struktury hexa-terc-butyldysprosiocenia[51,52] a komplexu [Dy(bbpem)Cl][50]

Kromě dysprosia a terbia se ale samozřejmě studují i další lanthanoidy. Byly připraveny i jedno-molekulové magnety erbia, a je i několik publikovaných jedno-molekulových magnetů, kde centrálními atomy byly holmium, ytterbium, neodym nebo cer.[53]

2.2.3. Magnetická anizotropie

Magnetická anizotropie je jev, při kterém dochází k nestejnoměrnému rozložení velikosti magnetizace v závislosti na směru působení magnetického pole. Původ tohoto jevu je ve spin-orbitálních interakcích, štěpení základního termu v ligandovém poli a ve štěpení v nulovém poli („zero-field splitting“), které vychází ze spin-spinové interakce.[54]

Pro 3d-kovy je možné použít aproximaci, kde zanedbáváme spin-orbitální interakce, které jsou u těchto prvků oproti ostatním vlivům slabé, a můžeme proto pro popis ZFS použít následující vztah pro spinový hamiltonián:[55]

$$\hat{H}^{ZFS} = \hbar^{-2}(\vec{S} \cdot \overline{\overline{D}} \cdot \vec{S}) \tag{27}$$

kde vystupuje kromě spinových vektorů také D-tenzor, což je 3×3 čtvercová matice, popisující jejich interakci ve všech souřadnicích. Tento vztah můžeme rozvést následovně:

$$\hat{H}^{ZFS} = \hbar^{-2}[D\left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{S}^2\right) + E\left(\hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2\right)] \tag{28}$$

kde *D* je parametrem axiálního štěpení:

$$D = \frac{1}{2}\left(-D'_{xx} - D'_{yy} + 2D'_{zz}\right) = \frac{3}{2}D'_{zz} \tag{29}$$

a *E* parametr popisuje rombické štěpení:

$$E = \frac{1}{2}(D'_{xx} - D'_{yy}) \tag{30}$$

Tyto dva parametry musí vždy splňovat následující vztah:

$$E \leq \frac{1}{3}D \tag{31}$$

Pokud tato podmínka není splněna, znamená to, že není správně dodržena konvence o orientaci os, podle které je osa z osou s největší anizotropií. V takovém případě pak po přeorientování os bude výše uvedený vztah vycházet.

Magnetická anizotropie způsobuje vznik energetické bariéry mezi stavy $S = M_S$ a $S = -M_S$, která pokud je dostatečně velká, způsobuje všechny jevy, které dělají jedno-molekulové magnety tak zajímavými. Její velikost je možné určit pomocí následujícího vztahu:[56]

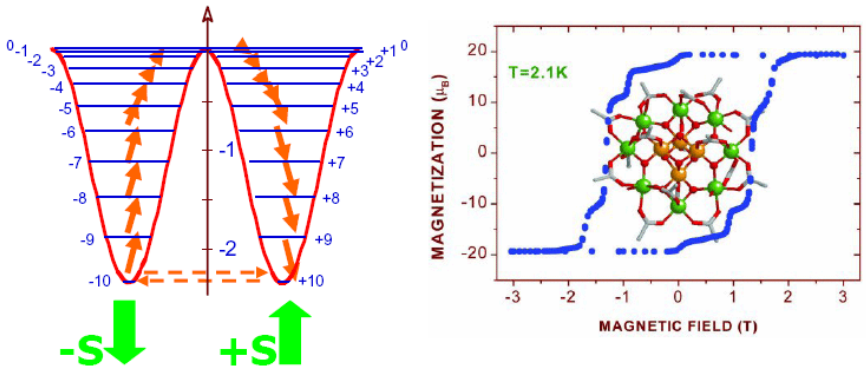
$$U_{eff} = |D|S^2 \tag{32}$$

Tento vztah platí pro ionty s celočíselným spinem, pro poločíselný spin je mírně odlišný:

$$U_{eff} = |D|(S^2 - \frac{1}{4}) \tag{33}$$

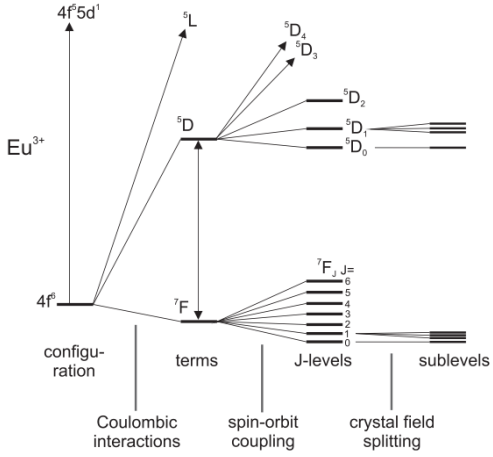
Důležité je znaménko *D* parametru. Pokud je záporný, jsou stavy s nejvyšším M_S v energetických minimech a bariéra je mezi nimi. Takovém případu se říká „easy axis“ anizotropie a je ideální pro jedno-molekulové magnety. Pokud je *D* parametr kladný, nastává situace, kdy je v energetickém minimu stav $M_S = 0$ a stavy $M_S = \pm S$ jsou v maximech. Tento stav se označuje jako „easy plane“ anizotropie a ve většině případů je pro jedno-molekulové magnety nevhodný.[57] Takto to není vždy, existují „easy plane“ komplexy s velkým kladným D parametrem, které by podle výše uvedeného principu neměly mít pomalou relaxaci, ale přesto

u nich byla zjištěna. To je způsobeno tím, že výše uvedený princip bere v úvahu termickou relaxaci, která u těchto sloučenin je zanedbatelná, a hlavním mechanismem relaxace je Ramanův proces.[58]



Obrázek 7: Znázornění anizotropické bariéry a hystereze pro komplex Mn12ac.[59]

Tento přístup je možné použít u 3d prvků, podmínkou u něj je, že platí pouze pro atomy s orbitálně nedegenerovaným základním stavem. U lanthanoidů, které mají základní stav orbitálně degenerovaný, nelze jejich chování popsat pouze spinem a není možné anizotropii popsat pomocí parametrů spinového hamiltoniánu, výše uvedený přístup selhává. Protože chování lanthanoidů a aktinoidů je natolik komplikované a citlivé i k malým změnám ve struktuře[60], existují pouze teoretické modely, které mají za cíl alespoň do jisté míry předpovídat energetické hladiny, ze kterých vychází magnetické vlastnosti látek, žádný přesný model u lanthanoidů dosud neexistuje.[61]



Obrázek 8: Štěpení základního termu u lanthanoidů, jako příklad Eu^{3+} [62]

Spin orbitální interakce způsobují štěpení základního stavu, který je degenerovaný podle celkového momentu hybnosti *J*.

$$J = L \pm S \tag{34}$$

kde *L* je orbitální moment hybnosti a *S* je spinový moment hybnosti. V případě iontů, které mají zaplněný f-orbital méně, než z poloviny (u $Ce^{III} – Eu^{III}$), je znaménko ve vztahu mínus, zatímco u iontů, které mají f-orbital zaplněný více než z poloviny ($Tb^{III} – Yb^{III}$) je ve vztahu plus.

Spin-orbitální interakce se ve spinovém hamiltoniánu udávají jako samostatný člen: [63]

$$\widehat{H}^{S-O} = \lambda L \cdot S \tag{35}$$

kde platí, že:

$$\lambda = \frac{\xi}{2S} \tag{36}$$

V tomto vztahu je ξ konstanta spin-orbitálního štěpení, její velikost u lanthanoidů roste s narůstajícím protonovým číslem.

Popis ligandového pole u lanthanoidů bývá proveden pomocí Stevensových operátorů *O*: [63]

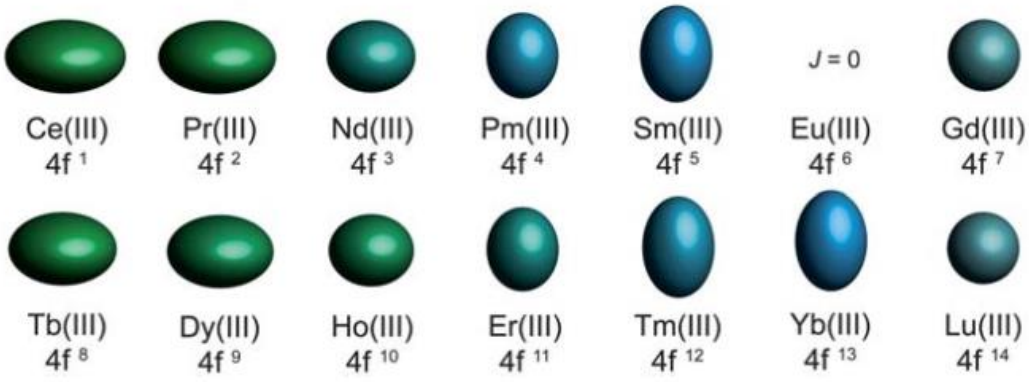
$$\widehat{H}_J^{CF} = \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^{k} B_k^q O_k^q = \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=-k}^{k} a_k (1 - \sigma_k) A_k^q \langle r^k \rangle O_k^q \tag{37}$$

kde *k* je řád operátoru, σ je parametr stínění f-orbitalů, *a* je konstanta specifická a pro daný prvek a pro daný řád operátoru *k*, $A \langle r^k \rangle$ a *B* jsou parametry ligandového pole. Jejichž počet je závislý na symetrii chromoforu, což je u komplexů lanthanoidů jeden z nejdůležitějších parametrů. Existuje několik přístupů, jak tyto parametry získat, u všech se vychází z analýzy z experimentálních spektroskopických a magnetochemických dat nebo z výpočetní chemie.[64]

Z tohoto vztahu pak vychází teoretický model, který uvažuje chromofor lanthanoidu pomocí bodových nábojů, kdy se používá model radiálního efektivního náboje (REC) pro popis koordinačních vazeb, kde donorovými atomy jsou ionty, byl vyvinut hlavně pro popis vazeb s halogeny. Pro molekuly se někdy používá model efektivního náboje volného elektronového páru (LPEC), který na rozdíl od REC bere v úvahu to, že elektronový pár v donor akceptorové vazbě nemusí ležet přesně na spojnici jader, ale může být mírně odchýlený.[65] S použitím kvantově chemických metod pak lze z takových modelů vypočítat energetické hladiny štěpení základního stavu, což dává informaci o možnostech energetické bariéry pro systémy s určitou symetrií.[66]

Další ze způsobů, jakým lze alespoň předpovědět magnetickou anizotropii vychází z modelu elektronové hustoty jednotlivých iontů, která bývá u lanthanoidů vlivem f-orbitalů ne kulová, ale eliptická, a to buď zploštělá, nebo protáhlá. Model předpokládá, že u zploštělých iontů, mezi

které patří například Dy^{III} a Tb^{III} je ideální tvar koordinační sféry takový, kde se elektronová hustota ligandů nachází nad rovinou *xy*. Pro dosažení velké anizotropie je tedy nejlepší, pokud mají ligandy v axiální poloze v ose *z*, u protáhlých iontů to je naopak a anizotropie je lepší s ligandy v ekvatoriálních polohách.[67]



Obrázek 9: Rozložení elektronové hustoty u iontů lanthanoidů[67]

2.2.4. Relaxační mechanismy

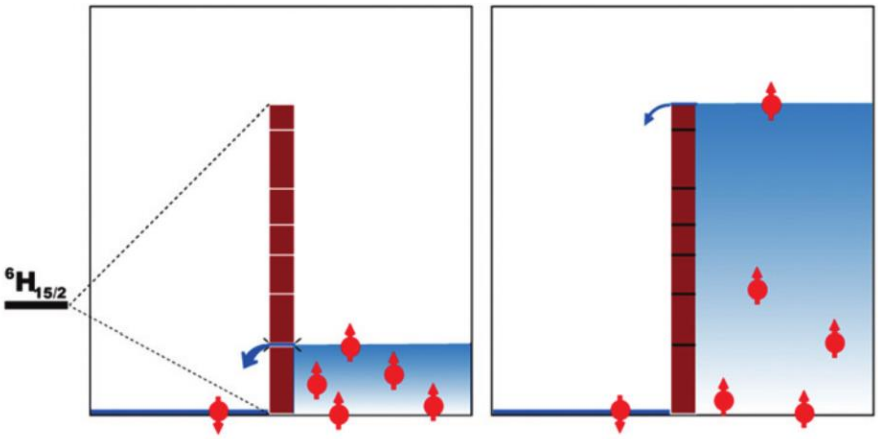
Anizotropická energetická bariéra je u jedno-molekulových magnetů štěpená tak, že stav $M_J = \pm J$ je základním stavem, nad ním jsou stavy $M_J = J\text{-}1, J\text{-}2, \ldots,$ v energetickém minimu jsou pak u Kramersových iontů (ionty s poločíselným spinem) stavy $M_J = \pm 1/2$ a u iontů s celočíselným spinem stav $M_J = 0$.

Základním mechanismem, kterým magnetická relaxace probíhá, většinou bývá takzvaný Orbachův proces, což je termicky iniciovaný proces, kdy při dostatečné teplotě dochází k absorpci fotonu a excitaci ze základního stavu $M_J = J$ do vyššího stavu, a poté po překonání energetické bariéry k deexcitaci za uvolnění fotonu do stavu $M_J = -J$.[68]

Zdálo by se, že aby došlo k překlopení směru magnetizace, musí být překonána celá energetická bariéra. Bohužel tomu tak ale není. Směr anizotropické osy v základním a excitovaném stavu se může lišit[69] a energetická bariéra U_{eff} tak může odpovídat pouze energii nutné k přeskoku do prvního nebo druhého excitovaného stavu, namísto celé energetické bariéry.[32]

Ve vyšších stavech se také může více uplatňovat tunelování magnetizace. Jako analogie se v literatuře používá model přehrady: stavy, které umožňují tunelování, se popisují jako díry v hrázi, kterými by voda vytekla. Může proto stoupat jenom tak, dokud se nedostane k takové díře, stejně jako je efektivní energetická bariéra velká jenom tak, dokud systém nedojde do stavu s velkou mírou tunelování. Neexistuje zatím reálně takový komplex, u kterého by

k tunelování nedocházelo u všech stavů v energetické bariéře. Takový systém by musel mít velice silnou axiální anizotropii. Existují ale teoretické modely komplexu *[DyO]*$^{+}$, který byl vyvinut jako model ideální axiální anizotropie pro výpočetní chemii, a který tuto podmínku splňuje.[70]



Obrázek 10: Model anizotropické bariéry[71]

Pro určení velikosti bariéry se v případě, že Orbachova relaxace je dominujícím procesem, používá upravená verze Arrheniovy rovnice, jejíž parametry se vypočítají změřením relaxačních časů při různých teplotách, vytvořením grafu závislosti přirozeného logaritmu relaxačního času na převrácené hodnotě teploty a proložením přímky v lineární části závislosti.[72]

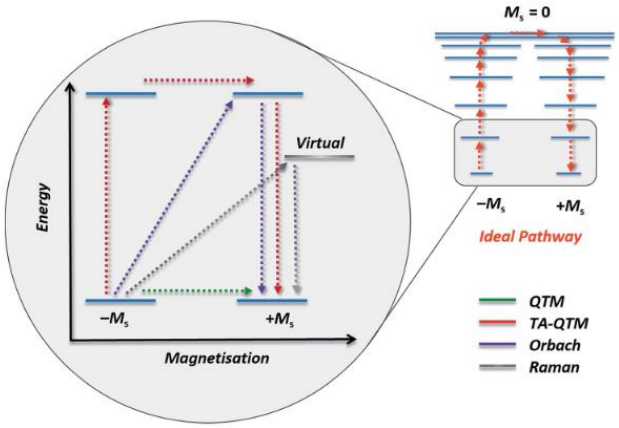
$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{U}{kT}} \tag{38}$$

V této rovnici je τ relaxační čas, τ_0 konstanta, U energetická bariéra, k Boltzmannova konstanta a T teplota.

Dalším mechanismem relaxace může být Ramanův jev, kdy dochází k excitaci na virtuální přechodný stav, odkud se poté deexcituje do vyšší hladiny[73], než je základní, kde může nastat tunelování nebo relaxační proces pokračovat dále přes energetickou bariéru. V případě, že je u jedno-molekulového magnetu Ramanův proces významný, k Arrheniově rovnici se přidává Ramanův člen:[74]

$$\tau^{-1} = CT^{n} + \tau_0^{-1} \cdot e^{-\frac{U}{kT}} \tag{39}$$

kde C a n jsou parametry a T je teplota.



Obrázek 11: Možné relaxační mechanismy pro překonání anizotropické bariéry (QTM = kvantové tunelování, TA = termicky asistované)[57]

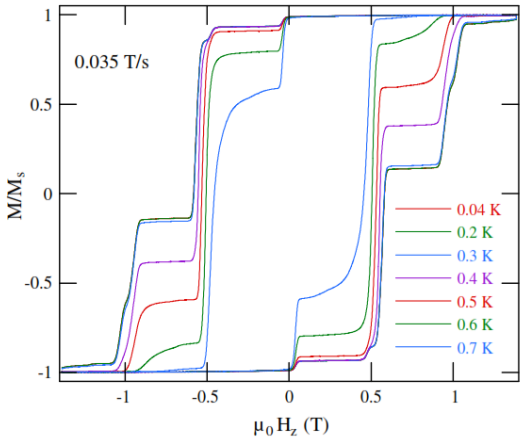
Situace se může komplikovat i tím, že v komplexu mohou probíhat tyto relaxační děje oba, s tím, že každý z nich převládá při jiné teplotě. V takovém případě pak je nutné charakterizovat každý relaxační děj zvlášť, rozpoznat takovou situaci je možné pomocí měření střídavé susceptibility, dobře rozeznatelná je z takzvaného Cole-Cole diagramu, který má v ideálním případě tvar půlkružnice, v případě že nastává více relaxačních dějů má tento diagram tvar sjednocených dvou nesoustředných půlkružnic.[75]

2.2.5. Kvantové tunelování magnetizace

Jedno-molekulové magnety jsou kromě magnetických vlastností pozoruhodné také tím, že se nachází na hraně mezi klasickými a kvantovými systémy a jsou u nich dobře pozorovatelné i některé kvantové jevy. Nejvýraznějším z nich je tunelování magnetizace přes energetickou bariéru, které výrazně zasahuje i do magnetických vlastností těchto sloučenin.

U jedno-molekulových magnetů, kde jsou stavy $M_J = \pm J$ odděleny energetickou bariérou je tunelování způsobené tím, že ve stavu $M_J = J$ existuje překryv vlnové funkce, který částí zasahuje do stavu $M_J = -J$ a tím existuje šance, že se systém dostane do druhého stavu, aniž by měl energii dostatečnou na překonání anizotropické bariéry.[76]

Tyto jevy byly důkladně studovány hlavně u komplexu *Mn12ac*, kde bylo na nízkých teplotách u hysterezní křivky zjištěno, že nemá stejný tvar, jako křivky u feromagnetických materiálů, ale objevují se na ní skoky, podobné schodům, které se vyskytují na takových hodnotách magnetického pole, na kterých je umožněno tunelování.[77]



Obrázek 12: Hysterezní křivka komplexu $[Mn_4O_3(OSiMe_3)(O_2CMe)_3(dbm)_3]$ (dbm = dibenzoylmethan) s viditelným tunelováním magnetizace[78]

Pokud je tunelování magnetizace patrné i v základním stavu, lze tak poznat z měření střídavé susceptibility a makroskopicky se tento jev projevuje velkým zkrácením relaxačního času. Tento jev lze kompenzovat zapnutím vnějšího magnetického pole, které tunelování potlačí.[79] Sloučeninám s takovými vlastnostmi se pak říká polem-indukované („field-induced“) jedno-molekulové magnety a tvoří velkou část jedno-molekulových magnetů u 3d – prvků, mohou se ale vyskytovat i u lanthanoidů.[80,81]

2.2.6. Metody studia jedno-molekulových magnetů

2.2.6.1. Indukční metody

Indukční metody studia magnetických molekul jsou metody, které využívají elektromagnetickou indukci pro detekci magnetických vlastností molekuly, například magnetického momentu, magnetické susceptibility a magnetizace. Existují dva druhy přístrojů, které se pro tyto techniky používají – VSM („vibrating sample magnetometer“) a SQUID („superconducting quantum interference device“) magnetometr.

VSM magnetometr má poměrně jednoduchý princip, kdy v homogením magnetickém poli vibruje vzorek, což vytváří poruchy v magnetickém poli, které jsou zaznamenány detekčními cívkami, kdy indukovaný proud bude závislý na magnetizaci vzorku.[82]

SQUID („superconducting quantum interference device“) magnetometr je oproti tomu složitější, stejně jako VSM pracuje v magnetickém poli, kdy vzorek indukuje proud v měřící cívce. Jako detektor změn proudu zde slouží supravodivá smyčka, která je přerušena bariérami na dvou místech, které umožňují tunelování párů elektronů, takzvaných Cooperových párů.[83]

Tato smyčka neboli SQUID je velice citlivá i na velmi malé změny proudu, umožňuje tedy měřit magnetický moment a magnetickou susceptibilitu vzorků s vysokou přesností.

Existuje několik technik, které tyto přístroje umožňují provádět. Jejich nejdůležitější rozdělení je na základě toho, jestli meření probíhají ve stejnosměrném magnetickém poli (DC techniky), nebo střídavém poli (AC techniky).

Stejnosměrná (DC – „direct current“) magnetometrie je technika, která se nejčastěji používá na měření magnetické susceptibility, magnetického momentu a magnetizace v závislosti na teplotě nebo velikosti pole, což patří mezi základní magnetochemickou charakterizaci připravených sloučenin.

Měření velikosti magnetického momentu je technika, kterou kromě DC metod umožňují i jednodušší magnetováhy, na rozdíl od nich ale SQUID a VSM magnetometry zvládají práci při velmi nízkých teplotách, a lze tak lépe sledovat jevy, které se se snižováním teploty v látkách objevují. Samotná hodnota magnetického momentu umožňuje určit počet nepárových elektronů, a tím pádem určit například oxidační stav, nebo rozlišit, jestli je komplex vysokospinový nebo nízkospinový.[17] Závislost magnetického momentu na teplotě pak umožňuje zjistit jevy, jako například spin-crossover[84], změnu tvaru chromoforu[85], magnetickou výměnnou interakci mezi atomy na nižších teplotách[86] a další podobné vlastnosti, kvůli kterým látky mohou být zajímavé a využitelné.

U měření magnetizace se využívá několika technik, jednou z nich je měření závislosti magnetizace na velikosti pole, což by u ideálního paramagnetika mělo odpovídat vztahu:[87]

$$M(B,T) = NgJ\mu_B B_j(x) \tag{40}$$

kde N je počet atomů v molekule a B_J je Brillouinova funkce:

$$B_j(x) = \frac{2J+1}{J} cotgh \frac{(2J+1)x}{2J} - \frac{1}{2J} cotgh \frac{x}{2J} \tag{41}$$

$$x = \frac{\mu B}{kT} = \frac{\mu_B gJB}{kT} \tag{42}$$

kde k je v tomto vztahu Boltzmannova konstanta.

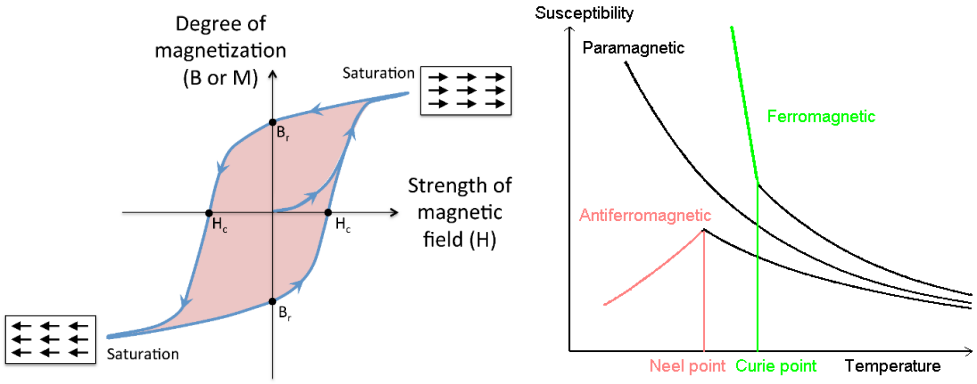
V praxi platí Brillouinova funkce pouze pro paramagnety. Pokud jsou přítomné výměnné interakce, štěpení v nulovém poli nebo anizotropie, naměřené hodnoty magnetizace se od Brillouinovy funkce lišit.

Další způsob, jakým se měří magnetizace v závislosti na poli je měření hystereze, kdy se působí polem až dokud nedojde k saturaci magnetizace, a poté se pole opět zeslabuje a dále působí

v opačném směru, až dokud opět nedojde k saturaci. Při opakování tohoto procesu má záznam magnetizace u materiálů bez hystereze tvar křivky, které prochází počátkem, zatímco u materiálů, které vykazují hysterezi, vznikne útvar podobný smičce. Je tedy evidentní, že takové materiály si zachovávají směr magnetizace až do určité velikosti opačně směřujícího pole. Tyto materiály jsou pak využitelné jako permanentní magnety nebo záznamová média.[88]

Na obrázku je vidět počáteční křivka vycházející z nulové magnetizace při zapnutí pole, které se říká „virgin curve“, dále jsou vyznačené body, kde hysterezní smyčka protíná osu, jako B_r je označená remanentní magnetizace při nulovém poli, a jako H_C se značí koercivní pole, které způsobní změnu směru vektoru magnetizace v materiálu.

V publikacích se běžně udává také závislost magnetické susceptibility na teplotě, podle níž lze určit magnetické uspořádání, ať už podle samotného tvaru křivky, která je u paramagnetů hyperbolou a v případě uspořádání se na ní projevují odchylky, nebo pomocí Curie Weissova zákona, kdy se tato závislost linearizuje převedením na závislost $1/\chi$ na T/C, a ze vztahu lze spočítat Weissovu konstantu, která charakterizuje výměnné interakce.



Obrázek 13: Hysterezní smyčka[89] a závislost susceptibility na teplotě pro různá uspořádání[90]

U AC metod, které měříme ve střídavém magnetickém poli je nejčastější technikou měření střídavé susceptibility, které má zvláště u jedno-molekulových magnetů, ale i u feromagnetů velký význam, protože umožňuje určit relaxační čas a anizotropickou energetickou bariéru, což jsou veličiny, které charakterizují jedno-molekulový magnet.

V případě, že frekvence pole je tak nízká, že umožňuje vznik teplotní rovnováhy, měříme takzvanou izotermickou susceptibilitu χ_T, pokud je naopak příliš vysoká, nedochází ve vzorku k výměně energie s okolím a dochází pak ke měření adiabatické susceptibility χ_S. Při měření AC susceptibility se nacházíme někde mezi těmito stavy, a je nutné zohledňovat příspěvky obou složek:[26]

$$\chi(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + i\omega\tau} \tag{43}$$

kde ω je úhlová rychlost a τ čas nutný k dosažení rovnováhy.

Z tohoto vztahu můžeme poté rozložit susceptibilitu na dvě složky, a to je reálná χ' a imaginární χ''.

$$\chi' = \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + \omega^2\tau^2} + \chi_S \tag{44}$$

$$\chi'' = \frac{(\chi_T - \chi_S)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{45}$$

Praktický význam těchto dvou složek je, že pokud je u měřeného vzorku hystereze, vektor magnetizace vzorku nebude shodný s vektorem pole, ale bude se za ním o něco zpožďovat, a toto zpoždění můžeme vyjádřit v kruhovém Argandově diagramu jako fázový posun φ, kde reálná susceptibilita tvoří fázovou složku, zatímco imaginární susceptibilita je mimofázovou složkou. Pro magnetizaci pak platí následující vztah:[91]

$$M(t) = H_{ac}[\chi' \cos(\omega t) + \chi'' \sin(\omega t)] \tag{46}$$

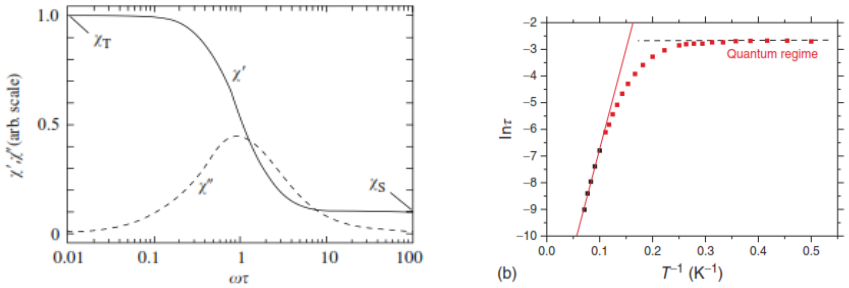
Pro získání údajů o relaxačním čase je nutné sledovat imaginární složku, která u materiálů s hysterezí bude mít na grafu maximum, v tomto maximu platí, že:[26]

$$\tau = \frac{1}{\omega} \tag{47}$$

kde τ je relaxační čas. Pro získání velikosti energetické bariéry je pak nutné měřit relaxační čas pro různé teploty, a ty pak dosadit do Arrheniova zákona:[91]

$$\tau = \tau_0 exp \frac{U_{eff}}{kT} \tag{48}$$

Běžně se tento proces provádí tak, že se závislost linearizuje převedením na závislost *ln* τ na *1/T*, kde se lineární část této závislosti proloží přímkou a zní se získají konstanty τ_0 a $U_{eff.}$

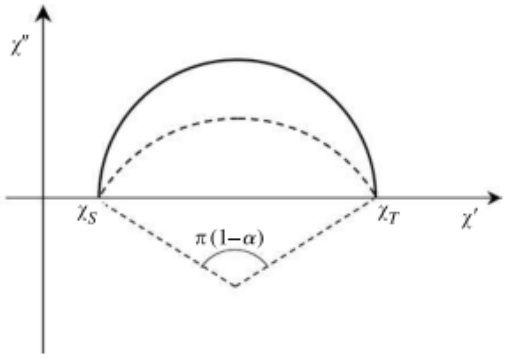


Obrázek 14: Průběh závislosti reálné a imaginární susceptibility na frekvenci[26] (vlevo) a ukázka linearizace na Arrheniův diagram[91] (vpravo)

Pokud ve vzorku probíhá více relaxačních dějů zároveň, používá se takzvaný Cole-Cole vztah, který byl odvozen ve 40. letech pro dielektrickou relaxaci:[92]

$$\chi(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1+(i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (49)$$

Kde α charakterizuje distribuci různých relaxačních časů. Pro zjištění se používá takzvaný Argandův (Cole-Cole) diagram, kde se vynese χ' oproti χ'' do obloukovitého diagramu. Pokud se uplatňuje jen jeden relaxační mechanismus, má diagram tvar půlkruhu, pokud jich je více, vidíme jej jako průnik více oblouků.[26]



Obrázek 15: Cole-Cole diagram[26]

2.2.6.2. Torque magnetometrie

Torque magnetometrie je technika patřící mezi silové metody, která umožňuje určení magnetické anizotropie monokrystalického vzorku. Tato technika využívá jevu, že anizotropický vzorek má při působení magnetickým polem tendenci otočit se tak, aby magnetizace vyvolaná polem byla ve směru, ve kterém je osa, případně rovina anizotropie, což vyvolává určitý moment síly.[93]

Moment síly neboli „torque" určíme pomocí následujícího vztahu:[26]

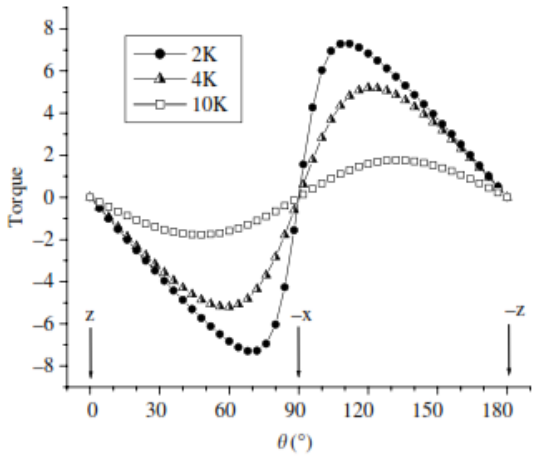
$$\vec{\tau} = \vec{M} \times \vec{H} \quad (50)$$

Běžně se měření provádí tak, aby vektory M a H ležely v jedné rovině, která se v souřadnicovém systému nastaví jako *xz*, u vektoru torque potom souřadnice τ_x a τ_z budou obě rovny nule, a jediná τ_y bude nenulová, a bude pro ni platit vztah:

$$\tau_y = HMsin\theta \quad (51)$$

Kde Θ je úhel mezi osou *z* a vektorem intenzity magnetického pole. Torque se měří na monokrystalu otočeném podle jedné z jeho os, a měří se závislost velikosti torque momentu na úhlu. Ten by měl být nulový v ose s preferovanou orientací, obvykle zde označenou jako *z*. Poté

se jeho velikost zvětšuje, před osou *x*, ve které je maximum energetické bariéry dosahuje maxima, ale v *x* prochází nulou a dosahuje druhého maxima velikosti, jen s opačným znaménkem.[26]



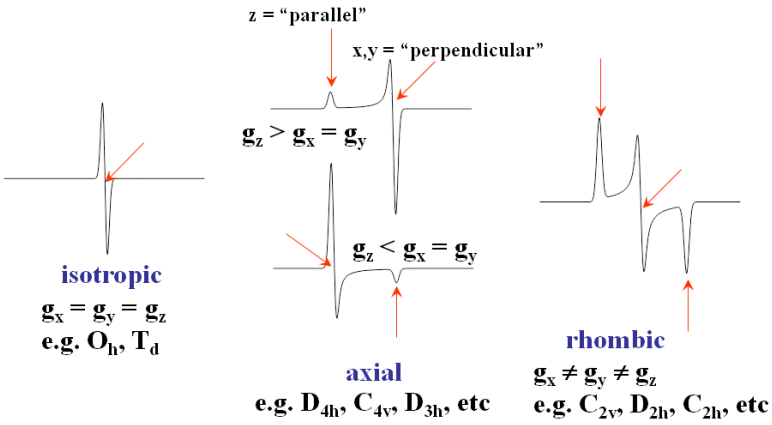
Obrázek 16: Vypočítaný tvar křivky torque pro anizotropický systém[26]

2.2.6.3. Elektronová paramagnetická rezonance

Elektronová paramagnetická rezonance je analytická technika, která umožňuje studium paramagnetických látek a je schopná poskytnout informace o anizotropii, štěpení v nulovém poli i o struktuře. Základem techniky je absorpce elektromagnetického záření mezi hladinami Zeemanova štěpení v magnetickém poli, která probíhá podle vztahu:[26]

$$hv = \mu_B g B \tag{52}$$

Kde frekvence záření a magnetické pole jsou známé. Z tohoto vztahu jde tedy určit g-faktor dané molekuly. Z EPR spektra je také jednoduše rozlišitelné, jestli je g izotropní nebo anizotropní podle tvaru křivky.



Obrázek 17: Tvary EPR spektra pro různé anizotropie g-faktoru[94]

Zpravidla se na EPR spektrech nezaznamenává absorpce, ale její derivace, která se poté normalizuje. Takový způsob záznamu umožňuje lépe určit absorpční maxima a tím pádem i přesný g-faktor.

Další důležitá charakteristika, kterou EPR umožnuje určit, jsou parametry spinového hamiltoniánu pro štěpení v nulovém poli, tedy *D* a *E* parametry, které se určují z porovnávání reálných spekter s jejich simulacemi pro určité velikosti těchto parametrů.[95] Pro tyto účely existují programy jako například EasySpin, které výpočet simulovaných spekter umožňují.[96]

Elektronová paramagnetická rezonance umožňuje mimo jiné určit i informace o struktuře, které se dají zjistit z hyperjemného štěpení, což je interakce nepárového elektronu s magnetickými momenty okolních jader. Podmínkou je, aby tato jádra měla nenulový jaderný spin. Pak dochází k dalšímu štěpení, analogickému k nukleární magnetické rezonanci, které umožňuje získat informace o chemickém okolí atomu s nepárovými elektrony, například centrálního atomu v komplexu.[97] Velkým úspěchem této metody byl například objev tvorby dimeru octanu měďnatého ve vodném roztoku.[98]

2.2.6.4. Ostatní techniky

Kromě výše uvedených metod, které lze považovat za nejdůležitější ve studiu jedno-molekulových magnetů existuje spousta dalších technik, které dokáží informace dále rozšířit. Obecně jsou tyto metody méně používané, ať už proto, že informace, kterou dávají pouze doplňuje data získané z AC susceptibility nebo z jiných technik, případně jsou náročné, ať už instrumentálně, nebo co se týče komplikovaného vyhodnocování metod.

Protože veličiny, jako magnetizace a susceptibilita velmi úzce souvisí s termodynamickými veličinami, často se využívá měření tepelné kapacity v magnetickém poli, kdy z jejího teplotního vývoje a takzvaných anomálií jde zjistit informace o fázových přechodech, například o uspořádání, jako například Curiovu nebo Néelovu teplotu, které se projevují specifickým tvarem křivky tepelné kapacity.[99] Stejně tak se jí využívá pro studium jedno-molekulových magnetů, kdy umožňuje zjistit například blokovací teplotu, nebo informace o excitacích mezi energetickými hladinami a kvantovém tunelování.[100] Kromě jedno-molekulových magnetů jsou měření tepelné kapacity velmi užitečné i při studiu magnetokalorického jevu.

Pro zjištění energie hladin anizotropické energetické bariéry je možné použít far infračervenou spektroskopii v magnetickém poli, kde můžeme přímo vidět excitace mezi jednotlivými hladinami jako absorpční pásy. Tato technika umožňuje lépe pochopit strukturu energetické bariéry u jedno-molekulových magnetů.[101]

Další spektroskopickou metodou, kterou je možné použít je magnetický cirkulární dichroismus, tedy měření absorpce cirkulárně polarizovaného světla u vzorku v magnetickém poli, což dokáže napovědět více o elektronové struktuře komplexů. U studia jedno-molekulových magnetů se tato technika používá například k popisu štěpení v nulovém poli[102], nebo umožňuje určit magnetickou hysterezi a magnetické výměnné interakce u vícejaderných molekul.[103]

Není moc typické studovat paramagnetické sloučeniny pomocí NMR spektroskopie, ale některé jedno-molekulové magnety takto studovány byly, i když tato metoda dává informace spíše o hyperjemných a kvadrupólových interakcích. Používají se jak vodíková spektra[104], tak i jiné prvky, například ze začátku vývoje jedno-molekulových magnetů měla velký význam také ^{55}Mn spektra.[105]

Dále existuje několik metod, které jsou poměrně nedostupné hlavně kvůli přístrojovému vybavení, kterým disponuje jen několik laboratoří na světě. Sem patří například mionová spinová rotace, která využívá částic zvaných miony k určování dynamických vlastností spinu[106], neelastický rozptyl neutronů, který dává informace o elektronové struktuře a štěpení základního termu[107] nebo polarizovaná neutronová difrakce, která umožňuje zjistit spinovou hustotu v molekule.[26]

2.2.7. Kvantová chemie jedno-molekulových magnetů

Vzhledem k náročnosti některých výše uvedených metod se stále častěji studium jedno-molekulových magnetů doplňuje také teoretickými výpočty prováděnými pomocí kvantové chemie, které dokážou některé vlastnosti jedno-molekulových magnetů namodelovat, což umožňuje zrychlení a zjednodušení zkoumání vlastností molekul. Tyto metody mají samozřejmě také i svoje limity, které je nutné respektovat a nejsou zcela přesné, proto nejsou schopny nahradit experiment v plné míře, jsou ale schopny lépe objasnit výsledky experimentů a umožňují lépe pochopit teoretické pozadí díky tomu, že pomocí výpočtů můžeme zkoumat i nereálné sloučeniny, se kterými nelze provádět experimenty, ale můžou sloužit jako teoretické modely.

Pro 3d prvky se často používají postupy založené na metodě DFT (teorii funkcionálu hustoty), která je výhodná v tom, že je poměrně rychlá a málo výpočetně náročná, a přesto dostatečně přesná. V magnetismu se uplatňují výpočty pomocí takzvaného „broken symmetry“ přístupu, kde se porovnává vysokospinový stav komplexu s takzvaným „broken-symmetry“ stavem, který je nízkospinový. Tato metoda je vhodná pro výpočet výměnných interakcí ve vícejaderných systémech, kde lze vypočítat interakční konstanta z následujícího vztahu:[108]

$$J = \frac{2(E_{BS}-E_{HS})}{S(S+1)} \quad (53)$$

Kde *S* je celkový spin systému. Existuje také alternativní přístup podle Yamaguchiho, který by měl dávat přibližně stejné výsledky:[109]

$$J = \frac{E_{BS}-E_{HS}}{\langle S_{HS}^2\rangle-\langle S_{BS}^2\rangle} \quad (54)$$

Pomocí metody broken symmetry jde spočítat i anizotropie vyjádřená pomocí ZFS operátorů spinového hamiltoniánu.[110]

U f-prvků s výjimkou gadolinia tento postup použít nejde, je to kvůli tomu, že jde o multireferenční ionty, a metoda DFT u nich selhává a je nutné použít metody CASSCF nebo CASPT2, které jsou mnohem náročnější.[111]

Pro magnetochemické výpočty u lanthanoidů byly pro metodu CASSCF vyvinuty programy SINGLE_ANISO a POLY_ANISO[112], které umožňují simulovat závislost magnetizace a susceptibility na teplotě, navíc umí vypočítat energii hladin energetické bariéry, anizotropii g-tenzoru a D-tenzor pro štěpení v nulovém poli.[111] SINGLE_ANISO je vyvinutý pro výpočet v jednojaderných komplexech, POLY_ANISO umí započítat i výměnné interakce a používá se pro vícejaderné komplexy.

2.2.8. Aplikace jedno-molekulových magnetů

Jako první se nabízí nápad, jak by jedno-molekulové magnety mohly sloužit v paměťových médiích, tak, aby se dalo bity zapisovat ne do magnetických domén, jako je tomu dnes, ale přímo do molekul, což by mnohonásobně zvýšilo kapacitu paměťových zařízení. Tato možnost je dnes už často diskutována.[113] Bohužel se zatím nepodařilo získat jedno-molekulový magnet, který by měl blokovací teplotu nad 77 K, kdy by bylo možné chlazení dusíkem, což by umožnilo taková média využívat bez nutnosti chlazení kapalným héliem, což je velmi nákladné. Již byly publikovány práce o kondenzaci jedno-molekulových magnetů na kovový povrch do tenkého filmu[114], který by umožnil sloužit jako pevný disk, a co se týče zápisu, bylo by možné použít technologii analogickou k magnetické silové mikroskopii („magnetic force microscopy“), což je metoda studia magnetických materiálů s rozlišením molekul, kde se využívá velmi tenkého hrotu, kterým se skenuje povrch a zaznamenává se silové působení magnetické interakce hrotu s materiálem.[115] Teplota je prozatím největší problém, i když se daří připravovat molekuly, které mají blokovací teplotu stále vyšší, pořád jsou vzhledem k riziku ztráty informace neaplikovatelné. Existují ale i alternativní cesty, například byla zpracována studie o vytvoření média pomocí jedno-molekulového magnetu, kde se využívá přechodu mezi neutrálním a

aniontovým stavem komplexu v důsledku působení elektrickým polem, což má vliv na elektrický odpor a funguje i při pokojových teplotách. Je zajímavé, že se k tomuto účelu vůbec nevyužívá magnetických vlastností jedno-molekulových magnetů, ale autoři přesto tvrdí, že tyto sloučeniny jsou pro tento účel vhodné kvůli jejich struktuře a izolovanému centrálnímu atomu.[116]

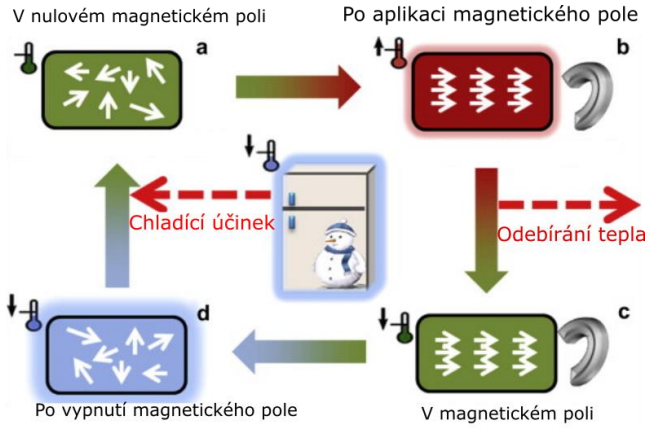
Další možná aplikace jedno-molekulových magnetů je v kvantových počítačích, kde se využívají jako kvantové bity. Kvantové bity jsou typické tím, že vystupují v hodnotách 0 a 1, stejně jako klasické bity, na rozdíl od nich ale mohou být i v superpozici mezi těmito stavy, stejně jako jedno-molekulové magnety mohou být ve stavech $M_S = \pm S$, ale i mezi nimi.[117] Jedno-molekulové magnety také umožňují stavění různých součástí pro logické obvody ve spintronice, jako jsou například C-NOT a √SWAP brány[118], nebo například spinové ventily („spin valve“) a filtry.[119]

Vzhledem k výše uvedeným možnostem mohou být jedno-molekulové magnety významným prostředkem pro miniaturizaci elektroniky a rozvoj nanotechnologií, u kterých je velká šance, že v budoucnu najdou praktické uplatnění. S tímto se pojí nutnost syntézy jedno-molekulových magnetů s optimalizovanými vlastnostmi, ať už s co největší energetickou bariérou a blokovací teplotou, nebo nějakým způsobem přepínatelné, například pomocí ozáření elektromagnetický vlněním.

2.3. Magnetokalorický jev

Magnetokalorický jev je proces, při kterém dochází ke změně teploty v důsledku změn vnějšího magnetického pole působícího na materiál. Původ této změny je ve změnách termodynamických veličin, kdy při vypnutí magnetického pole dochází k zániku uspořádání vlivem entropie. Tento děj vyžaduje energii, která se vezme z vnitřní energie materiálu, což způsobí jeho ochlazení.

Při magnetokalorickém chlazení probíhá kruhový děj, který je podobný Carnotovu cyklu v tom, že při něm probíhají dva izotermické a dva adiabatické děje. Magnetizace a demagnetizace probíhá adiabaticky, a dochází při ní ke změně teploty systému o hodnotu, označovanou jako ΔT_{ad}, což je jedna z charakteristik magnetokalorického děje. Vzhledem k jejím obtížným měřením se místo ní často využívá jako základní charakteristiky ΔS_m, která označuje změnu magnetické entropie, což je část entropie souvisící s uspořádáním magnetických momentů materiálu, která se během magnetokalorického děje mění.



Obrázek 18: Chladící cyklus využívající magnetokalorický jev[120]

Tyto veličiny lze určit pomocí následujících vztahů:[121]

$$\Delta s_M = -\mu_0 \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{\partial M_{mass}}{\partial T}\right) dH \tag{55}$$

$$\Delta T_{ad} = -\mu_0 \int_{H_0}^{H_1} \left(\frac{T}{c_H}\right) \cdot \left(\frac{\partial M_{mass}}{\partial T}\right)_H dH \tag{56}$$

Velikost změny magnetické entropie závisí na magnetizaci, proto je vhodné vybírat ionty s co největším magnetickým momentem, nejčastěji se používá *Gd(III)*, z d-prvků někdy také *Fe(III)* a *Mn(II)*, které jsou vhodné nejen kvůli velkému efektivnímu spinu, ale také mají nízkou anizotropii, která by mohla bránit dosažení uspořádání s maximální entropií. [122] Nevhodné v těchto systémech je také působení magnetických výměnných interakcí, které posilují uspořádání magnetických momentů, proto je nutné zvolit ligandy tak, aby byly magnetické interakce co nejnižší, zároveň ale chceme ligandy malé a s malou molekulovou hmotností, aby byla hmotnostní magnetizace co největší. Existuje i přibližný vztah, který udává závislost magnetické entropie na počtu atomů gadolinia v látce: [123]

$$-\Delta S_m = 8914(M_r/N_{Gd})^{-0{,}913} \tag{57}$$

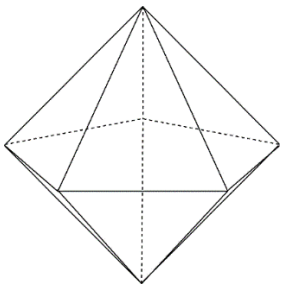
Kde *Mr* je molární hmotnost komplexu a *N* počet atomů gadolinia, které obsahuje. Další vzorec byl odvozen na základě hmotnostní koncentraci gadolinia v komplexu:

$$-\Delta S_m = 0{,}39 c_m(Gd)^{0{,}364} \tag{58}$$

3. Komplexy dysprosia z literatury

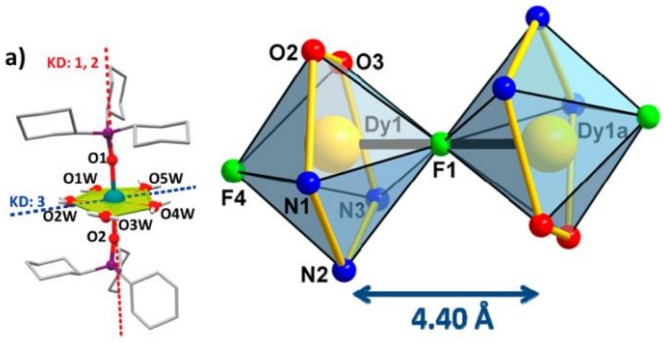
3.1. Komplexy ve tvaru pentagonální bipyramidy

Jak již bylo řečeno v kapitole věnované magnetické anizotropii, pro dysprosium jsou výhodné tvary koordinačních polymerů, které mají ligandy v axiálních polohách. Jedním z takových příkladů, který se už i prakticky prokázal jako velmi dobrý je tvar pentagonální bipyramidy, tedy symetrie D_{5h}, u které už bylo připraveno několik komplexů s vysokou energetickou bariérou.



Obrázek 19: Pentagonální bipyramida[124]

Mezi komplexy s chromofory ve tvaru pentagonální bipyramidy patří například již zmiňované komplexy *[L$_2$Dy(H$_2$O)$_5$]I$_3$·L$_2$·H$_2$O, L = (*^{t}*BuPO(NH*^{i}*Pr)$_2$)*[49] nebo *[Dy(bbpen)Cl]*, [50], které dodnes patří mezi nejlepší jedno-molekulové magnety, které byly připraveny. Od stejné skupiny autorů, jako druhý zmiňovaný komplex jsou i sloučeniny *[Dy(Cy$_3$PO)$_2$(H$_2$O)$_5$]X$_3$·(Cy$_3$PO)·H$_2$O·EtOH*, kdy *Cy* je zkratka pro cyklohexyl a *X* je chlorid nebo bromid.[125] Dalším příkladem je polymerní komplex *[Na$_3$Dy$_2$(valdien)$_2$(μ-F)(μ$_3$-F)$_2$(Cl)$_2$(MeOH)$_2$]$_n$*, který má strukturu řetězce pentagonálních bipyramid, spojených přes fluoridové můstky.[126] Je zajímavé, že v případě analogického hydroxy-komplexu, publikovanému ve stejném článku, který tvoří pouze dimery a má tvar dodekaedru, je co se týče magnetických vlastností mnohem horší a je pouze polem-indukovaný magnet, zatímco komplex můstkovaný fluoro-ligandy má bariéru 42 K.



Obrázek 20: Struktury chromoforů komplexů [Dy(Cy$_3$PO)$_2$(H$_2$O)$_5$]Cl$_3$·(Cy$_3$PO)·H$_2$O·EtOH[125] (vlevo) a [Na$_3$Dy$_2$(valdien)$_2$(μ-F)(μ$_3$-F)$_2$(Cl)$_2$(MeOH)$_2$]$_n$[126] (vpravo)

Další z komplexů s velmi vysokou energetickou bariérou ze série pentagonálních bipyramid je *[Dy(O^{t}Bu)$_2$(py)$_5$][BPh$_4$]*, který byl publikován v roce 2016 a má energetickou bariéru o velikosti 1815 K. Autoři vysvětlují tak velkou energetickou bariéru pomocí elektronového posunu, který je způsobený tím, že v axiálních polohách jsou t-butanolátové anionty, což jsou silné a elektronegativní donory, zatímco v ekvatoriální poloze jsou méně elektronegativní pyridiny.[127]

Komplexy *[Dy(valdien)((PhO)$_2$PO$_2$)]$_n$* a *[DyNa(valdien)((PhO)$_2$PO$_2$)Cl]$_n$* jsou v obou případech polymerní řetězce s geometrií zajištěnou pomocí rigidní Schiffovy báze založené na vanilinu, která je v ekvatoriálních polohách. V prvním případě jde o komplex můstkovaný difenylfosfonátem v axiálních polohách, v druhém případě o heterometalický komplex, kde mezi dysprosiem a sodíkem tvoří můstky *[(PhO)$_2$PO$_2$]* a chlorid. [128]

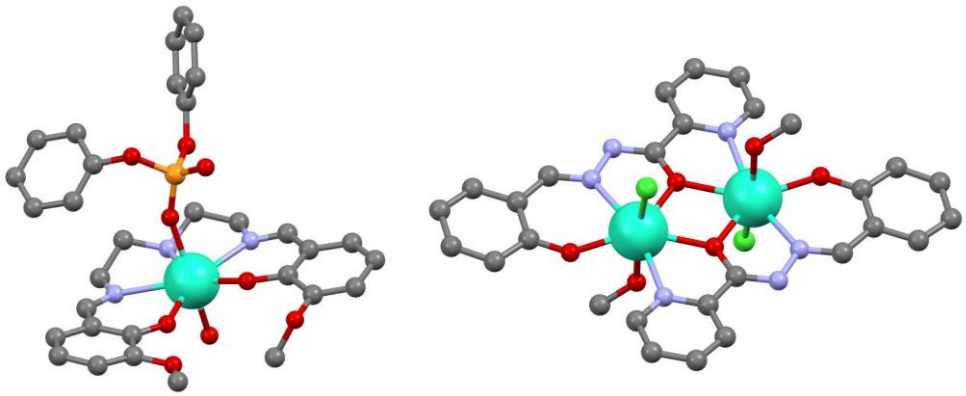
Jiný polymerní komplex, který tvoří 3D polymery, takzvané metal-organic framework (MOF) je *[Dy(D- cam)(O$_2$CH)]$_n$*,. I když tento komplex má patrné maximum imaginární susceptibility i v nulovém poli, jeho energetická bariéra je velmi nízká, pouze 1,1 K, což může být způsobeno příliš malou vzdáleností atomů dysprosia od sebe a tím způsobenou magnetickou výměnou.[129]

Jiným příkladem polymerního jedno-molekulového magnetu je komplex *[Dy$_2$(PAA)$_6$]$_n$*, který tvoří *1D* řetězce. V tomto případě jde o polem indukovaný magnet, protože bez magnetického pole se příliš silně projevuje kvantové tunelování magnetizace. Ani v poli se nejedná o příliš dobrý jedno-molekulový magnet, energetická bariéra byla stanovena na 2,32 K. Autoři to přikládají jako důsledek příliš malé vzdálenosti atomů dysprosia, a tím vyvolané magnetické výměně přes karboxylové můstky.[130]

Komplex *[Dy(salpih)Cl(CH3OH)]$_2$* tvoří dimery s chromoforem ve tvaru pentagonální pyramidy, můstkovaný přes kyslíky z hydrazidové funkční skupiny, který má energetickou bariéru 88,4 K, což není málo, ale je to méně v porovnání s druhou strukturou publikovanou v tom stejném článku, polymernímu komplexu *[Dy(salpih) (HCOO)(CH3OH)]$_n$*, který je můstkovaný přes formiátové anionty, má koordinační číslo 8 a jeho energetická bariéra je 175,8 K. Autoři článku tento rozdíl připisují výměnným interakcím, které jsou silnější u výše uvedeného komplexu, protože vzdálenost mezi atomy dysprosia je menší.[131]

Geometrii deformované pentagonální pyramidy má heterometalický polymerní jedno-molekulový magnet *[Cu$_6$DyI$_3$(1-OH-btz)$_6$]$_n$*, který tvoří 3D polymerní MOF. Tento komplex má anizotropickou energetickou bariéru 25,44 K. Je zajímavé, že byl publikován v sérii spolu

s komplexem *[$Cu_5DyBr(1\text{-}OH\text{-}btz)_7(H_2O)_2]_n$*, který má tvar pentagonální pyramidy méně deformovaný, a přesto vlastnosti jedno-molekulového magnetu nemá.[132]



Obrázek 21: Struktury komplexů [Dy(valdien)($(PhO)_2PO_2$)]n [128] a [Dy(salpih)Cl(CH_3OH)]$_2$ [131]

Polymerní 1D řetězec *{[$Dy_2(H_2salbn)_4Cl_4(CH_3OH)_2]Cl_2 \cdot CH_3OH\}_n$*, kde ligandem je Schiffova báze, která se váže na dyprosium přes fenolové kyslíky a tvoří můstky mezi atomy dysprosia. Tento komplex má energetickou bariéru 30,4 K a je to polem indukovaný magnet, kvůli silnému tunelování v základním stavu.[133]

Tabulka 1: Vybrané příklady jedno-molekulových magnetů dysprosia ve tvaru pentagonální bipyramidy

Komplex	U_{eff} (K)	H (T)	Ref
$[(^tBuPO(NH^iPr)_2)_2Dy(H_2O)_5]I_3 \cdot (^tBuPO(NH^iPr)_2)_2 \cdot H_2O$	735,4	0	49
[Dy(bbpen)Cl]	1025	0	50
$[Dy(Cy_3PO)_2(H_2O)_5]Cl_3 \cdot (Cy_3PO) \cdot H_2O \cdot EtOH$	472	0	125
$[Dy(Cy_3PO)_2(H_2O)_5]Br_3 \cdot (Cy_3PO) \cdot H_2O \cdot EtOH$	543	0	125
$[Na_3Dy_2(valdien)_2(\mu\text{-}F)(\mu_3\text{-}F)_2(Cl)_2(MeOH)_2]_n$	42	0	126
$[Dy(O^tBu)_2(py)_5][BPh_4]$	1818	0	127
$[DyNa(valdien)((PhO)_2PO_2)Cl]_n$	71,8	0	128
$[Dy(valdien)((PhO)_2PO_2)]_n$	76,6	0	128
$[Dy(D\text{-}cam)(O_2CH)]_n$	1,1	0	129
$[Dy_2(PAA)_6]_n$	2,32	1	130
[Dy(salpih)Cl(CH3OH)]$_2$	88,4	0	131
$[Cu_6DyI_3(1\text{-}OH\text{-}btz)_6]_n$	25,44	0	132
$\{[Dy_2(H_2salbn)_4Cl_4(CH_3OH)_2]Cl_2 \cdot CH_3OH\}_n$	30,4	2	133

Zkratky: H_2bbpen = N,N'-bis(2-hydroxybenzyl)-N,N'-bis(2-methylpyridyl)ethylenediamin)), H_2valdien = (N1, N3-bis(3-methoxysalicylidene)diethylentriamin, HD-cam = kyselina D-kafrová, HPAA = 4-aminobenzoová kyselina, H_2salpih = N'-(2-hydroxybenzyliden)pikolinohydrazid, 1-OH-btz = 1-hydroxybenzentriazol, H_2salbn = N,N'-bis(salicyliden)-1,4-butan-diamin

3.2. Dimerní komplexy můstkované přes fenolický anion

Jako kritérium rešerše byly zvoleny dvoujaderné komplexy dysprosia, které jsou spojené fenolickým kyslíkem jako můstkujícím ligandem, a u kterých byly studovány dynamické magnetické vlastnosti. V tabulce uvedené dole jsou popsány jejich základní strukturní vlastnosti ve spojení se základními parametry jedno-molekulového magnetismu.

Tyto komplexy se vyskytují v koordinačních číslech 6–9, ale zdaleka nejčastější jsou čísla 7 a 8, vyskytuje se i několik asymetrických komplexů, které mají na obou jádrech jiné koordinační číslo. Z koordinačních čísel je u koordinačního čísla 6 jediný případ, a to je oktaedr, u koordinačního čísla 7 se většinou jedná o zastřešené trigonální prizma nebo zastřešený oktaedr. U čísla 8 jsou nejčastější dodekaedry a čtvercová antiprizma, ale jsou i výjimky, a u koordinačního čísla 9 jsou nejběžnějšími tvary trojitě zastřešené trigonální antiprizma a zastřešené čtvercové antiprizma.

Ligandy jsou prakticky vždy Schiffovy báze, u těchto sloučenin je lze rozdělit do tří strukturních typů, jednou skupinou jsou ligandy příbuzné salenu, druhou jsou schiffovy báze odvozené od salicylaldehydu a derivátu o-aminofenolu nebo 2-hydroxychinolinu, třetí skupina ligandů pak je odvozená od hydrazidů organických kyselin.

Největší energetickou bariéru z těchto látek má komplex *[$Dy_2(nb)_4(H_2valprophyd)_2$]*, se 277 K, který je ve tvaru zastřešeného trigonálního prizma. Kromě něj už se zde nevyskytuje žádná sloučenina s bariérou nad 200 K, komplexy, které mají bariéru vyšší než 100 K jsou *[Dy_2(3-Me-valphen)$_2$(dbm)$_2$(dmf)$_2$]* (169 K, opět dvojitě zastřešené trigonální prizma), *[Dy_2(valdien)$_2$(hfac)$_2$]* (110 K, dodekaedr), *[$Dy_2(dbm)_4(qui)_2(MeOH)_2$]* (109,5 K, čtvercové antiprizma) a *[$Dy_2(mq)_4Cl_6$]* (102 K, oktaedr). Z článků vyplývá, že anizotropická bariéra se snižuje s narůstající magnetickou výměnou.

Tabulka 2: Vybrané dimerní jedno-molekulové magnety vázané přes Schiffovu bázi

Sloučenina	**Koord. Číslo**	**Tvar**	**B/T**	**U_{eff}/K**	**τ_0**	**Ref**
$[Dy_2(dbm)_4(4\text{-F-benzquin})_2]_2$	8	dodekaedr	0	22,04	$1{,}29\cdot10^{-5}$	134
$[Dy_2(hfac)_6(4\text{-Me-benzquin})_2]$	8	dodekaedr	0	3	$3.26\cdot10^{-5}$	135
$[Dy_2(hfac)_4(4\text{-Me-benzquin})_2]$	8	dodekaedr	0	9,91	$1{,}99\cdot10^{-6}$	136
$[Dy_2(hfac)_4(3,4\text{-Me-benzquin})_2]$	8	dodekaedr	0	20,57	$2{,}71\cdot10^{-6}$	136
$[Dy_2(salphen)_2(NO_3)_2(MeOH)_4]$	8	dodekaedr	0	75,9	$2{,}7\cdot10^{-7}$	137
$[Dy(dbm)(quinfur)(CH_3)_2CHOH]_2$	8	dodekaedr	0	15,7	$2{,}0\cdot10^{-5}$	138
$[Dy_2(dsp)_3(EtOH)]$	7/8	Zastřešená trigonální prizma/ čtvercová antiprizma	0	6,7	$1{,}6\cdot10^{-4}$	139

$[Dy_2(hfac)_4(4\text{-I-benzquin})_2]$	8	dodekaedr	0	15,70	$1{,}89\cdot10^{-6}$	140
$[Dy_2(tfac)_4(4\text{-I-benzquin})_2]$	8	dodekaedr	0	6,57	$7{,}2\cdot10^{-6}$	140
$[Dy_2(dbm)_4(4\text{-OH-quin-but})_2]$	8	dodekaedr	0	30,09	$1{,}95\cdot10^{-6}$	141
$[Dy_2(thenquin)_2(hfac)_6]$	8	Dvojitě zastřešené trigonální prizma	0	6,81	$2{,}56\cdot10^{-5}$	142
$[Dy_2(4\text{-MeO-benzquin})_2(hfac)_6]$	8	Dvojitě zastřešené trigonální prizma	0	0,72	$6{,}28\cdot10^{-5}$	142
$[Dy_2(quinbenzhyd)_2Cl_4(CH_3OH)_2]$	8	Dodekaedr	1	46	$2{,}26\cdot10^{-7}$	143
$[Dy_2(quinbenzhyd)_2((PhO)_2PO_2)_4]$	8	Tříštěnná bipyramida	1	36,8	$5{,}67\cdot10^{-8}$	143
$[Dy_2(valpyrhyd)_2(CH_3COO)_2]$	8	Dodekaedr	0	33,6	$2{,}9\cdot10^{-7}$	144
$[Dy_2(salphen)_2(2,6\text{-}MeOphen)_2(MeOH)_2]$	8	Čtvercové antiprizma	0	69	$1{,}37\cdot10^{-6}$	145
$[Dy_2(naphphen)_2(2,6\text{-}MeOphen)_2(MeOH)_2]$	8	Čtvercové antiprizma	0	51	$4{,}54\cdot10^{-6}$	145
$[Dy_2(sal\text{-}3\text{-}MeOphen)_2(2,6\text{-}MeOphen)_2(MeOH)_2]$	8	Čtvercové antiprizma	0	1	$1\cdot10^{-4}$	145
$[Dy_2(nb)_4(H_2valprophyd)_2]$	8	Dvojitě zastřešené trigonální prizma	0	277,7	$1{,}05\cdot10^{-11}$	146
$[Dy_2(valachyd)_2(Piv)_2(NO_3)_2]$	9	Zastřešené čtvercové antiprizma	0	40	$6{,}5\cdot10^{-5}$	147
$[Dy_2(2,6\text{-benzhydphen})_3](ClO_4)_3$	9	Trojitě zastřešené trigonální prizma	0,7	5	10^{-7}	148
$[Dy_2(Hnaphbenzhyd)_4(CO_3)]$	8	Dodekaedr	0	17,14	$2{,}04\cdot10^{-5}$	149
$[Dy_2(naphpichyd)_2(NO_3)_2(MeOH)_2$	8	dodekaedr	0	41,29	$1{,}91\cdot10^{-6}$	149
$[Dy_2(hfac)_4(NITPhO)_2]$	7	Zastřešený oktaedr	0	7,6	$3{,}0\cdot10^{-6}$	150
$[Dy_2(pc)_2(dvp)(H_2O]$	7/8	Zastřešené trigonální prizma/ Čtvercové antiprizma	2	28,5	$9{,}5\cdot10^{-7}$	151
$[Dy_2(dvp)_3(H_2O)]$	8	Čtvercové antiprizma	2	14,6	$6\cdot10^{-7}$	151
$[Dy_2(mq)_4(NO_3)_6$	9	Trojitě zastřešené trigonální prizma	0	40	$5{,}44\cdot10^{-6}$	152
$[Dy_2(mq)_4Cl_6]$	6	Oktaedr	0	102,4	$3{,}54\cdot10^{-5}$	152
$[Dy_2(H_2valetol)_2(piv)_4]$	9	Zastřešené čtvercové antiprizma	0	8,96/ 35,51	$8{,}81\cdot10^{-5}$/ $1{,}48\cdot10^{-6}$	153
$[Dy_2(salphen)_2(NO_3)_2(dmf)_4]$	8	Čtvercové antiprizma	0	17,4/ 16,2	$3\cdot10^{-6}$/ $4{,}4\cdot10^{-7}$	154
$[Dy_2(hfac)_2(btquin)_2]$	8	Dodekaedr	0	50,33	$1{,}05\cdot10^{-8}$	155
$[Dy_2(H_3valcarbhyd)_2(benz)_4]$	9	Zastřešené čvercové antiprizma	0	42,7	$1{,}31\cdot10^{-7}$	156
$[Dy_2(hfac)_4(4\text{-Cl-benzquin})_2]$	8	Dodekaedr	0	6,7	$5{,}3\cdot10^{-6}$	157
$[Dy_2(Hmq)_2(acac)_2(MeOH)_2]$	8	Hexagonální bipyramida	2	75,6	$2{,}1\cdot10^{-8}$	158
$[Dy_2(Hmq)_2(dbm)_2]$	7	Zastřešené trigonální prizma	1,9	18,6	$2{,}9\cdot10^{-6}$	158

$[Dy_2(Hmq)_2(hmac)_2]$	7	Zastřešené trigonální prizma	0	25,8	$6{,}1\cdot10^{-6}$	[158]
$[Dy_2(Hmq)_2(hfac)_2]$	8	Čtvercové antiprizma	0	25,7	$5{,}3\cdot10^{-7}$	[158]
$[Dy_2(dbm_2)(4\text{-MeO-benzquin})_2]$	8	Dodekaedr	0	34,5	$1{,}54\cdot10^{-6}$	[159]
$[Dy_2(dbm_2)(4\text{-EtO-benzquin})_2]$	8	Dodekaedr	0	67,6	$6{,}1\cdot10^{-7}$	[159]
$[Dy_2(valnaph)_2(NO_3)_2(EtOH)_2]$	8	Dodekaedr	0	66,7	$3{,}76\cdot10^{-6}$	[160]
$[Dy_2(valphenhyd)_2(dbm)_2(dmf)_2]$	8	Čtvercové antiprizma	0	24	$1{,}36\cdot10^{-6}$	[161]
$[Dy_2(valphenhyd)_2(dbm)_2(dma)_2]$	8	Čtvercové antiprizma	0	77	$2{,}74\cdot10^{-8}$	[161]
$[Dy_2(dbm)_4(qui)_2(MeOH)_2]$	8	Čtvercové antiprizma	3	109,5	$4{,}23\cdot10^{-9}$	[162]
$[Dy_2(3\text{-Me-valphen})_2(dbm)_2(dmf)_2]$	8	Dvojitě zastřešené trigonální prizma	0	169	$5{,}07\cdot10^{-13}$	[163]
$[Dy_2(pop)_2(acac)_4]$	8	Dodekaedr	0,8	27	$5{,}6\cdot10^{-7}$	[164]
$[Dy_2(Hnaphthsao)_2(acac)_4(H_2O)]$	8	Čtvercové antiprizma	0	98	$2{,}3\cdot10^{-8}$	[164]
$[Dy_2(Hhmb)_3(NCS)_3]$	9	Zastřešené čtvercové antiprizma	2	2,4	0,16	[165]
$[Dy_2(vph)_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$	8	Dodekaedr	0	69	$5{,}3\cdot10^{-7}$	[166]
$[Dy_2(vph)(Hvph)(NO_3)_2(H_2O)_4](NO_3)$	9	Zastřešené čtvercové antiprizma	0	1,3	10^{-5}	[166]
$[Dy_2(valdien)_2(NO_3)_2]$	8	Dodekaedr	0	76	$6{,}04\cdot10^{-7}$	
$[Dy_2(valdien)_2(CH_3COO)_2]$	8	Dodekaedr	0	34		[167]
$[Dy_2(valdien)_2(CH_2ClCOO)_2]$	8	Dodekaedr	0	50		[167]
$[Dy_2(valdien)_2(CHCl_2COO)_2]$	8	Dodekaedr	0	60		[167]
$[Dy_2(valdien)_2(acac)_2]$	8	Dodekaedr	0	15		[167]
$[Dy_2(valdien)_2(hfac)_2]$	8	Dodekaedr	0	110		[167]
$[Dy_2(Hhms)_2(NO_3)_4]$	9	Zastřešené čtvercové antiprizma	1,2	41,4	$4{,}15\cdot10^{-7}$	[168]
$[Dy_2(valchd)(H_2valchd)(H_2tea)(val)(H_2O)](ClO_4)_2$	9	Třikrát zastřešené trigonální prizma	0	1,4	$1{,}7\cdot10^{-7}$	[169]

Zkratky: Hdbm = dibenzoylmethan, H(4-F-benzquin) = 2-[[(4-fluorofenyl)imino]methyl]-8-hydroxychinolin, hfac = hexafluoracetylaceton, H(4-Me-benzquin) = 5-(4-methylbenzyliden)-8-hydroxychinolin, H(3,4-Me-benzquin) = 5-(3,4-dimethylbenzyliden)-8-hydroxychinolin, H_2salphen = salicylidene-o-aminophenol, Hquinfur = *N*-(methylen-8-hydroxychinolin)-2-furohydrazid, H_2dsp = disalicyliden-1,2-fenylendiamin, H(4-I-benzquin) = 2-[[(4-jodofenyl)imino]methyl]-8-hydroxychinolin, Htfac = 1,1,1-trifluoroacetylaceton, H_2(4-OH-quin-but) = 4-hydroxy-4-(8-hydroxychinolin-2-yl)-butan-2-on, Hthenquin = 5-(2-thiofenyliden)-8-hydroxychinolin, H(4-MeO-benzquin) = 2-[[(4-methoxyfenyl)imino]methyl]-8-hydroxychinolin, H_2quinbenzhyd = 8-hydroxychinolin-2-karboxaldehyd-(benzoyl)hydrazon, H_2valpyrhyd = N-(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)pyridine-N-oxidecarbohydrazide, H(2,6-MeOphen) = 2,6-dimethoxyfenol, H_2naphphen = 2-(((2-hydroxyfenyl)imino)methyl)naftalen-1-ol, H_2sal-6-MeOphen = 2-((2-hydroxybenzyliden)amino)-6-methoxyfenol, Hnp = m-nitrobenzoová kyselina, H_2valprophyd = 2-hydroxyimino-N'-[(2-hydroxy3-methoxyfenyl)methyliden]propanohydrazon, Hvalachyd = N-(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)acetohydrazide, Hpiv = kyselina pivalová, 2,6-Hbenzhydphen = 2,6-diformyl-4-methylfenol di(benzoylhydrazon), H_2naphbenzhyd = N'-((2-hydroxy-1-naftyl)methylen)benzohydrazid, H_2 naphpichyd = N'-((2-hydroxy-1-naftyl)methylen)pikolinohydrazid; HNITPhO = 2-(2-hydroxyphenyl)nitronyl nitroxide; H_2pc = ftalokyanin, H_2dvp = di(3-methoxysalicyliden)-1,2-fenylendiamin; Hmq = 8-hydroxy-2-methylchinolin; H_3valetol = 3-methoxy-5-methylbenzylazanediyl)diethanol; Hbtquin = 2-(2'-benzothiazol)-8-hydroxychinolin); H_4valcarbhyd = 1,5-bis(2-hydroxy-3-methoxybenzyliden)carbonohydrazid; H(4-Cl-benzquin) = 2-[(4-chloro-fenylimino)-methyl]-8-hydroxychinolin); Hhmac = hexamethylacetylaceton; H(4-EtO-benzquin) = 2-[[(4-ethoxyfenyl)imino]methyl]-8-hydroxychinolin); H_2valnaph = 2-{[(2-hydroxy-3-methoxybenzyl)imino]methyl}naftalen-1-ol; H_2valphenhyd = 2-hydroxy-N'-(2-hydroxy-3-

methoxybenzyliden)benzohydrazid); dma = dimethylacetamid; qui = 8-chinolinát; H_2(3-Me-valphen) = (2-[(E)-(3-methoxysalicyliden)amino]fenol); Hpop = 2-hydroxyimino-N-[1-(2-pyridyl)ethyliden]propanohydrazon; H_2naphthsao = 1-(1-hydroxy-naftalen-2-yl)-ethanon oxim; H_2hmb = (N'-(2-hydroxy-3-methoxybenzyliden)benzhydrazid); vph = o-vanillinpikolinoylhydrazon; H_2hms = 1-(2-hydroxy-3-methoxybenzyliden)semikarbazid; H_2valchd = N,N-bis(3-methoxysalicyliden)-1,2-cyklohexanediamin; Hval = vanilin, H_3tea = triethanolamin

3.3. Komplexy gadolinia vykazující magnetokalorický efekt

Jako kritérium pro rešerši komplexů gadolinia byly zvoleny komplexy se Schiffovými bázemi, u kterých byly studovány magnetické vlastnosti z hlediska magnetokalorického jevu. Tyto vlastnosti jsou častěji studovány u komplexů s organickými a anorganickými kyselinami, které mají nižší molekulovou hmotnost. Proto lze u nich očekávat vyšší hodnoty změny magnetické entropie, což se potvrzuje i zde, kde hodnoty u komplexů se Schiffovými bázemi dosahují maximálně 31 J $kg^{-1}K^{-1}$, zatímco komplexy kyselin s malou molekulovou hmotností dosahují až dvojnásobných hodnot. Komplexy se Schiffovými bázemi jsou často vícejaderné a můstkované přes fenolické kyslíky, což pravděpodobně způsobuje další snížení magnetické entropie plynoucí z magnetických výměn. Často se tako vyskytují různé heterobimetalické komplexy, nejčastěji je jako druhý kov kromě gadolinia nikl nebo zinek.

Tabulka 3: Vybrané komplexy gadolinia se Schiffovými bázemi jako magnetická chladiva

Sloučenina	**$-\Delta S_M$ (J kg^{-1} K^{-1})**	***T* (K)**	**Δ*B* (T)**	**Ref.**
$[Gd_{11}(ovpho)_4(CH_3O)_2(H_2O)_2(OH)_6(CH_3OH)_4(H_2O)_2(NO_3)_8](OH)$	30,1	2	5	[170]
$[Gd_4O(valipen)_2(benz)_6]$	22,88	3	7	[171]
$[Gd_8(OH)_4(CO_3)_2(valipen)_4(benz)_8]$	28,38	2	7	[171]
$[Gd_{12}Na_3(OH)_2(hmmp)_6(piv)_{12}(CO_3)_6(CH_3OH)_6]OH$	30,99	4	7	[172]
$[Gd_2$(3-Me-valphen)$_2(dbm)_2(dmf)_2]$	22,9	2	9	[163]
$[Gd_4Ni_4(N_3)_6(H_2O)_{13}(CO_3)_2$(valpn)$_2](N_3)_2$	17	7	3,5	[173]
$[Gd_2$(4-F-benzquin)$_2(hfac)_4)]$	17,05	8	3	[174]
$[Gd_2$(4-F-benzquin)$_2(tfac)_4)]$	20,69	8	2	[174]
$[Ni_2Gd$(valphme)$_6](NO_3)$	13,74	4	7	[175]
$[Ni_3Gd_4(OH)_6$(valdhp)$_6(CF_3SO_3)](CF_3SO_3)_5$	15,4	5	7	[176]
$[Zn_4Gd_7$(valphen)$_8(O_2)_2(OH)_4(Cl)_4(H_2O)_4]Cl$	21,46	3	7	[177]
$[Ni_6Gd_8(OH)_{10}$(naphaib)$_6$(aib)$_4$(naphth)$_4(NO_3)_4(MeO)_2]$	14,2	2,7	7	[178]
$[Gd_2$(naphen)$_2(MeO)_2$(MeOH)]n	21,8	3	7	[179]
$[Gd_4$(naphen)$_4(N_3)_3$(MeO)(MeOH)]N	23	3	7	[179]
$[Gd_2$(phennaph)$_3$(MeOH)]	16	3	7	[179]
$[Gd_2$(4-Me-benzquin)$_2(hfac)_4]$	17,7	2	7	[180]
$[Gd_2$(3,4-Me-benzquin)$_2(hfac)_4]$	14,8	3	7	[180]
$[Gd_2$(4-Et-benzquin)$_2(hfac)_4]$	19,9	2	7	[181]
$[NiGd$(Hvalphme)$(NO_3)_3]$	5,7	7	7	[182]

$[Zn_2Gd(Hvalphme)_4(NO_3)](NO_3)$	3,5	15	7	[182]
$[Gd_4(acac)_4(4\text{-F-benzquin})_6(OH)_2]$	20,8	3	8	[183]
$[Gd_2(hfac)_4(4\text{-Cl-benzquin})_2]$	16,83	2	8	[157]
$[Gd_2(4\text{-Me-benzquin})_2(tfac)_4]$	19,72	2	7	[184]
$[Gd_2(4\text{-Et-benzquin})_2(tfac)_4]$	19,37	2	7	[184]
$[Gd_4(acac)_4(benzquin)_6(OH)_2]$	25,08	2	7	[185]
$[Gd_2(dbm)_4(thiquin)_6(OH)_2]$	17,77	2	7	[186]
$[Gd_2(dbm)_4(thiquin)_6(OH)_2]$	22,11	2	7	[186]
$[Gd_4(dbm)_4(pyrquin)_6(OH)_2]$	16,35	3	7	[187]

H_2Ovpho = N,N'-bis(o-vanilliden)pyridin-2,6-dikarbohydrazid N-oxid, H_2valipen = N,N'-bis(-o-vaniliden)isopropylendiami, benz = benzoát, H_2hhmp = 2-[(2-hydroxyethylimino)methyl] 6-methoxyphenol}, piv = pivalát, $H_2$4-F benzquin = 2-[[(4-fluorofenyl)imino]methyl]-8-hydroxychinolin, Hhfac = hexafluoroacetylaceton, Htfac = 1,1,1-trifluoroacetylaceton, Hvalphme = fenol-2-methoxy-6-[(E)-(fenylimino)methyl]), Hvaldhp = 4-(2-hydroxy-3-methoxy-benzylideneamino)-2,3-dimethyl-1-phenyl-1,2-dihydropyrazol-5-one, H_2valphen = [(2-hydroxyfenyl)imino]methyl-6-methoxyfenol, H_2naphaib = kyselina 2-(((2-hydroxynaftalen-1-yl)methylen)amino)-2-methylpropanová, Haib = kyselina 2-aminoisobutanová, Hnaphth = 2-hydroxynaftalenkarbaldehyd H_2naphen = 1,1'-((1E,1'E)-(ethan-1,2-diylbis(azanylyliden))bis(methanylyliden))bis(naftalen-2-ol), H_2phennaph = 1,1'-((1E,1'E)-(1,2-fenylenbis(azanylyliden))bis(methanylyliden))bis (naftalen-2-ol), H(4-Me-benzquin) = 2-[4-methylanilin-imino]methyl]-8-hydroxychinolin, H(3,4-Me-benzquin), 2-[(3,4dimethylanilin)-imino]methyl]-8-hydroxychinolin), H(4-Et-benzquin) = 2-[(4-ethylfenyl)imino]methyl-8-hydroxyquinolin), H_2valphme = (2-methoxy-6-[(E)-2'-hydroxymethylfenyliminomethyl]-fenol, Hacac = acetylaceton, H(4-Cl-benzquin) = 2-[(4-chloro-fenylimino)-methyl]-8-hydroxychinolin, Hbenzquin = 5-(benzyliden)amino-8-hydroxychinolin, Hthiquin = 5-[(3-Methyl-2-thiofenformaldehyd)-amino]-8-hydroxychinolin, pyrquin = 5-(4-pyridinecarboxaldehyd)amino-8-hydroxylchinolin

4. Praktická část

4.1. Syntézy

Tabulka 4: Použité chemikálie

Chemikálie	Čistota	Výrobce
5-chlorosalicylaldehyd	98%	Sigma-Aldrich
5-bromosaliylaldehyd	99%	ACROS
5-jodosalicylaldehyd	97%	Sigma-Aldrich
salicylaldehyd	98%	Sigma-Aldrich
triethylamin	čistý	Lach-Ner
diethylentriamin	99%	Sigma-Aldrich
2,2′-Ethylendioxy-bis-ethylamin	98%	Sigma-Aldrich
chlorid dysprositý hexahydrát	99,9%	Sigma-Aldrich
octan dysprositý hydrát	99,9%	Sigma-Aldrich
oxid gadolinitý	99,9%	Sigma-Aldrich
kyselina chloristá	70%	Lachema
methanol	p.a.	Penta

Ligand *H_2(5-Cl-saldet)* byl připraven smícháním 5-chlorosalicylaldehydu (0,6 mmol) a diethylentriaminu (0,3 mmol) v 10 ml methanolu. Po deseti minutách zahřívání pod refluxem vnikl žlutý roztok ligandu, který byl použit k dalším syntézám.

Pro přípravu komplexu *[Dy(5-Cl saldet)(H_2O)Cl]$_2$* (**1**) byl k roztoku ligandu přidán *$DyCl_3$* (0,3 mmol) a poté trimethylamin (0,55 mmol). Výsledný žlutý roztok byl nechán 30 minut na refluxu a poté byl nechán krystalizovat v pootevřené nádobě vedle misky s *NaOH* pro zachycení vzdušného *CO_2*. Po čtrnácti dnech začaly vznikat žluté krystalky produktu.

Komplex *[CsDy(5-Cl saldet)Cl_2]* (**2**) byl připraven z roztoku ligandu přidáním *$DyCl_3$* (0,3 mmol), *Et_3N* (0,55 mmol) a *CsCl* (0,45 mmol). Okamžitě po přidání *CsCl* se začal srážet žlutý prášek, směs byla nechána třicet minut na refluxu a poté byl prášek odsát a rekrystalizován z 5 ml methanolu, kam byl po kapkách přidáván dimethylformamid, dokud se všechen prášek nerozpustil. Poté byl nechán krystalizovat pomocí difuze diethyletheru. Po třech týdnech vznikly žluté jehličkovité krystaly.

Komplex *[Dy_2(5-Cl saldet)$_2$(CH_3COO)$_2$]* (**3**) byl připraven přidáním *$Dy(CH_3COO)_3$* k roztoku ligandu. Výsledná směs byla nechána volně stát, po týdnu vznikly žluté krychlovité krystalky.

Komplexy *[Dy_2(5-Br saldet)$_2$(CH_3COO)$_2$]* (**4**) a *[Dy_2(5-I saldet)$_2$(CH_3COO)$_2$]* (**5**) byly připraveny analogicky k přechozímu komplexu s použitím 5-bromosalicylaldehydu a 5-jodosalicylaldehydu při přípravě ligandu.)

Komplex *[Gd_3(saldet)$_3$(CO_3)(MeOH)$_3$]ClO_4* (**6**) byl připraven z ligandu saldet, který byl připraven reakcí salicylaldehydu (0,6 mmol) a diethylentriaminu (0,3 mmol) v 10 ml methanolu, nechán 30 minut na refluxu a poté byl do směsi přidán *$Gd(ClO_4)_3$* (0,3 mmol) a dva ekvivalenty triethylaminu (0,6 mmol). Po 14 dnech volné krystalizace začaly vznikat krychlovité krystalky.

Komplex $[Dy(L^6)(H_2O)_2]NO_3$, (L^6 = 4-chloro-2-[12-(5-chloro-2-hydroxyfenyl)-5,8-dioxa-2,11-diazadodeka-1,11-dien-1-yl]fenol) (**7**) byl připraven z ligandu, který vznikl reakcí 5-chlorosalicylaldehydu (0,6 mmol) a 2,2′-Ethylendioxy-bis-ethylaminu (0,3 mmol) v 10 ml methanolu, a po 30 minutách zahřívání pod refluxem byl k této směsi přidán $Dy(NO_3)_3$ (0,3 mmol)a triethylaminu (0,6 mmol). Směs byla nechána hodinu zahřívat pod refluxem a asi po týdnu vznikly žluté krystalky.

4.2. Elementární analýzy

Pro všechny komplexy byla provedena CHNS analýza na přístroji Thermo Scientific Flash 2000 a bylo provedeno porovnání naměřených hodnot s hodnotami vyplývajícími ze strukturních analýz.

Tabulka 5: Elementární analýzy připravených komplexů

Komplex	1(·H_2O)	2(·1,5 MeOH)	3(·H_2O)	4	5	6	7(MeOH)
C (exp)	36,41%	29,55%	38,88%	34,68%	30,87%	41,36%	35,90%
H (exp)	2,84%	2,92%	3,59%	2,42%	1,43%	4,20%	3,62%
N (exp)	6,81%	5,30%	6,80%	5,53%	4,83%	7,62%	5,98%
C/N (exp)	5,35	5,57	5,98	6,27	6,39	5,43	6,00
C (calc)	36,38%	29,92%	38,97%	34,88%	30,69%	41,15%	35,23%
H (calc)	3,22%	2,61%	3,38%	2,93%	2,58%	4,20%	3,94%
N (calc)	7,07%	5,44%	6,92%	6,10%	5,37%	7,39%	5,87%
C/N (calc)	5,14	5,50	5,72	5,72	5,72	5,57	6,00

Vzhledem k velkým odchylkám od očekávaného složení nebyly vzorky **4** a **5** použity pro další analýzy, i přesto, že se podařilo vyřešit jejich krystalovou strukturu.

4.3. Infračervená spektra

Infračervená spektra připravených látek **1**, **2** a **3** byla změřena pomocí FT-IR spektrometru ThermoNicolet Nexus 670 technikou ATR v mid-IR oblasti od 4000 do 400 cm^{-1}. Ve zjištěných spektrech byly přiřazeny vibrace, které připadají funkčním skupinám, které připravené látky obsahují.[188, 189]

Tabulka 6: Vlnočty u vibrací funkčních skupin v připravených komplexech

Funkční skupina	**v (cm^{-1})**				
	1	**2**	**3**	**6**	**7**
>N-H str	3403 (m)	3481 (w)	3368 (w)	3352 (w)	x
>N-H def	1537 (m)	1533 (m)	1533 (m)	1547(m)	x
-CH2-NH-CH2- str (asym)	1178 (m)	1176 (m)	1176 (m)	1196 (m)	x
-CH2-NH-CH2- str (sym)	1135 (w)	1129 (w)	1132 (w)	1150 (w)	x
>C=N- str	1624 (s)	1627 (s)	1624 (s)	1622 (s)	1627 (s)
-C-O str	1305 (s)	1308 (s)	1273 (s)	1307 (s)	1292 (s)
>C-H alif str (asym)	2924 (m)	2916 (m)	2900 (m)	2908 (m)	2934 (m)
>C-H alif str (sym)	2877 (m)	2871 (m)	2857 (m)	2869 (m)	2881 (m)
>C-H alif def	1467 (s)	1464 (s)	1464 (s)	1469 (s)	1460 (s)
-C-C- def	737 (w)	740 (w)	744 (m)	737 (w)	737 (w)
C-H ar str	3046 (w)	3026 (w)	3048 (w)	3054 (w)	3055 (w)
C-H ar def	934 (m)	918 (m)	932 (m)	930 (m)	926 (m)
C-H ar def	1209 (w)	1217 (w)	x[1]	x[1]	1244 (m)
C-H ar def	1041 (w)	1041 (w)	1041 (w)	1034 (w)	1024 (m)
C-C ar str	x[2]	1590 (m)	x[2]	1594 (m)	x[2]
C-C ar def	646 (m)	647 (m)	647 (m)	620 (m)	649 (m)
C-Cl ar	1082 (w)	1087 (w)	1087 (w)	x	1073 (m)
C-H (CH_3) str	x	x	3016 (w)	3013 (w)	x
C-O-C str	x	x	x	x	1053 (m)
CH_2-O-CH_2 str	x	x	x	x	1108 (m)
O-H (H_2O)	3253 (s)	x	x	x	x[3]
O-H (MeOH)	x	x	x	3249 (m)	x[3]
CO_3	x	x	x	1442 (s)	x
CO_3	x	x	x	1082 (s)	x
ClO_4	x	x	x	930 (m)	x
ClO_4	x	x	x	620 (m)	x
NO_3	x	x	x	x	822 (m)
NO_3	x	x	x	x	704 (m)
C=O-Dy (CH_3COO)	x	x	1550 (m)	x	x
C-O-Dy (CH_3COO)	x	x	1445 (m)	x	x

[1] Vibrace je pravděpodobně překrytá vibrací C-O fenolických skupin

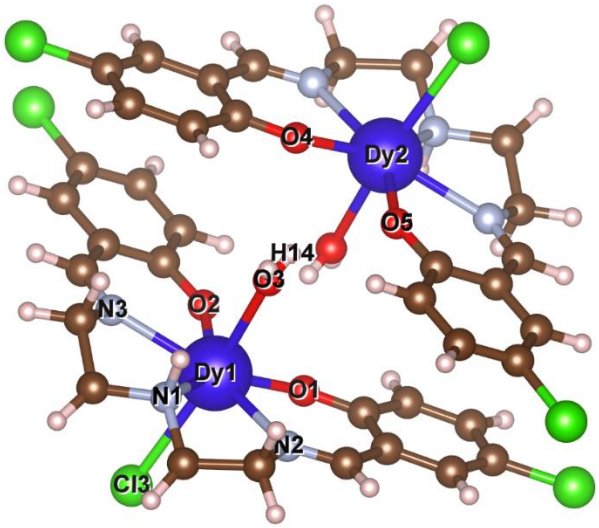
[2] Vibrace je pravděpodobně zakrytá silnou vibrací -C=N- skupiny

[3] Vibrace v této oblasti jsou překryté a nelze určit maximum absorpčního pásu

4.4. Strukturní analýzy

Strukturní analýzy byly provedeny pomocí přístroje D8 QUEST (Bruker) s PHOTON 100 CMOS detektorem.

U komplexu **1** je ligand 5-Cl-saldet na centrální atom vázán pěti donorovými atomy, tři z nich jsou dusíky, dva deprotonizované kyslíky. Donorové atomy jsou v jedné rovině okolo atomu dysprosia a i ligand jako celek je téměř planární. V axiálních polohách je chloridový anion a molekula vody. Komplex vytváří spolu s další molekulou supramolekulární dimer, kdy vodíkový atom z vody je vázaný slabými interakcemi se dvěma atomy kyslíku z fenolické skupiny druhé molekuly. K těmto dvěma atomům kyslíku není vázaný symetricky, vazebné délky a úhly naznačují, že k jednomu z nich je vázán silněji, vzdálenost mezi vodíkem a kyslíkem je menší, a menší je i úhel mezi těmito třemi atomy. Druhý vodík z téže molekuly vody je pak vodíkovou vazbou navázaný k chloridovému iontu z jiného supramolekulového dimeru.



*Obrázek 22: Struktura supramolekulárního dimeru **1***

*Tabulka 7 Vazebné délky a úhly v komplexu **1***

Vazba	l (Å)	Úhel	α (°)
Dy1 – O1	2,020(4)	O1 – Dy1 – Cl3	97,9(1)
Dy1 – O2	2,308(4)	O2 – Dy1 – Cl3	93,5(1)
Dy1 – O3	2,466(4)	N1 – Dy1 – Cl3	90,4(1)
Dy1 – N1	2,587(6)	N2 – Dy1 – Cl3	97,4(1)
Dy1 – N2	2,525(4)	N3 – Dy1 – Cl3	87,4(1)
Dy1 – N3	2,276(5)	O3 – Dy1 – Cl3	164,6(1)
Dy1 – Cl3	2,803(2)	N1 – Dy1 – N2	59,8(2)
Dy1 – Dy2	5,233(1)	N1 – Dy1 – N3	72,3(2)

O3 – O4	2,956(6)	O2 – Dy1 – N3	73,9(2)
O3 – O5	2,638(5)	O1 – Dy1 – O2	73,3(2)
		O1 – Dy1 – N2	80,0(2)
		N1 – Dy1 – O3	74,4(1)
		N2 – Dy1 - O3	77,4(1)
		N3 – Dy1 – O3	85,6(2)
		O2 – Dy1 – O3	97,7(1)
		O1 – Dy1 – O3	95,5(1)
		O3 – H14 – O5	141,(8)
		O3 – H14 – O4	145,(8)
		Dy1 – O3 – Dy2	107,9(1)

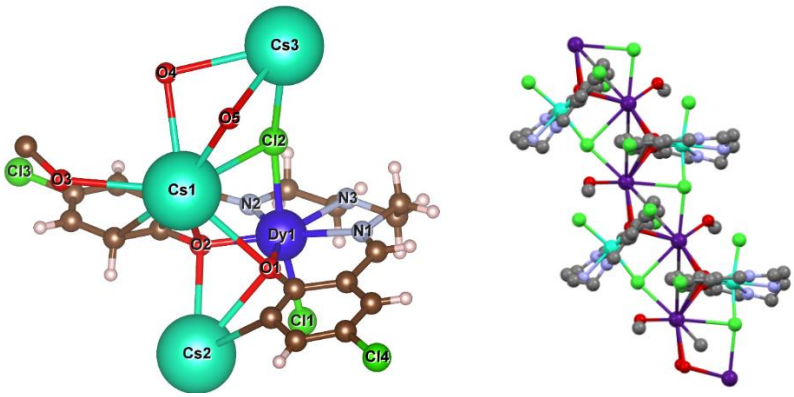
Tvar koordinačního polyedru byl určen pomocí programu SHAPE.[190] Podle odchylek od ideálních tvarů bylo určeno, že nejblíže má tento komplex k pentagonální bipyramidě.

*Tabulka 8: Odchylky od ideálních tvarů pro chromofor komplexu **1***

Tvar	Hexagonální pyramida	Pentagonální bipyramida	Zastřešený oktaedr	Zastřešené trigonální prizma	Johnsonova pentagonální bipyramida	Johnsonova trojboká pyramida
Symetrie	C_{6v}	D_{5h}	C_{3v}	C_{2v}	D_{5h}	C_{3v}
Odchylka	24,816	1,420	8,120	6,453	6,876	22,744

Symetrie D_{5h} je v tomto případě je lehce narušená tím, že ligandy v axiálních polohách mezi sebou nemají úhel 180°, ale jsou vychýlené.

Komplex **2** je co se týče okolí atomu dysprosia a koordinace Schiffovy báze podobný komplexu **1**, rozdíl je v tom, že koordinovaná molekula vody byla nahrazena chloridovým aniontem a komplex tvoří polymerní řetězec, jehož páteř je tvořena řetězcem atomů cesia, můstkovaných přes chlorido-ligandy a přes fenolické kyslíky na ligandu. Atomy dysprosia jsou od sebe cesiovým řetězcem izolované a jednotlivé řetězce jsou spojeny vodíkovými vazbami, které tvoří atomy chloru s vodíky na aminových skupinách ligandu.



Obrázek 23: Struktura komplexu [CsDy(5-Cl-saldet)Cl_2]

*Tabulka 9: vybrané vazebné délky a úhly pro komplex **2***

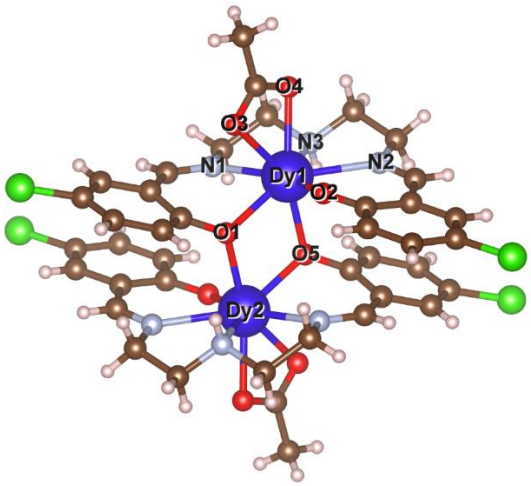
Vazba	l (Å)	Úhel	α (°)
Dy1 – Cl1	2,643	Cl1 – Dy1 – O1	91,9
Dy1 – Cl2	2,667	Cl1 – Dy1 – O2	96,4
Dy1 – O1	2,220	Cl1 – Dy1 – N1	91,8
Dy1 – O2	2,226	Cl1 – Dy1 – N2	90,7
Dy1 – N1	2,490	Cl1 – Dy1 – N3	87,9
Dy1 – N2	2,510	Cl1 – Dy1 – Cl2	168,6
Dy1 – N3	2,504	N1 – Dy1 – N3	67,7
Cs1 – O1	3,319	N2 – Dy1 – N3	66,9
Cs1 – O2	3,237	O1 – Dy1 – N1	73,8
Cs2 – O1	3,231	O1 – Dy1 – O2	78,1
Cs2 – O2	3,123	O2 – Dy1 – N2	73,6
Cs1 – Cl2	3,549	Cs1 – O1 – Dy1	94,4
Cs3 – Cl2	3,356	Cs1 – O2 – Dy1	96,6
		Cs1 – Cl2 – Dy1	82,0
		Dy1 – Cl2 – Cs3	155,4

*Tabulka 10: Odchylky od ideálních tvarů koordinačních polyedrů pro komplex **2***

Tvar	Hexagonální pyramida	Pentagonální bipyramida	Zastřešený oktaedr	Zastřešené trigonální prizma	Johnsonova pentagonální bipyramida	Johnsonova trojboká pyramida
Symetrie	C_{6v}	D_{5h}	C_{3v}	C_{2v}	D_{5h}	C_{3v}
Odchylka	26,592	0,469	7,447	5,895	5,823	24,408

Podle nejmenší odchylky je vidět, že komplex má relativně blízko k ideální pentagonální bipyramidě, stejně jako předchozí komplex má látka **2** odchýlené ligandy v axiálních polohách, které by měly svírat úhel 180°, ale mají jen 168,6°.

Komplexy **3**, **4** a **5** jsou izostrukturní, liší se pouze substituentem na aromatickém jádru a uspořádáním v krystalu, struktura jejich molekul je ale stejná. Jedná se o dvoujaderný komplex, kde na každém atomu dysprosia je koordinovaný jeden ligand 5-X saldet, který se váže pěti atomy, jeden bidentátně koordinovaný octanový anion, a navíc jsou oba atomy můstkované přes fenolické kyslíky Schiffovy báze, dohromady tedy mají koordinační číslo 8.



Obrázek 24: Struktura komplexu $[Dy_2(5\text{-Cl-saldet})_2(CH_3COO)_2]$.

*Tabulka 11: Vazebné délky a úhly v komplexu **3***

Vazba	l (Å)	Úhel	α (°)
Dy1 – O1	2,332	O1 – Dy1 – O2	86,0
Dy1 – O2	2,193	O1 – Dy1 – N1	70,9
Dy1 – O3	2,489	O2 – Dy1 – N2	73,2
Dy1 – O4	2,412	N2 – Dy1 – N3	66,6
Dy1 – O5	2,352	N1 – Dy1 – N2	67,2
Dy1 – N1	2,528	O1 – Dy1 – O5	70,8
Dy1 – N2	2,525	O2 – Dy1 – O5	94,3
Dy1 – N3	2,550	N1 – Dy1 – O5	91,1
		N2 – Dy1 – O5	82,9
		N3 – Dy1 – O5	84,4
		O3 – Dy1 – O4	53,2
		O1 – Dy1 – O3	78,2
		O2 – Dy1 – O3	81,5
		O2 – Dy1 – O4	97,5
		N3 – Dy1 – O4	73,8
		Dy1 – O1 – Dy2	109,2
		Dy1 – O5 – Dy2	109,2

Protože komplexy **4** a **5** jsou izostrukturní s komplexem **3**, číslování atomů je u nich stejné.

*Tabulka 12: Vazebné délky a úhly v komplexu **4***

Vazba	l (Å)	Úhel	α (°)
Dy1 – O1	2,338	O1 – Dy1 – O2	86,2
Dy1 – O2	2,197	O1 – Dy1 – N3	70,9
Dy1 – O3	2,474	O2 – Dy1 – N2	73,5
Dy1 – O4	2,416	N1 – Dy1 – N3	67,1
Dy1 – O5	2,344	N2 – Dy1 – N3	66,5
Dy1 – N1	2,552	O1 – Dy1 – O5	70,4
Dy1 – N2	2,519	O2 – Dy1 – O5	94,3
Dy1 – N3	2,518	N1 – Dy1 – O5	91,4
		N2 – Dy1 – O5	82,2

N3 – Dy1 – O5	85,2
O2 – Dy1 – O3	80,6
O1 – Dy1 – O3	78,1
O3 – Dy1 – O4	53,2
O2 – Dy1 – O4	96,5
N3 – Dy1 – O4	74,1
Dy1 – O1 – Dy2	109,6
Dy1 – O5 – Dy2	109,6

*Tabulka 13: Vazebné délky a úhly v komplexu **5***

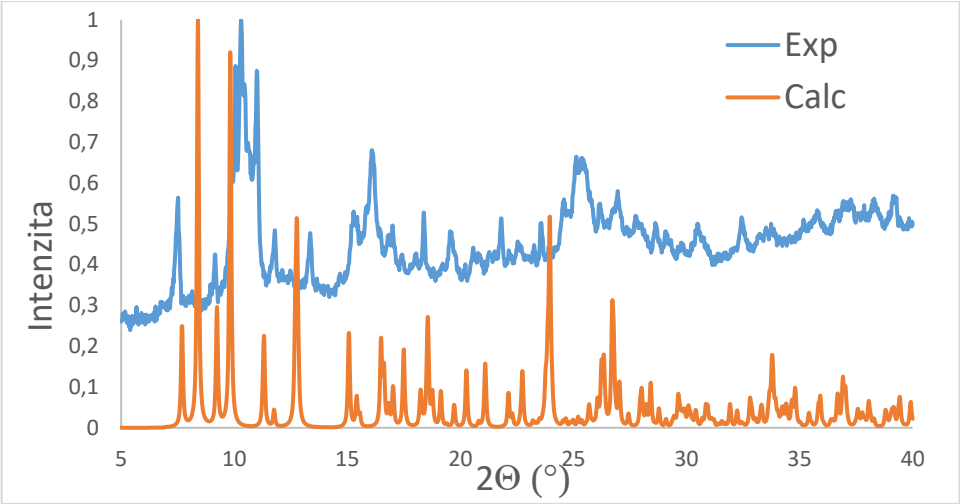
Vazba	**l (Å)**	**Úhel**	**α (°)**
Dy1 – O1	2,340	O1 – Dy1 – O2	86,6
Dy1 – O2	2,193	O1 – Dy1 – N1	70,6
Dy1 – O3	2,485	O2 – Dy1 – N2	73,1
Dy1 – O4	2,400	N2 – Dy1 – N3	66,3
Dy1 – O5	2,353	N1 – Dy1 – N3	66,8
Dy1 – N1	2,556	O1 – Dy1 – O5	71,0
Dy1 – N2	2,550	O2 – Dy1 – O5	94,4
Dy1 – N3	2,544	N1 – Dy1 – O5	90,2
		N2 – Dy1 – O5	83,1
		N3 – Dy1 – O5	84,7
		O2 – Dy1 – O3	83,7
		O1 – Dy1 – O3	78,5
		O3 – Dy1 – O4	53,4
		O2 – Dy1 – O4	94,5
		N3 – Dy1 – O4	74,4
		Dy1 – O1 – Dy2	109,0
		Dy1 – O5 – Dy2	109,0

Tabulka 14: Odchylky od ideálních tvarů koordinačních polyedrů podle programu SHAPE

Tvar	Hexagonální bipyramida	Krychle	Čtvercové antiprizma	Dvojitě zastřešené trigonální prizma	Dodekaedr
Symetrie	C_{6h}	O_h	D_{4d}	C_{2v}	D_{2d}
3	15,750	13,084	3,084	3,100	1,773
4	15,591	13,017	3,856	3,208	1,797
5	15,822	13,233	4,263	4,263	1,779

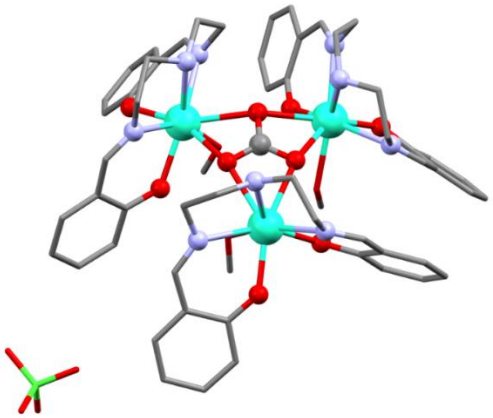
Program SHAPE určil jako tvar koordinačních polyedrů ve všech třech případech trigonální dodekaedr.

U komplexu **4** byla provedena prášková difrakce kvůli špatně vycházející elementární analýze, ze které bylo zjištěno, že produkt není čistý a pravděpodobně jde o směs.

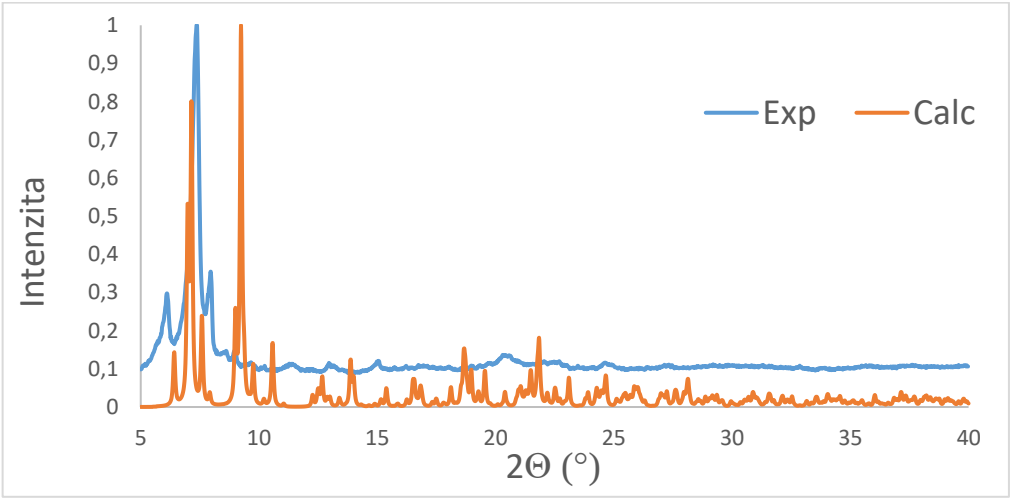


*Obrázek 25: Práškový difrakční záznam komplexu **4***

Komplex **6** je analogický ke komplexu *[Dy$_3$(saldet)$_3$(CO$_3$)(MeOH)$_3$]ClO$_4$*, který byl připraven v bakalářské práci[191]. Komplex **6** pak byl pomocí rentgenové práškové difrakce potvrzen jako izostrukturní.

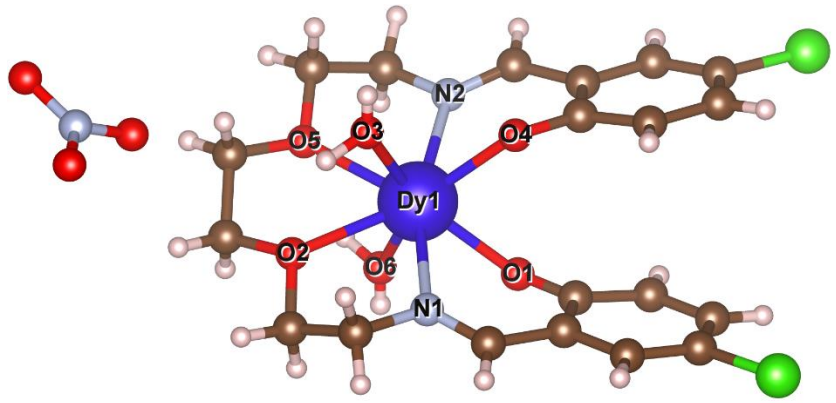


Obrázek 26: Struktura komplexu [Dy$_3$(saldet)$_3$(CO$_3$)(MeOH)$_3$]ClO$_4$



*Obrázek 27: Práškový difrakční záznam komplexu **6***

Komplex **7** je monomerní, ion dysprosia je obalen hexadentátním ligandem, a ve dvou zbývajících polohách jsou molekuly vody, mimo koordinační sféru je pak dusičnanový anion a ve struktuře byla ještě nalezena molekula methanolu.



*Obrázek 28: Struktura komplexu **7***

*Tabulka 15: Vazebné délky a úhly v komplexu **7***

Vazba	l (Å)	Úhel	α (°)
Dy1 – O1	2,251	O1 – Dy1 – N1	72,41
Dy1 – O2	2,488	O1 – Dy1 – O4	79,18
Dy1 – O3	2,359	O1 – Dy1 – O6	73,25
Dy1 – O4	2,251	N1 – Dy1 – O2	65,86
Dy1 – O5	2,488	N1 – Dy1 – O3	85,20
Dy1 – O6	2,359	O2 – Dy1 – O5	64,45
Dy1 – N1	2,490	O2 – Dy1 – O3	68,64
Dy1 – N2	2,490	N2 – Dy1 – O5	65,86
		N2 – Dy1 – O3	100,14
		N2 – Dy1 – O4	72,41
		O3 – Dy1 – O6	141,62

Podle programu SHAPE je tvar koordinačního polyedru u tohoto komplexu na rozhraní mezi čtvercovým antiprizmatem a trigonálním dodekaedrem, o trochu blíže má k dodekaedru.

Tabulka 16: Odchylky od ideálních tvarů koordinačních oplyedrů podle programu SHAPE

Tvar	Hexagonální bipyramida	Krychle	Čtvercové antiprizma	Dvojitě zastřešené trigonální prizma	Dodekaedr
Symetrie	C_{6h}	O_h	D_{4d}	C_{2v}	D_{2d}
7	12,199	10,415	2,589	3,064	2,313

Tabulka 17: Základní krystalografické parametry připravených sloučenin

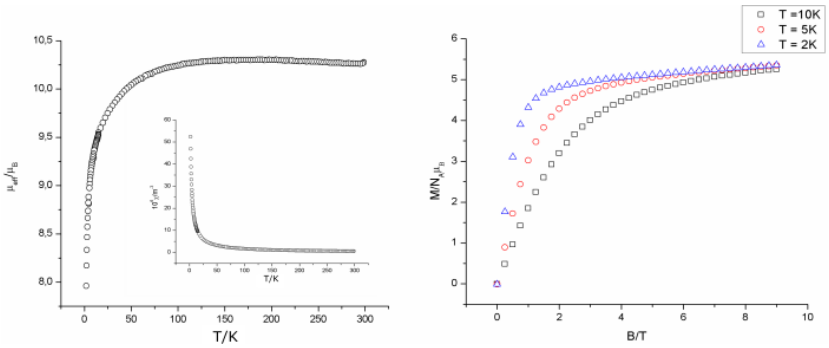
	1	2	3	4	5	7
P. grupa	P 2_1/c	P 2_1/c	P 2_1/n	P 2_1/c	P -1	C 222_1
a (Å)	12,946	10,4286	11,522	11,884	10,822	12,480
b (Å)	13,047	8,9161	10,727	10,741	11,190	18,779
c (Å)	14,199	27,4071	21,694	21,777	12,485	11,965
α (°)	90	90	90	90	98,236	90
β (°)	116,430	90	105,131	104,862	105,073	90
γ (°)	90	90	90	90	102,331	90
V (Å^3)	2147,63	2548,38	2588,35	2686,76	1394,19	2804,08
R (%)	3,54	5,75	2,71	3,66	3,58	
Z	4	4	4	4	2	

4.5. Magnetická měření

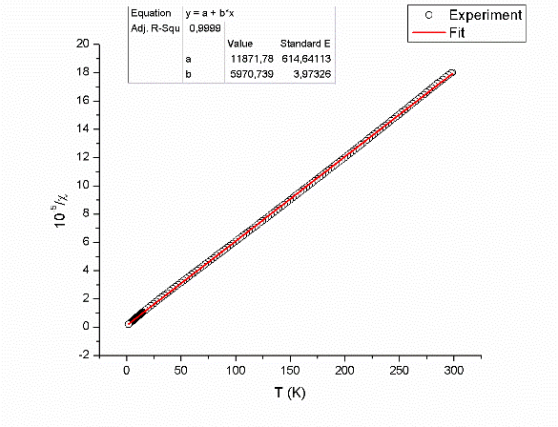
V rámci statických magnetochemických metod byla provedena experimentální měření závislosti magnetického momentu a susceptibility ve stálém poli 1 T na teplotě v rozsahu 1,9 až 300 K a měření magnetizace v závislosti na poli od 0 do 9 T pro teploty 2, 5 a 10 K. Měření ve stálém poli byla provedena na přístroji Quantum Design PPMS Dynacool a dynamická měření na přístroji Quantum Design SQUID magnetometer model XL-7

Pro komplex **1** je závislosti magnetického momentu na teplotě je vidět, že limita při vysoké teplotě se nachází okolo 10,28 μ_B, přičemž teoretická hodnota pro samostatný ion Dy^{3+} je 10,62 μ_B, což je relativně blízká hodnota. Pokles magnetického momentu na nízké teplotě je způsobem depopulací vyšších hladin základního termu a štěpením v nulovém poli, a zčásti i možnou antiferomagnetickou výměnou.

Pro magnetickou susceptibilitu byla provedena analýza podle Curie-Weissova vztahu, Z jejíchž výsledků byla Curieova konstanta stanovena na $1{,}67 \cdot 10^{-4}$ $cm^3K\ mol^{-1}$ a Weissova konstanta na -1,988 K, což odpovídá slabé antiferomagnetické výměně.



Obrázek 29: Grafy závislostí magnetického momentu a magnetické susceptibility na teplotě a magnetizace na poli



Obrázek 30: Analýza dat podle Curie-Weissova vztahu

Z měření dynamické susceptibility nebyl zjištěn signál imaginární složky v nulovém poli, měření proto bylo provedeno ve statickém poli o velikosti 0,1 T, kdy byla zjištěna imaginární složka, ale nejsou na ní viditelná maxima v rozsahu měření. Proto z ní nelze určit velikost anizotropní energetické bariéry pomocí běžně používané metody, namísto ní se používá aproximace z Debyeova modelu.[192].

$$\ln\left(\frac{\chi''}{\chi'}\right) = \ln(\omega\tau_0) + \frac{U_{eff}}{kT} \qquad (55)$$

Tato aproximace počítá se zanedbatelným příspěvkem adiabatické složky susceptibility, lze ji proto získat z linearizace hodnot při vyšších teplotách na vysokých frekvencích, kde lze použít zobecnění relaxace magnetizace pouze na jeden děj – Ramanův nebo Orbachův. Výše uvedená rovnice platí pro Orbachův děj, Ramanův děj je popsán jiným vztahem:[193]

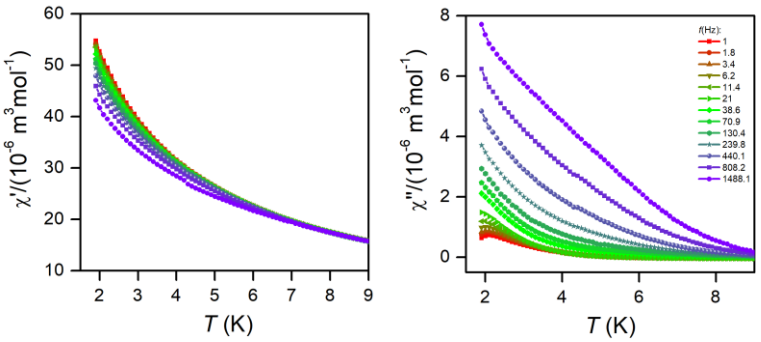
$$\ln\left(\frac{\chi''}{\chi'}\right) = \ln(\omega C) - n\,ln(T) \qquad (56)$$

Z lineání analýzy dat byly zjištěny parametry pro tyto dva děje pro tři nejvyšší frekvence na nejvyšších měřených teplotách.

Tabulka 18: Získaná data pro parametry Orbachova a Ramanova relaxačního děje pro tři nejvyšší frekvence

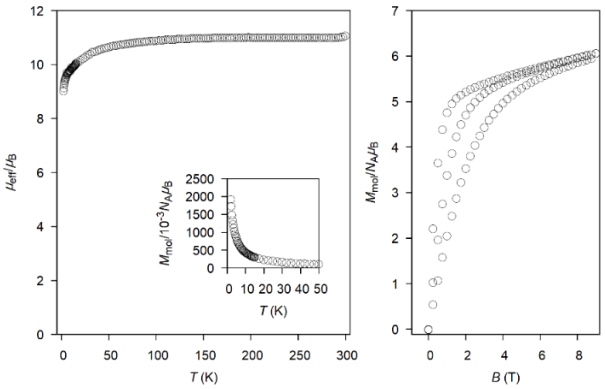
Frekvence (Hz)	1488	808	440
U_{eff} (K)	118	112	100
τ_0 (s)	$1{,}43\cdot10^{-11}$	$3{,}38\cdot10^{-11}$	$1{,}2\cdot10^{-10}$
n	13,1	11,8	11,0
C (K^{-n} s^{-1})	$3{,}9\cdot10^{6}$	$2{,}6\cdot10^{5}$	$4{,}1\cdot10^{4}$

Pokles velikosti energetické bariéry s klesající frekvencí je způsoben nárůstem adiabatické složky susceptibility, data získaná touto metodou jsou bohužel vzhledem k použitým aproximacím a zanedbáváním jiných relaxačních mechanismů pouze přibližná a nejde je určit přesněji. U Ramanova děje by parametr *n* měl být rovný 9, případně v rozsahu 4–9 pro různé typy Ramanova děje.[19] Čísla 13–11, které jsou zjištěna v tomto případě nedávají fyzikální smysl, relaxace tedy neprobíhá přes Ramanův proces.



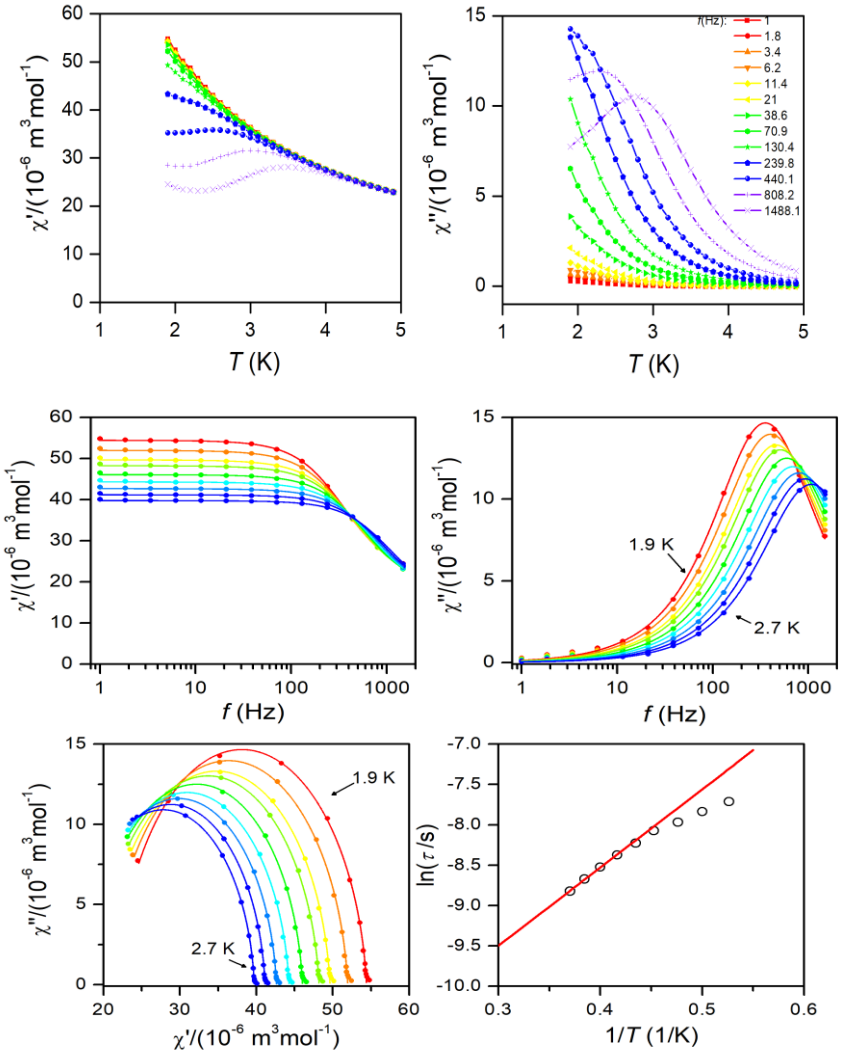
*Obrázek 31: Naměřené hodnoty reálné a imaginární susceptibility pro komplex **1***

U komplexu **2** magnetický moment v limitě naměřen v hodnotě 11,02 μ_B, což je opět relativně blízké hodnotě 10,62 μ_B pro volný ion dysprosia. Stejně jako v předchozím případě magnetický moment na nízkých teplotách klesá, což je způsobeno štěpením v nulovém poli, protože v této struktuře jsou atomy dysprosia izolované natolik, že je nepravděpodobné, aby docházelo k nějaké magnetické výměně mezi nimi.



*Obrázek 32: Statická magnetická měření pro komplex **2***

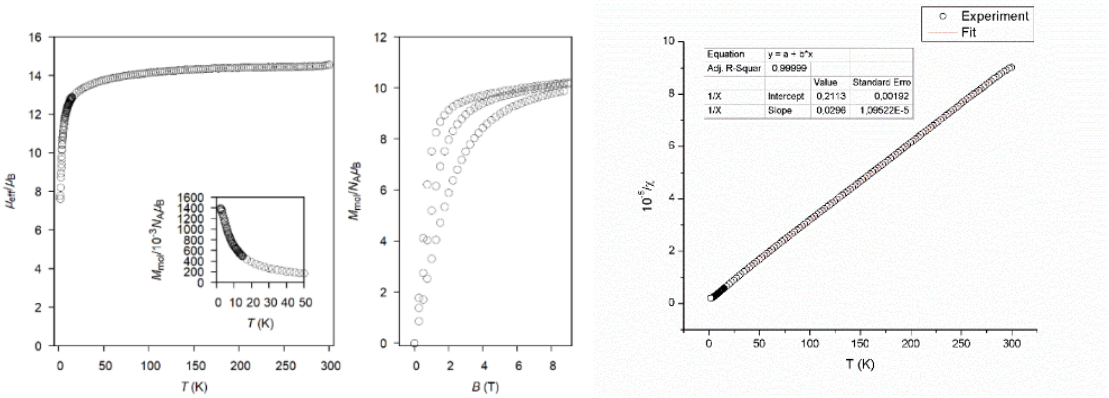
Pří měření AC susceptibility byla zjištěna nenulová imaginární složka susceptibility při měření v poli 0,05 T, se zřetelnými maximy v závislosti imaginární susceptibility na frekvenci pro teploty v rozmezí 1,9–2,7 K. Přítomnost maxim umožnila vyhodnocení měření na základě linearizace relaxačního času v závislosti na převrácené hodnotě teploty, což umožňuje dosáhnout přesnějších výsledků než aproximovaná Debyeova rovnice. Na základě těchto dat byla energetická bariéra U stanovena na 9,7 K a preexponenciální koeficient τ_0 na $4{,}09 \cdot 10^{-6}$ s. Z těchto měření bylo také provedeno vyhodnocení pro Cole-Cole diagram, jehož půlkruhový tvar naznačuje přítomnost pouze jednoho relaxačního děje.



*Obrázek 33: Závislosti reálné a imaginární susceptibility na teplotě a frekvenci, Cole-Cole diagram a fit Arrheniovy rovnice pro **2***

Stejná měření byla provedena u komplexu **3**, magnetický moment vychází na 14,56 μ_B, zatímco teoretická hodnota pro dva volné ionty dysprosia je 15,02 μ_B. Na závislosti magnetického momentu na teplotě je opět vidět pokles na nižších teplotách, způsobený štěpením v nulovém

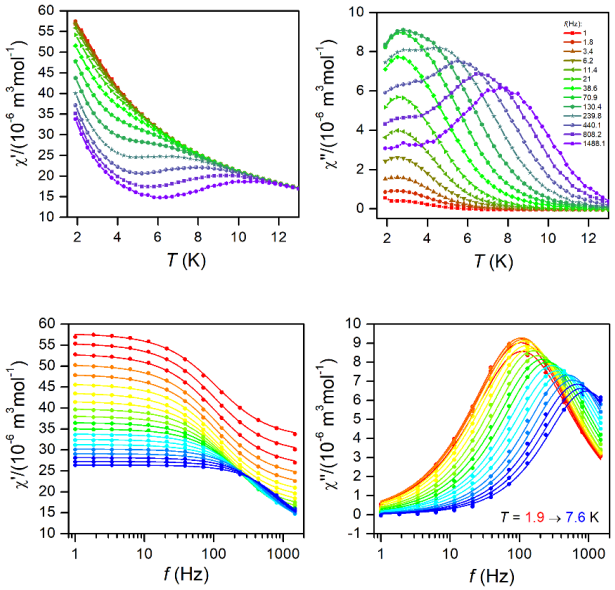
poli i antiferomagnetickou výměnou, která zde je viditelně přítomná, což je vidět také z maxima na křivce závislosti magnetizace na teplotě.



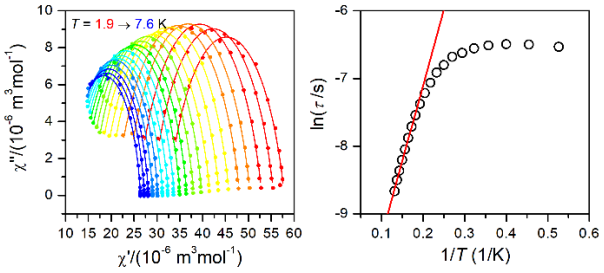
*Obrázek 34: Statická magnetická měření a analýza podle Curie-Weissova zákona pro komplex **3***

Z analýzy dat podle Curie-Weissova zákona byla určena hodnota Curieovy konstanty na $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ $cm^3K\ mol^{-1}$ a hodnota Weissovy konstanty na −7,13 K, což odpovídá antiferomagnetické výměně, což je ve shodě s pozorovanými daty.

Pro komplex **3** byla měření AC susceptibility provedena v nulovém poli, za těchto podmínek byla viditelná zřetelná maxima imaginární susceptibility v závislosti na teplotě, ze kterých bylo možné provést linearizaci na Arrheniovu rovnici. Z těchto údajů pak byla zjištěna velikost energetické bariéry U na 22,3 K a předexponenciální faktor τ_0 na $9{,}64 \cdot 10^{-6}$.



*Obrázek 35: Závislost reálné a imaginární susceptibility na teplotě (nahoře) a frekvenci (dole) pro komplex **3***

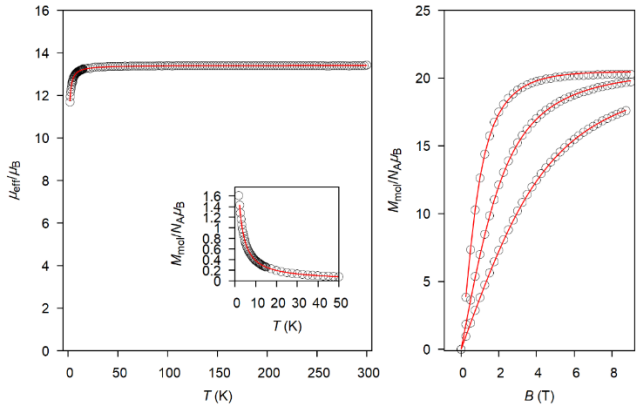


*Obrázek 36: Cole-Cole diagram a linearizace na Arrheniovu rovnici pro komplex **3***

Pro komplex **6** vychází byl magnetický moment z DC měření určen na 13,4 μ_B, zatímco teoretická hodnota pro tři atomy gadolinia je 13,75 μ_B. Na nízkých teplotách magnetický moment znatelně klesá, pomocí analýzy magnetických dat pomocí následujícího spinového hamiltoniánu

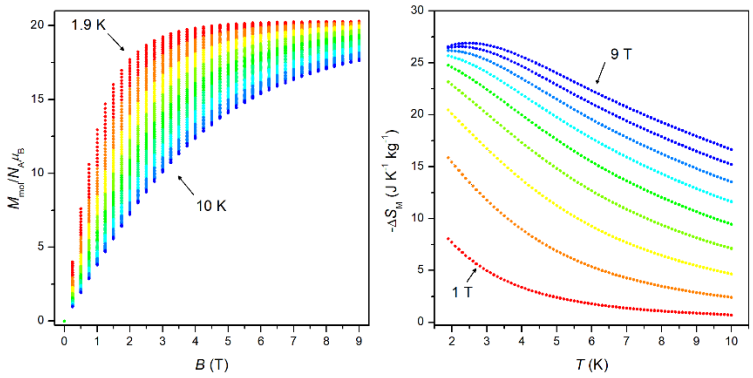
$$\hat{H} = -J(S_1S_2 + S_2S_3 + S_1S_3) + \sum_{i=3}^{n} \mu_B B g_i S_i$$

byla určena magnetická výměnná interakční konstanta J na –0,03 cm^{-1}, což odpovídá velmi slabé antiferomagnetické výměnné interakci.



*Obrázek 37: Statická magnetická měření pro komplex **6***

Z měření magnetizace pak byly zjištěny parametry magnetokalorického jevu, kdy je pro tento komplex největší změna entropie při teplotě 2,5 K, změně indukce pole 9 T, pak ΔS_M = –26,9 J·kg·K^{-1}, což je hodnota, která patří k největším mezi komplexy gadolinia se Schiffovými bázemi. Podle aproximovaného vzorce (rovnice 57) je odhadovaná hodnota změny entropie ΔS_M = -26,8 J·kg·K^{-1}, což je velmi blízko reálně naměřené hodnotě.



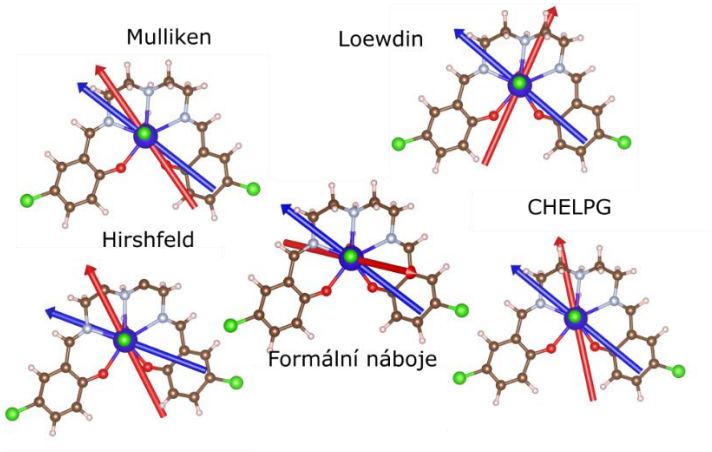
*Obrázek 38: Závislosti magnetizace na poli a změny magnetické entropie pro komplex **6***

4.6. Teoretické výpočty

Teoretické výpočty u jedno-molekulových magnetů umožňují lépe porozumět rozložení energetických hladin a relaxačním mechanismům. V této práci byly použity dva přístupy, prvním z nich je „radial effective charge“ model, který je velmi málo náročný na výpočet a vyžaduje pouze znalost struktury v okolí centrálního atomu a náboje na atomech chromoforu. Zde můžou být v nejjednodušším případě formální náboje donorových atomů. V této práci jsme zvolili přesnější způsoby, které umožňují do REC modelu zavést kovalentní charakter vazeb. Byly zvoleny metody podle Mullikena[194], Löwdina[195], Hirshfelda[196] a metodou CHELPG[197]. Výpočty byly provedeny v programu ORCA[198] metodou DFT pomocí funkcionálu CAM-B3LYP[199] s využitím bází DKH-def2-TZVP[200] pro všechny prvky kromě uhlíku a vodíku, pro které byla použita méně náročná báze DKH-def2-SVP a dysprosia, pro které byla použita vylepšená báze SARC2-DKH-QZVP[201], vytvořená speciálně pro lanthanoidy, všechny tyto báze používají Douglas-Krollův-Hessův hamiltonián jako korekci pro relativistické jevy. Vypočítané náboje poté byly použity jako vstup do programů, vyhodnocujících elektronovou strukturu na základě REC modelu.

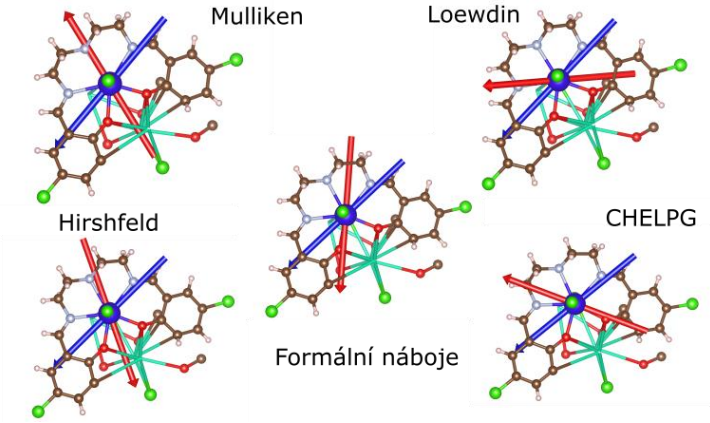
Pomocí programu Magellan[202] byl nasimulován směr osy anizotropie pro různé metody výpočtu nábojů.

Pro komplex **1** byly simulace téměř u všech porovnávaných metod v relativně dobré shodě s výsledky z metody CASSCF, přičemž nejblíže jsou metody výpočtu nábojů podle Mullikena a metoda CHELPG. Červenou šipkou je znázorněn směr podle metody REC, modrou podle metody CASSCF.



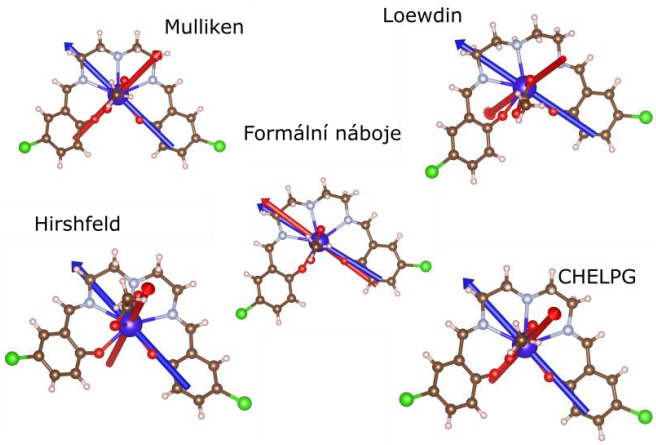
*Obrázek 39: Směry hlavní osy anizotropie pro komplex **1** podle metod REC a CASSCF*

Pro komplex **2** je shoda programu Magellan v porovnání s CASSCF metodou o něco menší.



*Obrázek 40: Směry hlavní osy anizotropie pro jednotlivé metody výpočtu nábojů pomocí programu Magellan pro komplex **2***

U komplexu **3** je shoda předpovězeného směru osy pro REC model a CASSCF největší při dosazení formálních nábojů, kvantově chemické metody mají rozdíl větší.



*Obrázek 41: Směry hlavní osy anizotropie pro jednotlivé metody výpočtu nábojů pomocí programu Magellan pro komplex **3***

Tabulka 19: Odchylky vypočítaných hlavních os anizotropie od osy vypočítané metodou CASSCF a od spojnice atomů Dy

	Θ (°)		
	1	**2**	**3**
Mulliken - CASSCF	5,37	71,6	88,2
Loewdin - CASSCF	73,5	44,9	84,9
Hirshfeld - CASSCF	48,9	65	84,3
CHELPG - CASSCF	38	59,6	87
Form - CASSCF	51,3	43,1	9,54
Mulliken - Dy-Dy	78,5	x	87,2
Loewdin - Dy-Dy	30,3	x	89,6
Hirshfeld - Dy-Dy	50,7	x	88,1
CHELPG - Dy-Dy	56,6	x	79
Form - Dy-Dy	51,5	x	87,8
CASSCF - Dy-Dy	89,2	x	74,7

Na odchylce hlavní magnetické osy od spojnice jader závisí charakter magnetické výměny. Pokud je $\Theta > 57{,}7°$, měla by být výměna antiferomagnetická, pokud je menší, je výměna feromagnetická.[163] Zde je vidět, že u komplexu **3** jsou úhly u všech metod větší, což odpovídá antiferomagnetické výměně, která v komplexech skutečně byla pozorována a u komplexu **1** odpovídají antiferomagnetické výměně úhlu z metod CASSCF a metody podle Mullikena. U komplexu **2** tato metoda byla vynechána kvůli velké vzdálenosti mezi atomy dysprosia a tedy nepřítomnosti magnetických interakcí.

Dále byl použit program SIMPRE[203], který umožňuje určit Stevensovy operátory a energetické hladiny iontu kovu. Stevensovy operátory z tohoto softwaru byly pomocí programu PHI[204] použity k simulacím magnetizace a magnetické susceptibility, které byly porovnány s experimentem a byla na nich dopočítána interakční konstanta *J* a vypočítány energetické hladiny Kramersových dubletů. Tyto hodnoty pak byly porovnány s energetickými hladinami vypočítanými způsobem CASSCF.

U komplexu **1** je ze simulací hladin zajímavá hlavně simulace podle metody výpočtu nábojů podle Mullikena, která se velmi dobře shoduje s experimentální energetickou bariérou podle AC měření, která odpovídá 118 K.

*Tabulka 20: Energetické hladiny pro komplex **2** vypočítané pomocí metod REC a CASSCF*

Hladina	E (Mul) (K)	E (Loew) (K)	E (Hirsh) (K)	E (CHELPG) (K)	E (CASSCF) (K)
1	0	0	0	0	0
2	122	41	70	91	327
3	202	115	115	126	558
4	296	213	145	163	708
5	411	337	170	226	917
6	533	477	181	289	1080
7	636	612	194	331	1189
8	715	716,	231	415	1403

Pro komplex **2** byly určeny následující energetické hladiny:

*Tabulka 21: Energetické hladiny pro komplex **2** vypočítané pomocí metod REC a CASSCF*

Hladina	E (Mul) (K)	E (Loew) (K)	E (Hirsh) (K)	E (CHELPG) (K)	E (Fit) (K)	E (CASSCF) (K)
1	0	0	0	0	0	0
2	19	9	7	12	48	105
3	32	16	13	22	88	243
4	45	23	18	30	122	451
5	55	28	22	37	148	644
6	43	31	24	42	170	809
7	66	34	26	45	183	839
8	69	35	27	46	192	938

Fit jsou hladiny simulované pomocí programu PHI, kdy byly před simulací vypočítány Stevensovy operátory tak, aby co nejlépe odpovídaly naměřené magnetizaci a susceptibilitě, při zadání výchozích parametrů z jakékoli metody došel fit ke zhruba stejným výsledkům, které jsou v tabulce. Pro porovnání jsou uvedeny i hodnoty z metody CASSCF. Experimentálně zjištěná energetická bariéra je 9,7 K, která by měla odpovídat přechodu do první excitované hladiny, k tomuto odhadu jsou nejblíže metody podle Loewdina a CHELPG metoda.

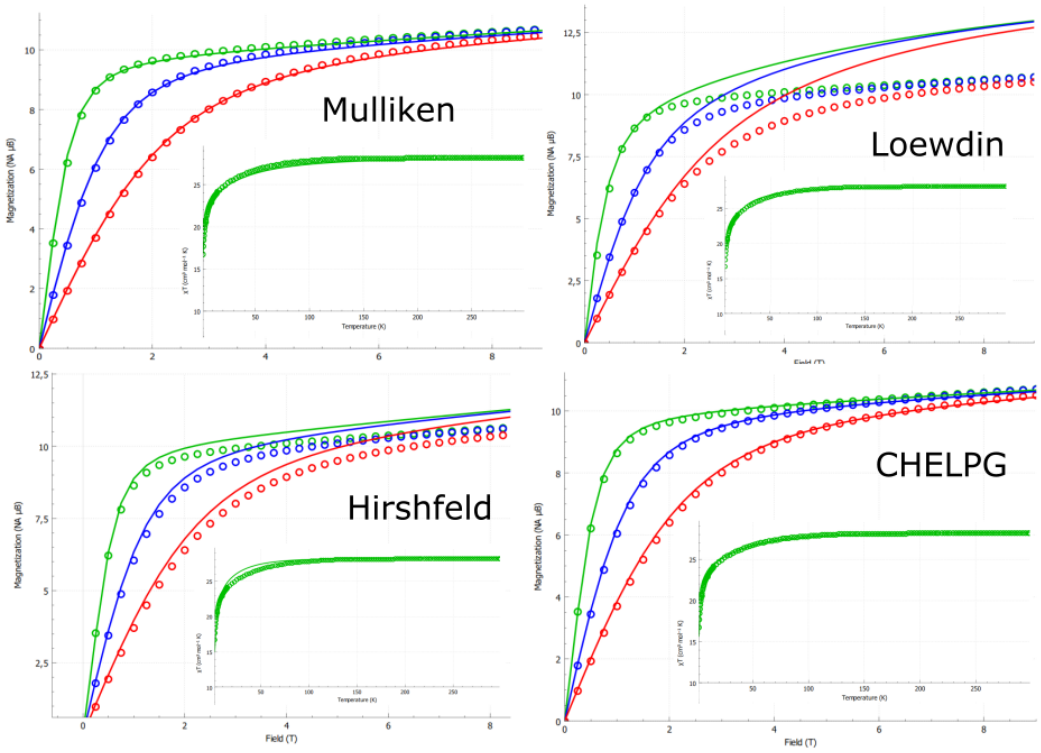
U komplexu **3** vidíme, že čísla u všech metod jsou relativně vzdálená hodnotě 25,4 K, která byla zjištěna z měření AC susceptibility, nejblíže k ní jsou hodnoty z metod podle Mullikena a CHELPG, ovšem i ty mají chybu přes 100%. Fit vychází z parametrů pro Mullikenovu metodu.

*Tabulka 22: Energetické hladiny vypočítané pomocí metod REC a CASSCF pro komplex **3***

Hladina	E (Mul) (K)	E (Loew) (K)	E (Hirsh) (K)	E (CHELPG) (K)	E (Fit) (K)	E (CASSCF) (K)
1	0	0	0	0	0	0
2	9	6	4	9	1311	192
3	17	12	6	17	2434	229
4	20	16	10	23	2622	303

5	29	20	12	28	3370	391
6	33	22	13	32	3746	452
7	36	24	14	31	4114	551
8	37	25	15	35	4663	625

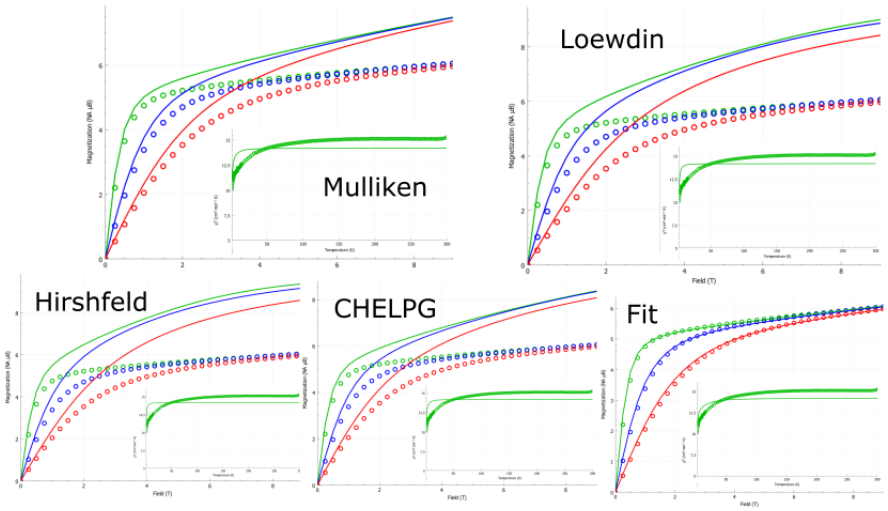
Pomocí programu PHI poté byly simulovány magnetochemické veličiny a porovnány s experimentálními hodnotami, kdy u komplexu **1** jsou u většiny metod v celkem dobré shodě s experimentem.



*Obrázek 42: Porovnání experimentálních a simulovaných hodnot závislosti magnetizace na poli a χT na teplotě pro komplex **1***

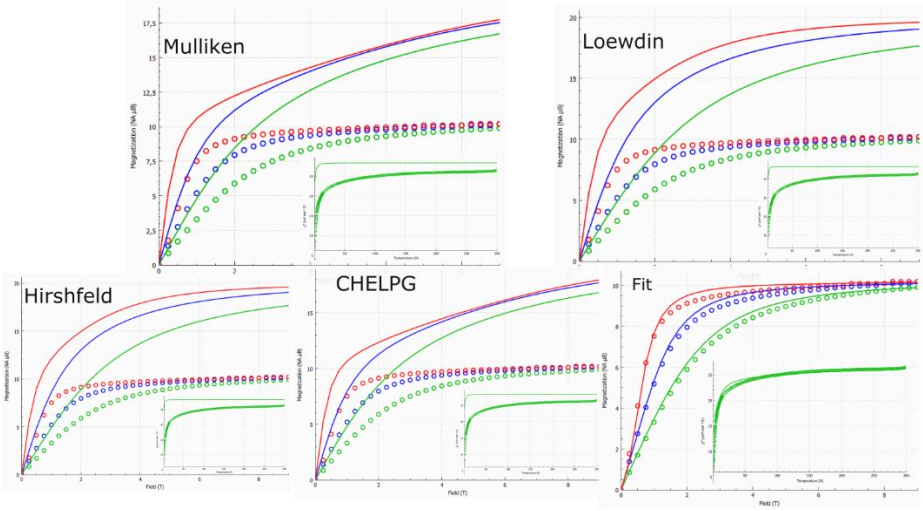
Pro komplex **1** také byly simulovány magnetické výměnné interakce, kdy u Mullikenovy metody vychází interakční konstanta *J* na –0,064 cm^{-1}, u Loewdinovy metody na 0,033 cm^{-1}, u Hirshfeldovy metody na –0,091 cm^{-1} a u metody CHELPG na –0,083 cm^{-1}

U komplexů **2** a **3** tak dobrá shoda s experimentálními daty není, vpravo dole je pak pro tyto komplexy fit Stevensových parametrů tak, aby byly co nejblíže k experimentálním hodnotám.



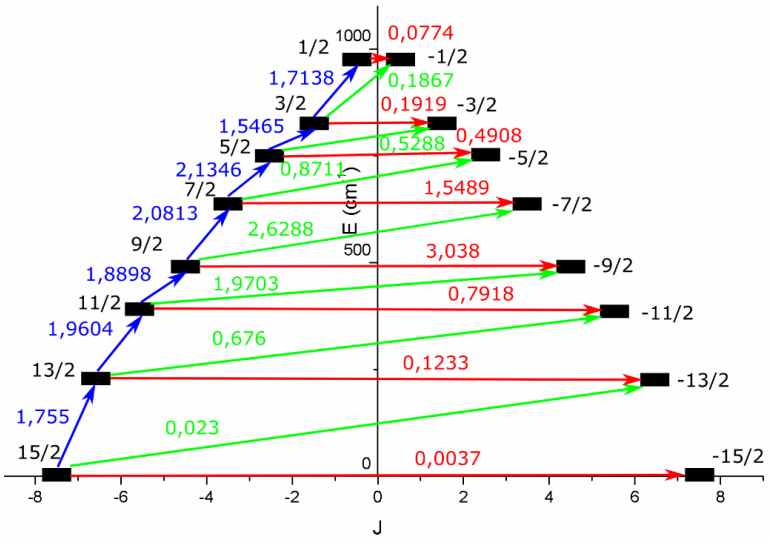
Obrázek 43: Porovnání experimentálních a simulovaných hodnot závislosti magnetizace na poli a χT na teplotě pro komplex ***2***

Stejně tak u komplexu **3** je velký rozdíl mezi experimentálními a simulovanými hodnotami, tento rozdíl naznačuje, že buď vypočítané náboje, nebo hodnoty Stevensových operátorů jsou pro tyto systémy nepřesné.



Obrázek 44: Porovnání experimentálních a simulovaných hodnot závislosti magnetizace na poli a χT na teplotě pro komplex ***3***

Pro energetické hladiny vypočítané pomocí metody CASSCF tato metoda umožňuje určit také pravděpodobnosti relaxačních mechanismů mezi nimi.



*Tabulka 23: Pravděpodobnosti přechodů určené z metody CASSCF pro komplex **1***

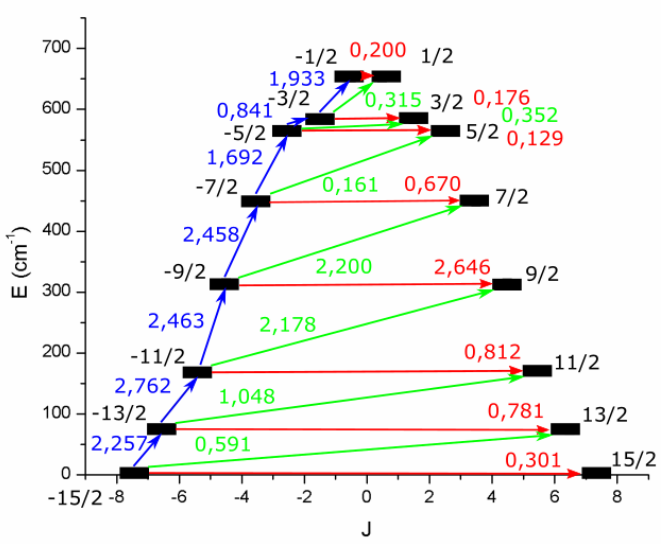
Jak je vidět z obrázku, tunelování v základním stavu by mělo být relativně slabé a málo významné a dominantními jevy by u tohoto komplexu měly být Orbachova relaxace a přímá relaxace. Bohužel to nevysvětluje, proč se při měření AC susceptibility signál objevil až při zapnutí magnetického pole, proto je možné usuzovat, že reálně je tunelování silnější, než předpovídá metoda CASSCF.

Z analýzy anizotropie g-faktoru vidíme, že základní stav je silně anizotropní, stejně tak první excitovaný stav, i když zde už je poměr mezi g-faktorem v ose z a v ostatních osách o řád menší.

*Tabulka 24: Anizotropie g-faktorů pro jednotlivé hladiny u komplexu **1***

Hladina	E (K)	g_x	g_y	g_z
1	0	0,01	0,01	19,78
2	327	0,24	0,4	16,73
3	558	1,93	2,32	15,58
4	708	8,93	5,76	1,94
5	917	2,70	4,94	10,75
6	1080	1,14	1,54	16,78
7	1189	0,45	0,59	17,16
8	1403	0,15	0,24	19,01

Mimo to byla z CASSCF výpočtů pro komplex **1** určena výměnná interakce na $J = -0{,}05$ cm^{-1}



*Obrázek 45: Pravděpodobnosti přechodů mezi energetickými hladinami pro **2***

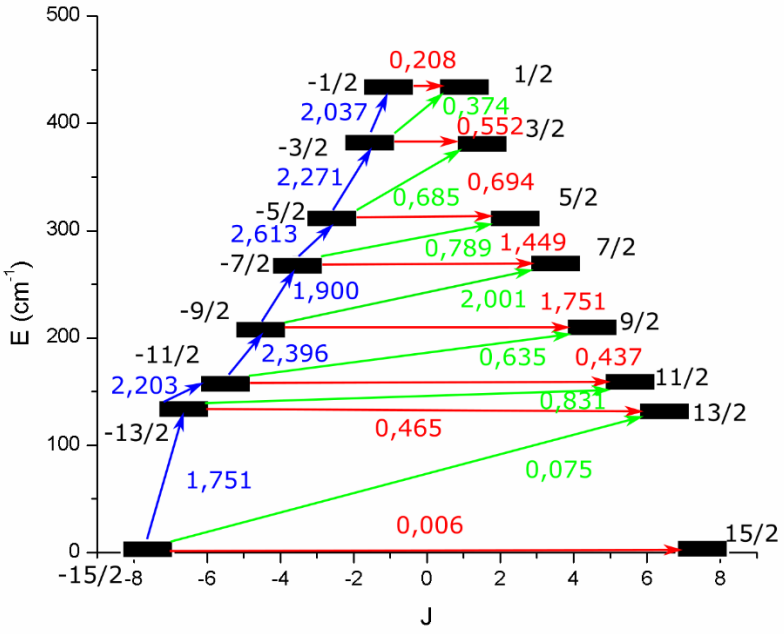
Z pravděpodobností přechodů je vidět, že v základním stavu je pravděpodobnost pro tunelování o mnoho větší než 0,01, což naznačuje, že tento jev bude mít velký význam, což vysvětluje chování tohoto komplexu jako polem indukovaného magnetu. Zároveň je vidět silné tunelování i ve vyšších hladinách. Dominantním jevem v základním stavu je při zapnutí pole pravděpodobně přímá relaxace spolu s Orbachovou relaxací.

*Tabulka 25: G-faktory pro jednotlivé energetické hladiny z CASSCF výpočtů pro **2***

Hladina	E (K)	g_x	g_y	g_z
1	0	0,4	1,41	17,81
2	105	1,81	2,2	12,74
3	243	0,53	3,99	10,75
4	451	7,6	6,92	4,16
5	644	1,15	2,65	11,52
6	809	0,21	0,49	18,33
7	839	0,14	0,75	16,29
8	938	0,32	0,64	17,6

Z hodnot g-faktorů je viditelné, že v základním stavu je g_y poměrně velké, skoro 1,5 a prvním excitovaném stavu je anizotropie g-faktoru ještě menší, což vysvětluje poměrně nízkou energetickou bariéru.

U kompexu **3** je vidět, že v základní hladině je tunelování málo pravděpodobné, což odpovídá chování jedno-molekulového magnetu v nulovém poli, v první excitované hladině je už tunelování znatelné a energetická bariéra tuto první excitovanou hladinu určitě nebude přesahovat.



*Obrázek 46: Pravděpodobnosti relaxačních dějů pro komplex **3***

Z velikostí a poměrů g-faktorů je viditelné, že základní stav u tohoto komplexu je silně anizotropní, zatímco první a druhý excitovaný stav mají poměr mezi g-faktory o dva řády menší a g-faktro v ose z nižší, než základní stav.

*Tabulka 26: Anizotropipe g-faktoru v různých hladinách pro komplex **3***

Hladina	E (K)	g_x	g_y	g_z
1	0	0,004	0,031	19,41
2	192	0,76	1,59	14,21
3	229	0,34	1,71	15,16
4	303	2,65	5,73	11,36
5	391	2,69	4,95	9,77
6	452	0,85	2,87	11,87
7	551	0,98	1,93	14,74
8	625	0,53	0,58	17,82

5. Závěr

V této práci bylo připraveno a strukturně charakterizováno šest nových komplexů dysprosia, z nichž tři byly připraveny jako chemická individua, pro která byla následně provedena magnetochemická charakterizace, při níž se prokázalo, že všechny tři komplexy mají vlastnosti jedno-molekulových magnetů, jeden z nich (*[Dy_2(5-Cl-saldet)$_2$(CH_3COO)$_2$]*, **3**) je jedno-molekulový magnet i v nulovém poli, zbylé dva *([Dy(5-Cl-saldet)(H_2O)Cl]*, **1**, a *[CsDy(5-Cl-saldet)(Cl)$_2$]$_n$*, **2**) patří do skupiny polem-indukovaných magnetů. Největší energetickou bariéru z těchto sloučenin má **1**, která dosahuje 115 K, komplex **2** pak má 9,7 K a komplex **3** 22,3 K. Pro komplex **7** magnetochemická měření v době odevzdání nebyla provedena.

Podařilo se připravit dva komplexy ve tvaru pentagonální bipyramidy, které často mívají velmi dobré vlastnosti jedno-molekulových magnetů, čehož se opravdu podařilo dosáhnout u komplexu **1**, který má relativně velkou energetickou bariéru. U komplexu **2** takových vlastností bohužel nebylo dosaženo, pravděpodobně vlivem tunelování magnetizace. Série s různě substituovanými ligandy se bohužel ani u jedné sloučeniny nepodařilo připravit, vznikaly nekvalitní krystaly, případně připravené produkty nebyly dostatečně čisté.

Pro bližší popis elektronové struktury byly tyto komplexy studovány pomocí kvantově chemických metod, nad rámec práce byly na těchto sloučeninách porovnávány metody CASSCF a REC z hlediska jejich schopností popsat energetickou bariéru. Co se týče odhadu velikosti energetické bariéry, metoda REC byla u komplexu **1** schopna popsat velmi přesně jak velikost energetické bariéry, tak Stevensovy operátory, které jsou schopny dobře nasimulovat závislost magnetizace na magnetickém poli a magnetické susceptibility na teplotě. U komplexu **2** byla metoda relativně přesná v popisu bariéry, v simulacích magnetochemických veličin už moc ne. U komplexu **3** byla chyba v předpovědi bariéry asi 15 K, což znamená chybu v řádu asi 100 %, a ani Stevensovy operátory nebyly předpovězeny dobře. Metoda CASSCF ovšem ve všech třech případech předpověděla energetickou bariéru o mnoho vyšší, než ve skutečnosti byla, s chybou v řádu desítek kelvinů. Je tedy možné, že metoda REC je v případě některých systémů schopná přesné předpovědi bariéry, bude ovšem možné tuto možnost dále validovat na dalších systémech, aby se vyloučil vliv náhody.

U komplexu **6**, který byl připraven na základě dříve připraveného komplexu s Dy(III) byly studovány vlastnosti z hlediska magnetokalorického jevu a bylo zjištěno, že jeho maximální změna magnetické entropie nastává při 2,5 K, změně indukce pole 9 T a dosahuje velikosti ΔS_M = –26,9 J·kg·K^{-1}, což je pro komplexy s Schiffovými bázemi poměrně vysoká hodnota.

6. Literární zdroje

[1] DILLON, M. Encyclopedia of Chinese History [online]. New York: Routledge, 2016. [cit. 19. 6. 2017]. 891 s.ISBN 9781317817161. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=2UAlDwAAQBAJ&hl=cs&source=gbs_navlinks_s.

[2] FOWLER, M. Historical Beginnings of Theories of Electricity and Magnetism [online]. The University of Virginia, 1997. [cit. 19. 6. 2017]. Dostupné z: http://galileo.phys.virginia.edu/classes/109N/more_stuff/E&M_Hist.pdf

[3] PLINIUS, G.. The Natural History of Pliny, svazek 6 [online]. London: H. G. Bohn, 1857 [cit. 19. 6. 2017]. 529 s. ISBN 9780198144342. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=9zwZAAAAYAAJ&hl=cs&source=gbs_navlinks_s

[4] William Gilbert (1544–1603) [online]. BBC History, 2004 [cit. 19. 6. 2017]. Dostupné z: http://www.bbc.co.uk/history/historic_figures/gilbert_william.shtml

[5] COEY, J. M. D.. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge: Cambridge University Press, 2009. 614 s. ISBN 978-0-511-67743-4

[6] SENTHIL KUMAR, Kuppusamy a RUBEN Mario. Emerging trends in spin crossover (SCO) based functional materials and devices. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2017, **346**, 176–205. ISSN 00108545. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccr.2017.03.024

[7] MCADAMS, Simon G., ARICIU Ana-Maria, KOSTOPOULOS Andreas K., WALSH James P.S. a TUNA Floriana. Molecular single-ion magnets based on lanthanides and actinides: Design considerations and new advances in the context of quantum technologies. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2017, **346**, 216–239. ISSN 00108545. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccr.2017.03.015

[8] TUČEK, Jiří, HOLÁ Kateřina, BOURLINOS Athanasios B., BŁOŃSKI Piotr, BAKANDRITSOS Aristides, UGOLOTTI Juri, DUBECKÝ Matúš, KARLICKÝ František, RANC Václav, ČÉPE Klára, OTYEPKA Michal a ZBOŘIL Radek. Room temperature organic magnets derived from sp3 functionalized graphene. *Nature Communications* [online]. 2017, **8**(14525), 1–12. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms14525

[9] HUA, Xin, YANG Qin, DONG Zhimin, ZHANG Jiashuo, ZHANG Wanjiang, WANG Qiudong, TAN Shengnan a SMYTH Hugh D. C.. Magnetically triggered drug release from nanoparticles and its applications in anti-tumor treatment. *Drug Delivery* [online]. 2017, **24**(1), 511–518. ISSN 1071-7544. Dostupné z: doi:10.1080/10717544.2016.1256001

[10] CRAIG, Gavin A. a MURRIE Mark. 3D Single-Ion Magnets. *Chem. Soc. Rev.* [online]. 2015, **44**(8), 2135–2147. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/C4CS00439F

[11] HENDERSON, R G. Nuclear magnetic resonance imaging: a review. *Journal of the Royal Society of Medicine* [online]. 1983, **76**(3), 206–212. ISSN 0141-0768. Dostupné z: doi:10.1177/014107688307600312

[12] COMSTOCK, R. L. Modern magnetic materials in data storage. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [online]. 2002, **13**(9), 509–523. ISSN 09574522. Dostupné z: doi:10.1023/A:1019642215245

[13] ANDRESEN, G et. al. Antimatter Plasmas in a Multipole Trap for Antihydrogen. *Physical Review Letters* [online]. 2007, **98**(023402), 1–4. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.98.023402

[14] FUKA, Josef a Bedřich HAVELKA. *Elektřina a magnetismus*. 2. vyd. Praha: SPN, 1965.

[15] Magnetic Field Strenght. *Hyperphysics* [online]. Georgia State University, 2016 [cit. 2017-09-22]. Dostupné z: http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/magnetic/magfield.html

[16] Bekefi, G. and Barrett, A. H. *Electromagnetic Vibrations, Waves, and Radiation.* Cambridge, MA: MIT Press, p. 420, 1987.

[17] GAŽO, Ján. *Všeobecná a anorganická chémia*. Bratislava: Alfa, 1974.

[18] Boča, R. Magnetické a elektrické vlastnosti látok. 1. vyd. Bratislava: Nakladateľstvo STU, 2010, 226 s. Edícia monografií. ISBN 978-80-227-3414-1.

[19] CARLIN, Robert L. *Magnetochemistry*. Berlin - Heidelberg: Springer Verlag, 1985.

[20] Magnetic properties of solids. *Hyperphysics* [online]. Georgia State University, 2016 [cit. 2017-09-24]. Dostupné z: http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/magpr.html

[21] Diamagnetism and Paramagnetism - MagLab. *The largest and highest powered magnet lab in the world - MagLab* [online]. Copyright © 2012 [cit. 24.09.2017]. Dostupné z: https://nationalmaglab.org/education/magnet-academy/watch-play/interactive/diamagnetism-and-paramagnetism

[22] Ferromagnetism. *Hyperphysics* [online]. Georgia State University, 2016 [cit. 2017-09-24]. Dostupné z: http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/ferro.html

[23] 20.10E: Ferromagnetism, Antiferromagnetism, and Ferrimagnetism - Chemistry LibreTexts. *Home - Chemistry LibreTexts* [online]. Copyright © Copyright 2017 Chemistry LibreTexts [cit. 24.09.2017]. Dostupné z: https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/Inorganic_Chemistry_Textbook_Maps/Map%3A_Inorganic_Chemistry_(Housecroft)/20%3A_d-Block_metal_chemistry%3A_coordination_complexes/20.10%3A_Magnetic_Properties/20.10E%3A_Ferromagnetism%2C_Antiferromagnetism%2C_and_Ferrimagnetism

[24] HURD, C. M. Varieties of magnetic order in solids. *Contemporary Physics* [online]. 1982, **23**(5), 469–493. ISSN 0010-7514. Dostupné z: doi:10.1080/00107518208237096

[25] Hyperphysics. *Zeeman Effect* [online]. Georgia state University, 2016 [cit. 2017-09-27]. Dostupné z: http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html

[26] GATTESCHI, D., Roberta. SESSOLI a Jacques. VILLAIN. *Molecular nanomagnets*. New York: Oxford University Press, 2006. ISBN 9780198567530.

[27] GATTESCHI, Dante a Cristiano BENELLI. *Introduction to Molecular Magnetism From Transition Metals to Lanthanides*. Weinheim, Bergstr: Wiley-VCH, 2014. ISBN 9783527335404.

[28] EPR splitting. *Wikimedia Commons* [online]. 2009 [cit. 2017-10-14]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Epr_splitting.png

[29] Zero Field Splitting. *Department of Chemistry: NC State University* [online]. [cit. 2017-10-02]. Dostupné z: https://chemistry.sciences.ncsu.edu/das/zero-field_splitting.pdf

[30] VAN SLAGEREN Joris. Introduction to Molecular Magnetism [online]. Molecular Magnetism Web [cit. 20. 6. 2017]. Dostupné z: http://obelix.physik.uni-bielefeld.de/~schnack/molmag/material/123.pdf

[31] CHRISTOU George. A Molecular Approach to Nanomagnetism: Manganese Clusters as Single-Molecule Magnets, and their Supramolecular Aggregates [online]. Central Michigan University [cit. 20. 6. 2017]. Dostupné z: https://www.cmich.edu/colleges/cst/physics/Documents/christou-seminar-10-25-2012.pdf

[32] CHIBOTARU, Liviu F. Molecular nanomagnets and Related Phenomena, Theoretical Understandings of Magnetic Anisotropy. Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 2015. 463 s. ISBN 978-3-662-45723-8
[33] HERRERA, J.M, BACHSCHMIDT A, VILLAIN F, BLEUZEN A, MARVAUD V, WERNSDORFER W a VERDAGUER M. Mixed valency and magnetism in cyanometallates and Prussian blue analogues. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* [online]. 2008, **366**(1862), 127–138. ISSN 1364-503X. Dostupné z: doi:10.1098/rsta.2007.2145
[34] TOKORO, Hiroko a OHKOSHI Shin-ichi. Novel magnetic functionalities of Prussian blue analogs. *Dalton Transactions* [online]. 2011, **40**(26), 6825. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/c0dt01829e
[35] ZHANG, Wei-Xiong, ISHIKAWA Ryuta, BREEDLOVE Brian a YAMASHITA Masahiro. Single-chain magnets: beyond the Glauber model. *RSC Advances* [online]. 2013, **3**(12), 3772. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/c2ra22675h
[36] LIS, T. Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* [online]. 1980, **36**(9), 2042–2046. ISSN 05677408. Dostupné z: doi:10.1107/S0567740880007893
[37] CANESCHI, Andrea, GATTESCHI Dante, SESSOLI Roberta, BARRA Anne Laure, BRUNEL Louis Claude a GUILLOT Maurice. Alternating current susceptibility, high field magnetization, and millimeter band EPR evidence for a ground S = 10 state in [Mn12O12(Ch3COO)16(H2O)4].2CH3COOH.4H2O. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 1991, **113**(15), 5873–5874. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/ja00015a057
[38] SESSOLI, R., GATTESCHI D., CANESCHI A. a NOVAK M. A.. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature* [online]. 1993, **365**(6442), 141–143. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/365141a0
[39] Research interests and achivements. *Jens Kortus* [online]. [cit. 2017-10-14]. Dostupné z: http://www.physik.tu-freiberg.de/~kortus/kortus-research.html
[40] MANOLI, Maria, ALEXANDROU Sofia, PHAM Linh, LORUSSO Giulia, WERNSDORFER Wolfgang, EVANGELISTI Marco, CHRISTOU George a TASIOPOULOS Anastasios J. Magnetic „Molecular Oligomers" Based on Decametallic Supertetrahedra: A Giant Mn49 Cuboctahedron and its Mn25Na4 Fragment. *Angewandte Chemie - International Edition* [online]. 2016, **55**(2), 679–684. ISSN 15213773. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201509461
[41] TASIOPOULOS, Anastasios J., VINSLAVA Alina, WERNSDORFER Wolfgang, ABBOUD Khalil A. a CHRISTOU George. Giant single-molecule magnets: A {Mn84} torus and its supramolecular nanotubes. *Angewandte Chemie - International Edition* [online]. 2004, **43**(16), 2117–2121. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.200353352
[42] CAGE, Brant, RUSSEK Stephen E., SHOEMAKER Richard, BARKER Alex J., STOLDT Conrad, RAMACHANDARAN Vasanth a DALAL Naresh S.. The utility of the single-molecule magnet Fe8 as a magnetic resonance imaging contrast agent over a broad range of concentration. *Polyhedron* [online]. 2007, **26**(12), 2413–2419. ISSN 02775387. Dostupné z: doi:10.1016/j.poly.2006.12.009
[43] ISHIKAWA, Naoto, SUGITA Miki, ISHIKAWA Tadahiko, KOSHIHARA Shin Ya a KAIZU Youkoh. Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2003, **125**(29), 8694–8695. ISSN 00027863. Dostupné z: doi:10.1021/ja029629n
[44] URDAMPILLETA, Matias, KLAYATSKAYA Svetlana, RUBEN Mario a WERNSDORFER Wolfgang. Magnetic interaction between a radical spin and a single-molecule magnet in a molecular spin-valve. *ACS Nano* [online]. 2015, **9**(4), 4458–4464. ISSN 1936086X. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.5b01056
[45] STEPANOW, Sebastian, HONOLKA Jan, GAMBARDELLA Pietro, VITALI Lucia, ABDURAKHMANOVA Nasiba, TSENG Tzu-Chun Chun, RAUSCHENBACH Stephan, TAIT Steven L., SESSI Violetta, KLYATSKAYA Svetlana, RUBEN Mario a KERN Klaus. Spin and Orbital Magnetic Moment Anisotropies of Monodispersed Bis (Phthalocyaninato) Terbium on a Copper Surface. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2010, **132**(34), 11900–1. ISSN 1520-5126. Dostupné z: doi:10.1021/ja105124r
[46] ARA, Ferdous, QI Zhi Kun, HOU Jie, KOMEDA Tadahiro, KATOH Keiichi a YAMASHITA Masahiro. A scanning tunneling microscopy study of the electronic and spin states of bis(phthalocyaninato)terbium(iii) ($TbPc_2$) molecules on Ag(111). *Dalton Trans.* [online]. 2016, **45**, 16644–16652. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C6DT01967F
[47] YAMABAYASHI, Tsutomu, KATOH Keiichi, BREEDLOVE Brian K a YAMASHITA Masahiro. Molecular Orientation of a Complex for Effective Suppression of Quantum Tunneling of the Magnetization. *Molecules* [online]. 2017, **22**(999), 1–11. Dostupné z: doi:10.3390/molecules22060999
[48] GATTESCHI, Dante. Anisotropic dysprosium. *Nature Publishing Group* [online]. 2011, **3**(10), 830. ISSN 1755-4330. Dostupné z: doi:10.1038/nchem.1157
[49] SANDEEP K. Gupta, RAJESHKUMAR Thayalan, RAJARAMAN Gopalan and MURUGAVEL Ramaswamy. An air-stable Dy(III) single-ion magnet with high anisotropy barrier and blocking temperature. *Chemical Science* [online]. 2016, **7**, 5181–5191. ISSN 2041-6520. Dostupné z: doi:10.1039/C6SC00279J
[50] LIU, Jiang, CHEN Yan-cong, LIU Jun-liang, VIERU Veacheslav, UNGUR Liviu, JIA Jian-hua a TONG Ming-liang. A Stable Pentagonal Bipyramidal Dy(III) Single-Ion Magnet with a Record Magnetization Reversal Barrier over 1000 K. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2016, **138**, 5441–5450. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.6b02638
[51] GUO, Fu Sheng, DAY Benjamin M., CHEN Yan Cong, TONG Ming Liang, MANSIKKAMÄKI Akseli a LAYFIELD Richard A.. A Dysprosium Metallocene Single-Molecule Magnet Functioning at the Axial Limit. *Angewandte Chemie - International Edition* [online]. 2017, **56**(38), 11445–11449. ISSN 15213773. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201705426
[52] GOODWIN, Conrad A. P., ORTU Fabrizio, RETA Daniel, CHILTON Nicholas F. a MILLS David P. Molecular magnetic hysteresis at 60 kelvin in dysprosocenium. *Nature* [online]. 2017, **548**(7668), 439–442. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/nature23447
[53] POINTILLART, Fabrice, CADOR Olivier, GUENNIC Boris Le a OUAHAB Lahcène. Uncommon lanthanide ions in purely 4 f Single Molecule Magnets. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2017, **346**, 150–175. ISSN 0010-8545. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccr.2016.12.017
[54] KUMAR, Arun, Céline PICHON a Jean-pascal SUTTER. Magnetic anisotropy in two- to eight-coordinated transition – metal complexes : Recent developments in molecular magnetism. *Coordination Chemistry Reviews*. 2016, **308**, 346–380.
[55] BOČA, Roman. Zero-field splitting in metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2004, **248**, 757–815. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccr.2004.03.001
[56] WALDMANN, Oliver. A Criterion for the Anisotropy Barrier in Single-Molecule Magnets. 2007, **46**(24), 10035–10037.

[57] FROST, Jamie M, Katie L M HARRIMAN a Muralee MURUGESU. Chemical Science The rise of 3-d single-ion magnets in molecular magnetism : towards materials from molecules? *Chemical Science* [online]. 2016, **7**, 2470–2491. ISSN 2041-6520. Dostupné z: doi:10.1039/C5SC03224E
[58] CHEN, Lei, CHEN Shu-yang, SUN Yi-chen, GUO Yu-mei, YU Lu, CHEN Xue-tai, WANG Zhenxing, OUYANG Z W, SONG You a XUE Zi-ling. Slow magnetic relaxation in mononuclear seven-coordinate cobalt(II) complexes with easy plane anisotropy. *Dalton Trans.* [online]. 2015, **44**, 11482–11490. Dostupné z: doi:10.1039/c5dt00785b
[59] Molecular Magnets. *Department of Mathematical, Physical and Computer Sciences: Universitá Di Parma* [online]. 2013 [cit. 2017-10-14]. Dostupné z: http://www.fis.unipr.it/cnism/pmwiki.php?n=PaRMA.MolecularMagnets
[60] CUCINOTTA, Giuseppe, PERFETTI Mauro, LUZON Javier, ETIENNE Mael, CAR Pierre-Emmanuel, CANESCHI Andrea, CALVEZ Guillaume, BERNOT Kevin a SESSOLI Roberta. Magnetic Anisotropy in a Dysprosium / DOTA Single-Molecule Magnet : Beyond Simple Magneto-Structural Correlations **. *Angew. Chem. Int.* [online]. 2012, **51**(7), 1606–1610. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201107453
[61] GÓMEZ-COCA, Silvia, ARAVENA Daniel, MORALES Roser a RUIZ Eliseo. Large Magnetic Anisotropy in Mononuclear Metal Complexes. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2015, **289**–**290**, 379–392. ISSN 00108545. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccr.2015.01.021
[62] VUOJOLA, Johanna a SOUKKA Tero. Luminescent lanthanide reporters: new concepts for use in bioanalytical applications. *Methods and Applications in Fluorescence* [online]. 2014, **2**(1), 12001. ISSN 2050-6120. Dostupné z: doi:10.1088/2050-6120/2/1/012001
[63] Mononuclear Lanthanide Complexes: Use of the Crystal Field Theory to Design Single-Ion Magnets and Spin Qubits. CLEMENTE-JUAN, Juan M, Eugenio CORONADO, Alejandro-Gauta ARINO, Richard A. LAYFIELD a Muralee MURUGESU. *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*. Weinheim: Wiley-WCH Verlag & Co., 2015, s. 27-86. ISBN 978-3-527-67347-6.
[64] ISHIKAWA, Naoto. Simultaneous Determination of Ligand-Field Parameters of Isostructural Lanthanide Complexes by Multidimensional Optimization. *J. Phys. Chem. A*. 2003, **107**, 5831–5835.
[65] BALDOVÍ, José J, BORRÁS-ALMENAR Juan J, CLEMENTE-JUAN Juan M, CORONADO Eugenio a GAITA-ARIÑO Alejandro. Modeling the properties of lanthanoid single-ion magnets using an effective point-charge approach. *Dalton Trans.* [online]. 2012, **41**, 13705–13710. Dostupné z: doi:10.1039/c2dt31411h
[66] BALDOVÍ, Jose J, CARDONA-SERRA Salvador, CLEMENTE-JUAN Juan M, CORONADO Eugenio, GAITA-ARINO Alejandro a PALII Andrew. Rational Design of Single-Ion Magnets and Spin Qubits Based on Mononuclear Lanthanoid Complexes. *Inorg. Chem.* 2012, **51**, 12565−12574.
[67] RINEHART, Jeffrey D a LONG Jeffrey R. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chem. Sci.* [online]. 2011, **2**, 2078–2085. Dostupné z: doi:10.1039/c1sc00513h
[68] FINN, C. B. P., ORBACH R. a WOLF W. Y.. Spin-Lattice Relaxation in Cerium Magnesium Nitrate at Liquid Helium Temperature: A New Process. *Proc. Phys. Soc.* 1961, **77**, 261–268.
[69] ZHANG, Peng, ZHANG Li a TANG Jinkui. Lanthanide single molecule magnets : progress and perspective. *Dalton Trans.* [online]. 2015, **44**, 3923–3929. Dostupné z: doi:10.1039/c4dt03329a
[70] UNGUR, Liviu a CHIBOTARU Liviu F. Magnetic anisotropy in the excited states of low symmetry lanthanide complexes w. *Phys. Chem. Chem. Phys.* [online]. 2011, **13**, 20086–20090. Dostupné z: doi:10.1039/c1cp22689d
[71] TANG, Jinkui, Liviu F CHIBOTARU a Dongmei CUI. An NCN-pincer ligand dysprosium single-ion magnet showing magnetic relaxation via the second excited state. *Sci. Rep.* [online]. 2014, **4**(5471), 1–7. Dostupné z: doi:10.1038/srep05471
[72] SHEN, Hai-yun, WANG Wen-min, GAO Hong-ling a CUI Jian-zhong. Near-infrared luminescence and SMM behaviors of a family of dinuclear lanthanide 8-quinolinolate. *RSC Advances* [online]. 2016, **6**, 34165–34174. Dostupné z: doi:10.1039/C6RA02656G
[73] LIDDLE, Stephen T. a VAN SLAGEREN, Joris. Improving f-element single molecule magnets. *Chem. Soc. Rev.* [online]. 2015, **44**, 6655–6669. Dostupné z: doi:10.1039/c5cs00222b
[74] WADA, Hisami, OOKA Sayaka, IWASAWA Daichi, HASEGAWA Miki a KAJIWARA Takashi. Slow Magnetic Relaxation of Lanthanide (III) Complexes with a Helical Ligand. *Magnetochemistry* [online]. 2016, **2**(4), 43. Dostupné z: doi:10.3390/magnetochemistry2040043
[75] TUAN, Le, HO Anh a CHIBOTARU Liviu F. Multiple Relaxation Times in Single-molecule Magnets. *Phys. Rev. B* [online]. 2016, **94**(10), 1–5. Dostupné z: doi:doi.org/10.1103/PhysRevB.94.104422
[76] GATTESCHI, Dante a SESSOLI Roberta. Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials. *Angew. Chem. Int.* 2003, **42**(3), 268–297.
[77] THOMAS, L., LIONTI F., BALLOU R., GATTESCHI D., SESSOLI R. a BARBARA B.. Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets. *Nature* [online]. 1996, **383**(6596), 145–147. ISSN 0028-0836. Dostupné z: doi:10.1038/383145a0
[78] FENG, Patrick L., BEEDLE Christopher C., KOO Changhyun, LAWRENCE Jon, HILL Stephen a HENDRICKSON David N.. Origin of magnetization tunneling in single-molecule magnets as determined by single-crystal high-frequency EPR. *Inorganica Chimica Acta* [online]. 2008, **361**(12–13), 3465–3480. ISSN 00201693. Dostupné z: doi:10.1016/j.ica.2008.02.074
[79] HUANG, Wei, ZHENG Zhe a WU Dayu. Synthesis, structure and single-molecule magnet characterization of Dy 2 dinuclear complexes with an 8–hydroxyquinoline carbohydrazone ligand. *Inorganic Chemistry Communications* [online]. 2017, **84**, 40–44. ISSN 13877003. Dostupné z: doi:10.1016/j.inoche.2017.07.011
[80] SMOLKO, Lukáš, ČERNÁK Juraj, KUCHÁR Juraj, RAJNÁK Cyril, TITIŠ Ján a BOČA Roman. Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in Mononuclear Tetracoordinate Cobalt(II) Complexes Containing a Neocuproine Ligand. *European Journal of Inorganic Chemistry* [online]. 2017, **2017**(24), 3080–3086. ISSN 14341948. Dostupné z: doi:10.1002/ejic.201700293
[81] LI, Guo-ling, WU Shu-qi, ZHANG Li-fang, WANG Zhenxing, OUYANG Zhong-wen, NI Zhong-hai, SU Sheng-qun, YAO Zi-shuo, LI Jun-qiu a SATO Osamu. Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in an Octacoordinated Fe(II) Complex with Pseudo - D 2 [online]. 2017, **56**(14), 8018–8025. ISSN 0020-1669. Dostupné z: doi:10.1021/acs.inorgchem.7b00765
[82] SHAH, Syed Alamdar Hussain. Vibrating Sample Magnetometery: Analysis and Construction. *Department of Physics, Syed Babar Ali School of Science and Engineering, LUMS* [online]. 2013 [cit. 2017-08-28]. Dostupné z: https://physlab.lums.edu.pk/images/0/0a/Sproj_alamdar1.pdf
[83] SQUID Magnetometer and Josephson Junctions. *Hyperphysics* [online]. Georgia State University, 2015 [cit. 2017-09-11]. Dostupné z: http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/Squid.html
[84] GÜTLICH, Philipp, GARCIA Yann a GOODWIN Harold A. Spin crossover phenomena in Fe(ii) complexes. *Chemical Society Reviews* [online]. 2000, **29**(6), 419–427. ISSN 03060012. Dostupné z: doi:10.1039/b003504l

[85] BRIDONNEAU, N, LONG J, J.- CANTIN L., BARDELEBEN J VON, PILLET S, BENDEIF E.-E., ARAVENA D, RUIZ E a MARVAUD V. First evidence of light-induced spin transition in molybdenum(iv). *Chem. Commun.* [online]. 2015, **51**(39), 8229–8232. ISSN 1359-7345. Dostupné z: doi:10.1039/C5CC01714A
[86] HUDÁK, J., BOČA R., MONCOL J. a TITIŠ J. Magnetism of dinuclear benzoato cobalt(II) complexes modeled by a general bilinear exchange. *Inorganica Chimica Acta* [online]. 2013, **394**, 401–409. ISSN 00201693. Dostupné z: doi:10.1016/j.ica.2012.09.001
[87] Paramagnetic Ions: Brillouin function and Curie law. *Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft* [online]. Berlin, 2005 [cit. 2017-10-03]. Dostupné z: https://www.fhi-berlin.mpg.de/~wolf/femtoweb/teaching/WS0506-wolf-festk/WS0506/material/magnetism_3_4.pdf
[88] Hysteresis in magnetic materials. *Hyperphysics* [online]. Georgia State University, 2016 [cit. 2017-10-03]. Dostupné z: http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/hyst.html
[89] Hysteresis loop for a ferro- or ferrimagnet. *Wikimedia Commons* [online]. 2014 [cit. 2017-10-03]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Magnetic_hysteresis.png
[90] Susceptibility. *Wikipedia: The Free Encyclopedia* [online]. 2011 [cit. 2017-10-05]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/File:Susceptibility.png
[91] Experimental Aspects of Lanthanide Single-Molecule Magnet Physics. PEDERSEN, Kasper S., Daniel N. WOODRUFF, Jesper BENDIX, Rodolphe CLÉRAC, Richard A. LAYFIELD a Muralee MURUGESU. *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*. Weinheim: Wiley-WCH Verlag & Co., 2015, s. 125-150. ISBN 978-3-527-67347-6.
[92] COLE, Kenneth S. a COLE Robert H. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 1941, **9**(4), 341–351. ISSN 0021-9606. Dostupné z: doi:10.1063/1.1750906
[93] Torque Magnetometry. *Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg* [online]. Strasbourg [cit. 2017-10-07]. Dostupné z: http://www.ipcms.unistra.fr
[94] Anisotropic spectra of s = ½ paramagnets. *School of Chemistry* [online]. University of Manchester [cit. 2017-10-09]. Dostupné z: http://www.chemistry.manchester.ac.uk/our-research/facilities/epr/introduction/anisotropic/
[95] ESCRICHE-TUR, FONT-BARDIA Luis, Mercè, ALBELA Belén a CORBELLA Montserrat. Determination of ZFS parameters from the EPR spectra of mono-, di- and trinuclear Mn ^{II} complexes: impact of magnetic coupling. *Dalton Trans.* [online]. 2017, **46**(8), 2699–2714. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C6DT04012H
[96] STOLL, Stefan a SCHWEIGER Arthur. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *Journal of Magnetic Resonance* [online]. 2006, **178**(1), 42–55. ISSN 10907807. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmr.2005.08.013
[97] EPR: Interpretation. *Chemistry LibreText* [online]. 2017 [cit. 2017-10-09]. Dostupné z: https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Magnetic_Resonance_Spectroscopies/Electron_Paramagnetic_Resonance/EPR%3A_Interpretation
[98] SHARROCK, Patrick a Milan MELNÍK. Copper(II) acetates: from dimer to monomer. *Canadian Journal of Chemistry* [online]. 1985, **63**(1), 52–56. ISSN 0008-4042. Dostupné z: doi:10.1139/v85-009
[99] GRIFFITHS, Robert B. Ferromagnetic Heat Capacity in an External Magnetic Field near the Critical Point. *Physical Review* [online]. 1969, **188**(2), 942–947. ISSN 0031-899X. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRev.188.942
[100] MIYAZAKI, Y., BHATTACHARJEE A., NAKANO M., SAITO K., S. AUBIN M J, EPPLEY H. J., CHRISTOU G., HENDRICKSON D. N. a SORAI M. Magnetic-field-dependent heat capacity of the single-molecule magnet [Mn12O12 (O2CEt)16(H2O)3]. *Inorganic Chemistry* [online]. 2001, **40**(26), 6632–6636. ISSN 00201669. Dostupné z: doi:10.1021/ic010567w
[101] HAAS, Sabrina. *Far-infrared spectroscopy of lanthanide-based molecular magnetic materials*. Stuttgart, 2015. Disertační. Universität Stuttgart: Fakultät Mathematik und Physik. Vedoucí práce Prof. Dr. Martin Dressel.
[102] RECHKEMMER, Yvonne, BREITGOFF Frauke D., VAN DER MEER Margarethe, ATANASOV Mihail, HAKL Michael, ORLITA Milan, NEUGEBAUER Petr, NEESE Frank, SARKAR Biprajit a VAN SLAGEREN Joris. A four-coordinate cobalt(II) single-ion magnet with coercivity and a very high energy barrier. *Nature Communications* [online]. 2016, **7**(Ii), 10467. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms10467
[103] BRADLEY, Justin M., THOMSON Andrew J., INGLIS Ross, MILIOS Constantinos J., BRECHIN Euan K. a PILIGKOS Stergios. MCD spectroscopy of hexanuclear Mn(iii) salicylaldoxime single-molecule magnets. *Dalton Transactions* [online]. 2010, **39**(41), 9904. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/c0dt00634c
[104] BELESI, M., ZONG X., BORSA F., MILIOS C. J. a S. PERLEPES P.. Proton NMR study in hexanuclear manganese single-molecule magnets. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* [online]. 2007, **75**(6), 1–7. ISSN 10980121. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.75.064414
[105] HARTER, A. G., CHAKOV N. E., ACHEY R., REYES A., KUHNS P., CHRISTOU G. a DALAL N. S.. 55Mn NMR spectra of Mn12 single-molecule magnets: Single crystal versus aligned powder studies. *Polyhedron* [online]. 2005, **24**(16–17), 2346–2349. ISSN 02775387. Dostupné z: doi:10.1016/j.poly.2005.03.117
[106] HOFMANN, Andrea, Zaher SALMAN, Matteo MANNINI, Alex AMATO, Luigi MALAVOLTI, Elvezio MORENZONI, Thomas PROKSCHA, Roberta SESSOLI a Andreas SUTER. Depth-dependent spin dynamics in thin films of TbPc 2 nanomagnets explored by low-energy implanted muons. *ACS Nano* [online]. 2012, **6**(9), 8390–8396. ISSN 19360851. Dostupné z: doi:10.1021/nn3031673
[107] GIANSIRACUSA, Marcus J., VONCI Michele, VAN DEN HEUVEL Willem, GABLE Robert W., MOUBARAKI Boujemaa, MURRAY Keith S., YU Dehong, MOLE Richard A., SONCINI Alessandro a BOSKOVIC Colette. Carbonate-Bridged Lanthanoid Triangles: Single-Molecule Magnet Behavior, Inelastic Neutron Scattering, and Ab Initio Studies. *Inorganic Chemistry* [online]. 2016, **55**(11), 5201–5214. ISSN 1520510X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.inorgchem.6b00108
[108] RUIZ, Eliseo, CANO Joan, ALVAREZ Santiago a ALEMANY Pere. Broken symmetry approach to calculation of exchange coupling constants for homobinuclear and heterobinuclear transition metal complexes. *Journal of Computational Chemistry* [online]. 1999, **20**(13), 1391–1400. ISSN 1096-987X. Dostupné z: doi:10.1002/(SICI)1096-987X(199910)20:13<1391::AID-JCC6>3.0.CO;2-J
[109] KAWAKAMI, T., TAKEDA R., NISHIHARA S., SAITO T., SHOJI M., YAMADA S., YAMANAKA S., KITAGAWA Y., OKUMURA M. a YAMAGUCHI K. Symmetry and Broken-Symmetry in Molecular Orbital Descriptions of Unstable Molecules. 3. The Nature of Chemical Bonds of Spin Frustrated Systems. *J. Phys. Chem. A* [online]. 2007, **113**(52), 15281–15297. Dostupné z: doi:10.1021/jp905991r
[110] WÜLLEN, Christoph Van. Broken symmetry approach to density functional calculation of magnetic anisotropy or zero field splittings for multinuclear complexes with antiferromagnetic coupling The ZORA (MP) Hamiltonian , Switch. *J. Phys. Chem. A* [online]. 2009, **113**(43), 11535–11540. Dostupné z: doi:10.1021/jp902823m

[111] Computational Modelling of the Magnetic Properties of Lanthanide Compounds. LAYFIELD, Richard A. a Muralee MURUGESU. *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co., 2015, s. 153-181. ISBN 978-3-527-67350-6.
[112] CHIBOTARU, L. F. a UNGUR L.. Ab initio calculation of anisotropic magnetic properties of complexes. I. Unique definition of pseudospin Hamiltonians and their derivation. *Journal of Chemical Physics* [online]. 2012, **137**(6). ISSN 00219606. Dostupné z: doi:10.1063/1.4739763
[113] Single Molecule Magnets: The Data Storage of the Future. *ScIU: Conversations in Science @ Indiana University* [online]. 2017 [cit. 2017-10-13]. Dostupné z: http://blogs.iu.edu/sciu/2017/01/31/single-molecule-magnets/
[114] MANNINI, Matteo, PINEIDER Francesco, SAINCTAVIT Philippe, DANIELI Chiara, OTERO Edwige, SCIANCALEPORE Corrado, TALARICO Anna Maria, ARRIO Marie-Anne, CORNIA Andrea, GATTESCHI Dante a SESSOLI Roberta. Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface. *Nature Materials* [online]. 2009, **8**(3), 194–197. ISSN 1476-1122. Dostupné z: doi:10.1038/nmat2374
[115] Magnetic Force Microscopy (MFM). *Park Systems* [online]. [cit. 2017-10-13]. Dostupné z: http://www.parkafm.com/index.php/park-spm-modes/96-magnetic-properties/247-magnetic-force-microscopy-mfm
[116] HAO, Hua, XiaoHong ZHENG, Ting JIA a Zhi ZENG. Room temperature memory device using single-molecule magnets. *RSC Adv.* [online]. 2015, **5**(67), 54667–54671. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C5RA07774E
[117] AROMI, Guillem, LUIS, Fernando a ROUBEAU Olivier. Lanthanide Complexes as Realizations of Qubits and Qugates for Quantum Computing. LAYFIELD, Richard A. a Muralee MURUGESU. *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co., 2015, s. 185-223. ISBN 978-3-527-67350-6.
[118] AROMÍ, Guillem, David AGUILÀ, Patrick GAMEZ, Fernando LUIS a Olivier ROUBEAU. Design of magnetic coordination complexes for quantum computing. *Chem. Soc. Rev.* [online]. 2012, **41**(2), 537–546. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/C1CS15115K
[119] ZHU, L., K. L. YAO a Z. L. LIU. Molecular spin valve and spin filter composed of single-molecule magnets. *Applied Physics Letters* [online]. 2010, **96**(8). ISSN 00036951. Dostupné z: doi:10.1063/1.3319506
[120] LAW, J. Y., V. FRANCO, P. KEBLINSKI a R. V. RAMANUJAN. Active transient cooling by magnetocaloric materials. *Applied Thermal Engineering* [online]. 2013, **52**(1), 17–23. ISSN 13594311. Dostupné z: doi:10.1016/j.applthermaleng.2012.11.001
[121] ROMERO GÓMEZ, J., R. FERREIRO GARCIA, A. DE MIGUEL CATOIRA a M. ROMERO GÓMEZ. *Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration* [online]. 2013. ISBN 1364-0321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2012.09.027
[122] LIU, Jun-Liang, Yan-Cong CHEN, Fu-Sheng GUO a Ming-Liang TONG. Recent advances in the design of magnetic molecules for use as cryogenic magnetic coolants. *Coordination Chemistry Reviews* [online]. 2014, **281**, 26–49 [vid. 2015-01-09]. ISSN 00108545. Dostupné z: doi:10.1016/j.ccr.2014.08.013
[123] HERCHEL, Radovan, Kamil KOTRLE a Zdeněk TRÁVNÍČEK. Magnetorefrigeration capability of a gadolinium(iii) coordination polymer containing trimesic acid: a correlation between the isothermal magnetic entropy change and the gadolinium content. *RSC Adv.* [online]. 2017, **7**(49), 30763–30769. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C7RA04945E
[124] Pentagonal Bipyramid. *ClipArt ETC* [online]. Florida Center for Instructional Technology, 2007 [cit. 2017-10-22]. Dostupné z: http://etc.usf.edu/clipart/42700/42726/bipyramid-05_42726.htm
[125] CHEN, Yan Cong, Jun Liang LIU, Liviu UNGUR, Jiang LIU, Quan Wen LI, Long Fei WANG, Zhao Ping NI, Liviu F. CHIBOTARU, Xiao Ming CHEN a Ming Liang TONG. Symmetry-Supported Magnetic Blocking at 20 K in Pentagonal Bipyramidal Dy(III) Single-Ion Magnets. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2016, **138**(8), 2829–2837. ISSN 15205126. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.5b13584
[126] BRUNET, Gabriel, Fatemah HABIB, Ilia KOROBKOV a Muralee MURUGESU. Slow Magnetic Relaxation Observed in Dysprosium Compounds Containing Unsupported Near-Linear Hydroxo- and Fluoro-Bridges. *Inorganic Chemistry* [online]. 2015, **54**(13), 6195–6202. ISSN 1520510X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.inorgchem.5b00343
[127] DING, You Song, Nicholas F. CHILTON, Richard E.P. WINPENNY a Yan Zhen ZHENG. On Approaching the Limit of Molecular Magnetic Anisotropy: A Near-Perfect Pentagonal Bipyramidal Dysprosium(III) Single-Molecule Magnet. *Angewandte Chemie - International Edition* [online]. 2016, **55**(52), 16071–16074. ISSN 15213773. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201609685
[128] HUANG, Xing-Cai, Ming ZHANG, Dayu WU, Dong SHAO, Xin-Hua ZHAO, Wei HUANG a Xin-Yi WANG. Single molecule magnet behavior observed in a 1-D dysprosium chain with quasi-D 5h symmetry. *Dalton Trans.* [online]. 2015, **44**(48), 20834–20838. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C5DT04147C
[129] JHU, Zih-Rong, Chen-I YANG a Gene-Hsiang LEE. Two new series of rare-earth organic frameworks involving two structural architectures: syntheses, structures and magnetic properties. *CrystEngComm* [online]. 2013, **15**(13), 2456. ISSN 1466-8033. Dostupné z: doi:10.1039/c3ce26766k
[130] SHE, Shixiong, Bingcheng LIU, Yan YANG, Zhaojing BA, Li GONG, Bo WANG a Shixiong MIN. Slow magnetic relaxation in a carboxylate-bridged one dimensional dysprosium complex. *Inorganic Chemistry Communications* [online]. 2015, **61**, 132–135. ISSN 13877003. Dostupné z: doi:10.1016/j.inoche.2015.09.009
[131] CHEN, Qi, Fang MA, Yin Shan MENG, Hao Ling SUN, Yi Quan ZHANG a Song GAO. Assembling Dysprosium Dimer Units into a Novel Chain Featuring Slow Magnetic Relaxation via Formate Linker. *Inorganic Chemistry* [online]. 2016, **55**(24), 12904–12911. ISSN 1520510X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.inorgchem.6b02276
[132] HAN, Song De, Qing Lun WANG, Jian XU a Xian He BU. Anion-Triggered Modulation of Structure and Magnetic Properties of Copper(I)-Dysprosium(III) Complexes Derived from 1-Hydroxybenzotriazolate. *European Journal of Inorganic Chemistry* [online]. 2015, **2015**(32), 5379–5386. ISSN 10990682. Dostupné z: doi:10.1002/ejic.201500799
[133] YUE, Yumei, Jingwen SUN, Pengfei YAN a Guangming LI. Single molecule magnet of flexible Salen-type dysprosium coordination polymer with 1D ionic chain structure. *Inorganic Chemistry Communications* [online]. 2015, **51**, 42–45. ISSN 13877003. Dostupné z: doi:10.1016/j.inoche.2014.11.007
[134] WANG, Wen Min, WANG Shi Yu, ZHANG Hong Xia, ZHAO Bin, ZOU Ji Yong, GAO Hong Ling a CUI Jian Zhong. Single-molecule magnet behavior of a dinuclear dysprosium compound constructed by 8-hydroxyquinoline Schiff base and β-diketonate ligands. Inorganica Chimica Acta [online]. 2016, 439, 106–110. ISSN 00201693. Dostupné z: doi:10.1016/j.ica.2015.10.008
[135] WANG, Wen Min, REN Yue Hong, WANG Song, ZHANG Cai Feng, WU Zhi Lei, ZHANG Heng a FANG Ming. Lanthanide dinuclear complexes constructed by 8-hydroxyquinoline Schiff base showing magnetic refrigeration and slow magnetic relaxation. *Inorganica Chimica Acta* [online]. 2016, **453**, 452–456. ISSN 00201693. Dostupné z: doi:10.1016/j.ica.2016.09.002

[136] WANG, Wen Min, ZHAO Xiao Yu, QIAO Hui, Li BAI, HAN Hong Fei, FANG Ming, WU Zhi Lei a ZOU Ji Yong. Modulating the single-molecule magnet behaviour in phenoxo-O bridged Dy2 systems via subtle structural variations. *Journal of Solid State Chemistry* [online]. 2017, **253**(April), 154–160. ISSN 1095726X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jssc.2017.05.038
[137] SUN, Ou, SUN Wenbin, CHEN Peng, GAO Ting, LI Hongfeng, LI Guangming, HOU Guangfeng a YAN Pengfei. Observation of single-molecule magnetic behavior in dinuclear Schiff base dysprosium(III) complex. *Synthetic Metals* [online]. 2016, **211**, 142–146. ISSN 03796779. Dostupné z: doi:10.1016/j.synthmet.2015.11.032
[138] SUN, Hao, WU Lina, YUAN Wenjiao, ZHAO Jiquan a LIU Yali. Phenoxo-O bridged dinuclear lanthanide complexes based on a multitooth Schiff base ligand: Structures, fluorescence properties and single-molecule magnet behavior. *Inorganic Chemistry Communications* [online]. 2016, **70**, 164–167. ISSN 13877003. Dostupné z: doi:10.1016/j.inoche.2016.06.008
[139] CHIEN, Yu Ling, CHANG Ming Wen, TSAI Yuan Che, LEE Gene Hsian, SHEU Wen Shyan a YANG En Che. New salen-type dysprosium(III) double-decker and triple-decker complexes. *Polyhedron* [online]. 2015, **102**, 8–15. ISSN 02775387. Dostupné z: doi:10.1016/j.poly.2015.07.048
[140] XUE, Yun Shan, BIAN Jin Cai, WU Meng Meng, CHENG Pei Yun, WANG Wen Min, WU Zhi Lei a FANG Ming. Ligand field tuning single-molecule magnet behaviors of two dysprosium dinuclear compounds. *Polyhedron* [online]. 2017, **138**, 306–311. ISSN 02775387. Dostupné z: doi:10.1016/j.poly.2017.09.028
[141] ZHANG, Hong Xia, WANG Shi Yu, Wen WANG Min, GAO Hong Ling a CUI Jian Zhong. Syntheses and characterization of five rare earth complexes constructed by 8-hydroxyquinoline derivative ligands: Single-molecule magnet behavior in dysprosium(III) complex. *Inorganic Chemistry Communications* [online]. 2015, **62**, 94–97. ISSN 13877003. Dostupné z: doi:10.1016/j.inoche.2015.10.030
[142] WANG, Wen Min, WANG Song, WU Zhi Lei, RAN Yun Gen, REN Yue Hong, ZHANG Cai Feng a FANG Ming. Two phenoxo-O bridged Dy2complexes based on 8-hydroxyquinolin derivatives with different magnetic relaxation features. *Inorganic Chemistry Communications* [online]. 2017, **76**, 48–51. ISSN 13877003. Dostupné z: doi:10.1016/j.inoche.2017.01.001
[143] HUANG, Wei, ZHENG Zhe a WU Dayu. Synthesis, structure and single-molecule magnet characterization of Dy2 dinuclear complexes with an 8–hydroxyquinoline carbohydrazone ligand. *Inorganic Chemistry Communications* [online]. 2017, **84**, 40–44. ISSN 13877003. Dostupné z: doi:10.1016/j.inoche.2017.07.011
[144] CHEN, Qi, Jian LI, MENG Yin Shan, SUN Hao Ling, ZHANG Yi Quan, SUN Jun Liang a GAO Song. Tuning Slow Magnetic Relaxation in a Two-Dimensional Dysprosium Layer Compound through Guest Molecules. *Inorganic Chemistry* [online]. 2016, **55**(16), 7980–7987. ISSN 1520510X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.inorgchem.6b01014
[145] MUKHERJEE, Soumya, LU Jingjing, VELMURUGAN Gunasekaran, SINGH Shweta, RAJARAMAN Gopalan, TANG Jinkui a GHOSH Sujit K. Influence of Tuned Linker Functionality on Modulation of Magnetic Properties and Relaxation Dynamics in a Family of Six Isotypic Ln2 (Ln = Dy and Gd) Complexes. *Inorganic Chemistry* [online]. 2016, **55**(21), 11283–11298. ISSN 1520510X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.inorgchem.6b01863
[146] DONG, Hui-Ming, Hai-Yan LI, Yi-Quan ZHANG, En-Cui YANG a Xiao-Jun ZHAO. Magnetic Relaxation Dynamics of a Centrosymmetric **Dy $_2$** Single-Molecule Magnet Triggered by Magnetic-Site Dilution and External Magnetic Field. *Inorganic Chemistry* [online]. 2017, **56**(10), 5611–5622. ISSN 0020-1669. Dostupné z: doi:10.1021/acs.inorgchem.6b03089
[147] BISWAS, Sourav, Sourav DAS, Guillaume ROGEZ a Vadapalli CHANDRASEKHAR. Hydrazone-Ligand-Based Homodinuclear Lanthanide Complexes: Synthesis, Structure, and Magnetism. *European Journal of Inorganic Chemistry* [online]. 2016, **2016**(20), 3322–3329. ISSN 10990682. Dostupné z: doi:10.1002/ejic.201600335
[148] LIN, Shuang-Yan, Gong-Feng XU, Lang ZHAO, Yun-Nan GUO, Yang GUO a Jinkui TANG. Observation of slow magnetic relaxation in triple-stranded lanthanide helicates. *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* [online]. 2011, **40**(32), 8213–8217. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/c1dt10729a
[149] ZOU, Lifei, Lang ZHAO, Peng CHEN, Yun-Nan GUO, Yang GUO, Yun-Hui LI a Jinkui TANG. Phenoxido and alkoxido-bridged dinuclear dysprosium complexes showing single-molecule magnet behaviour. *Dalton Transactions* [online]. 2012, **41**(10), 2966. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/c2dt12235a
[150] LIU, Ruina, Congming ZHANG, Licun LI, Daizheng LIAO a Jean-Pascal SUTTER. Ligand substitution effect on single-molecule magnet behavior in dinuclear dysprosium complexes with radical functionalized phenol as bridging ligands. *Dalton Transactions* [online]. 2012, **41**(39), 12139. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/c2dt31310c
[151] WANG, Hailong, Chenxi LIU, Tao LIU, Suyuan ZENG, Wei CAO, Qi MA, Chunying DUAN, Jianmin DOU a Jianzhuang JIANG. Mixed (phthalocyaninato)(Schiff-base) di-dysprosium sandwich complexes. Effect of magnetic coupling on the SMM behavior. *Dalton Transactions* [online]. 2013, **42**(43), 15355. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/c3dt51590g
[152] YANG, Fen, Qi ZHOU, Guang ZENG, Guanghua LI, Lu GAO, Zhan SHI a Shouhua FENG. Anion effects on the structures and magnetic properties of binuclear lanthanide single-molecule magnets. *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* [online]. 2014, **43**(3), 1238–45. ISSN 1477-9234. Dostupné z: doi:10.1039/c3dt52634h
[153] BAG, Prasenjit, Chandresh Kumar RASTOGI, Sourav BISWAS, Sri SIVAKUMAR, Valeriu MEREACRE a Vadapalli CHANDRASEKHAR. Homodinuclear lanthanide {Ln $_2$ } (Ln = Gd, Tb, Dy, Eu) complexes prepared from an o-vanillin based ligand: luminescence and single-molecule magnetism behavior. *Dalton Trans.* [online]. 2015, **44**(9), 4328–4340. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C4DT03429E
[154] ANASTASIADIS, Nikolaos C., Dimitris A. KALOFOLIAS, Aggelos PHILIPPIDIS, Sofia TZANI, Catherine P. RAPTOPOULOU, Vassilis PSYCHARIS, Constantinos J. MILIOS, Albert ESCUER a Spyros P. PERLEPES. A family of dinuclear lanthanide(<scp>iii</scp>) complexes from the use of a tridentate Schiff base. *Dalton Trans.* [online]. 2015, **44**(22), 10200–10209. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C5DT01218J
[155] SHEN, Hai-Yun, Wen-Min WANG, Yan-Xia BI, Hong-Ling GAO, Shuang LIU a Jian-Zhong CUI. Luminescence, magnetocaloric effect and single-molecule magnet behavior in lanthanide complexes based on a tridentate ligand derived from 8-hydroxyquinoline. *Dalton Trans.* [online]. 2015, **44**(43), 18893–18901. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C5DT02894A
[156] KE, Hongshan, Sheng ZHANG, Xin LI, Qing WEI, Gang XIE, Wenyuan WANG a Sanping CHEN. A Dy $_2$ single-molecule magnet with benzoate anions and phenol-O $^-$ bridging groups. *Dalton Trans.* [online]. 2015, **44**, 21025–21031. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C5DT03607K
[157] WANG, Shi-Yu, Wen-Min WANG, Hong-Xia ZHANG, Hai-Yun SHEN, Li JIANG, Jian-Zhong CUI a Hong-Ling. GAO. Seven phenoxido-bridged complexes encapsulated by 8-hydroxyquinoline Schiff base derivatives and β-diketone ligands: single-molecule magnet, magnetic refrigeration and luminescence properties. *Dalton Transactions* [online]. 2016, **45**(8), 3362–3371. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C5DT04391C

[158] ZHANG, Wan-Ying, Yong-Mei TIAN, Hong-Feng LI, Peng CHEN, Wen-Bin SUN, Yi-Quan ZHANG a Peng-Fei YAN. A series of dinuclear Dy(<scp>iii</scp>) complexes bridged by 2-methyl-8-hydroxylquinoline: replacement on the periphery coordinated β-diketonate terminal leads to different single-molecule magnetic properties. *Dalton Trans.* [online]. 2016, **45**(9), 3863–3873. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C5DT04449A
[159] WANG, Wen-min, Wan-zhen QIAO, Hong-xia ZHANG, Shi-yu WANG, Yao-yao NIE, Hong-man CHEN, Zhen LIU, Hong-ling GAO, Jian-zhong CUI a Bin ZHAO. Structures and magnetic properties phenoxo-O bridged dinuclear lanthanide dependent magnetic relaxation behavior †. *Dalton Transactions* [online]. 2016, **45**, 8182–8191. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/c6dt00220j
[160] ZHANG, Jin, Haifeng ZHANG, Yanmei CHEN, Xiangfei ZHANG, Yahong LI, Wei LIU a Yaping DONG. A series of dinuclear lanthanide complexes with slow magnetic relaxation for Dy_2 and Ho_2. *Dalton Trans.* [online]. 2016, **45**(41), 16463–16470. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C6DT02962K
[161] ZHANG, Kun, Chen YUAN, Fu-Sheng GUO, Yi-Quan ZHANG a Yao-Yu WANG. Fine-tuning terminal solvent ligands to rationally enhance the energy barrier in dinuclear dysprosium single-molecule magnets. *Dalton Trans.* [online]. 2017, **46**(1), 186–192. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C6DT04231G
[162] SHEN, Hai-Yun, Wen-Min WANG, Hong-Ling GAO a Jian-Zhong CUI. Near-infrared luminescence and SMM behaviors of a family of dinuclear lanthanide 8-quinolinolate complexes. *RSC Adv.* [online]. 2016, **6**(41), 34165–34174. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/C6RA02656G
[163] MACHATA, Marek, Radovan HERCHEL, Ivan NEMEC a Zdeněk TRÁVNÍČEK. Crystal structures and magnetic properties of two series of phenoxo- *O* bridged dinuclear Ln_2 (Ln = Gd, Tb, Dy) complexes. *Dalton Transactions* [online]. 2017, **46**(46), 16294–16305. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C7DT03441E
[164] HOŁYŃSKA, Małgorzata, Rodolphe CLÉRAC a Mathieu ROUZIÈRES. Lanthanide Complexes with Multidentate Oxime Ligands as Single-Molecule Magnets and Atmospheric Carbon Dioxide Fixation Systems. *Chemistry - A European Journal* [online]. 2015, **21**(38), 13321–13329. ISSN 15213765. Dostupné z: doi:10.1002/chem.201501824
[165] HUTCHINGS, Amy Jayne, Fatemah HABIB, Rebecca J. HOLMBERG, Ilia KOROBKOV a Muralee MURUGESU. Structural rearrangement through lanthanide contraction in dinuclear complexes. *Inorganic Chemistry* [online]. 2014, **53**(4), 2102–2112. ISSN 00201669. Dostupné z: doi:10.1021/ic402682r
[166] GUO, Yun Nan, Xiao Hua CHEN, Shufang XUE a Jinkui TANG. Modulating magnetic dynamics of three Dy2 complexes through keto-enol tautomerism of the o-vanillin picolinoylhydrazone ligand. *Inorganic Chemistry* [online]. 2011, **50**(19), 9705–9713. ISSN 00201669. Dostupné z: doi:10.1021/ic2014978
[167] HABIB, Fatemah, Gabriel BRUNET, Veacheslav VIERU, Ilia KOROBKOV, Liviu F. CHIBOTARU a Muralee MURUGESU. Significant enhancement of energy barriers in dinuclear dysprosium single-molecule magnets through electron-withdrawing effects. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2013, **135**(36), 13242–13245. ISSN 00027863. Dostupné z: doi:10.1021/ja404846s
[168] LI, Min, Haipeng WU, Sheng ZHANG, Lin SUN, Hongshan KE, Qing WEI, Gang XIE, Sanping CHEN a Shengli GAO. Fine-Tuning Ligand Fields with Schiff-Base Ligands in Dy2 Compounds. *European Journal of Inorganic Chemistry* [online]. 2017, **2017**(4), 811–819. ISSN 10990682. Dostupné z: doi:10.1002/ejic.201601188
[169] ZHANG, Li, Peng ZHANG, Lang ZHAO, Shuang Yan LIN, Shufang XUE, Jinkui TANG a Zhiliang LIU. Two locally chiral dysprosium compounds with salen-type ligands that show slow magnetic relaxation behavior. *European Journal of Inorganic Chemistry* [online]. 2013, (8), 1351–1357. ISSN 14341948. Dostupné z: doi:10.1002/ejic.201201336
[170] WANG, Kai, Zi-Lu CHEN, Hua-Hong ZOU, Shu-Hua ZHANG, Yan LI, Xiu-Qing ZHANG, Wei-Yin SUN a Fu-Pei LIANG. Diacylhydrazone-assembled $\{Ln_{11}\}$ nanoclusters featuring a “double-boats conformation” topology: synthesis, structures and magnetism. *Dalton Transactions* [online]. 2018, **47**(7), 2337–2343. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C7DT03179C
[171] WU, Jianfeng, Xiao-Lei LI, Lang ZHAO, Mei GUO a Jinkui TANG. Enhancement of Magnetocaloric Effect through Fixation of Carbon Dioxide: Molecular Assembly from Ln_4 to Ln_4 Cluster Pairs. *Inorganic Chemistry* [online]. 2017, **56**(7), 4104–4111. ISSN 0020-1669. Dostupné z: doi:10.1021/acs.inorgchem.7b00094
[172] LI, Yi-Ming, Wei-Wei KUANG, Li-Li ZHU, Yun XU a Pei-Pei YANG. Two Discrete Ln_{12} Shelf-Shaped Clusters: Magnetic Studies Reveal a Significant Cryogenic Magnetocaloric Effect and Slow Magnetic Relaxation. *European Journal of Inorganic Chemistry* [online]. 2016, **2016**(31), 4996–5003. ISSN 14341948. Dostupné z: doi:10.1002/ejic.201600556
[173] PASATOIU, Traian D., Alberto GHIRRI, Augustin M. MADALAN, Marco AFFRONTE a Marius ANDRUH. Octanuclear $[Ni^{II}_4 Ln^{III}_4]$ complexes. Synthesis, crystal structures and magnetocaloric properties. *Dalton Trans.* [online]. 2014, **43**(24), 9136–9142. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C4DT00515E
[174] WANG, Wen Min, Hong Xia ZHANG, Shi Yu WANG, Hai Yun SHEN, Hong Ling GAO, Jian Zhong CUI a Bin ZHAO. Ligand Field Affected Single-Molecule Magnet Behavior of Lanthanide(III) Dinuclear Complexes with an 8-Hydroxyquinoline Schiff Base Derivative as Bridging Ligand. *Inorganic Chemistry* [online]. 2015, **54**(22), 10610–10622. ISSN 1520510X. Dostupné z: doi:10.1021/acs.inorgchem.5b01404
[175] UPADHYAY, Apoorva, Navatha KOMATIREDDY, Alberto GHIRRI, Floriana TUNA, Stuart K. LANGLEY, Anant K. SRIVASTAVA, E. Carolina SAÑUDO, Boujemaa MOUBARAKI, Keith S. MURRAY, Eric J. L. MCINNES, Marco AFFRONTE a Maheswaran SHANMUGAM. Synthesis and magnetothermal properties of a ferromagnetically coupled Ni^{II}–Gd^{III}–Ni^{II} cluster. *Dalton Trans.* [online]. 2014, **43**(1), 259–266. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C3DT52384E
[176] GRIFFITHS, Kieran, Chris HARDING, Vasiliki N. DOKOROU, Edward LOUKOPOULOS, Stavroula I. SAMPANI, Alaa ABDUL-SADA, Graham J. TIZZARD, Simon J. COLES, Giulia LORUSSO, Marco EVANGELISTI, Albert ESCUER a George E. KOSTAKIS. Heptanuclear Disk-Like MII3LnIII4 (M = Ni, Co) Coordination Clusters: Synthesis, Structures and Magnetic Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry* [online]. 2017, **2017**(33), 3938–3945. ISSN 10990682. Dostupné z: doi:10.1002/ejic.201700728
[177] KE, Hongshan, Xiaohua LU, Wen WEI, Wenyuan WANG, Gang XIE a Sanping CHEN. Unusual undecanuclear heterobimetallic $Zn_4 Ln_7$ (Ln = Gd, Dy) nano-sized clusters encapsulating two peroxide anions through spontaneous intake of dioxygen. *Dalton Trans.* [online]. 2017, **46**(25), 8138–8145. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C7DT01501A
[178] CANAJ, Angelos B., Dimitris A. KALOFOLIAS, Milosz SICZEK, Tadeusz LIS, Robbie MCNAB, Giulia LORUSSO, Ross INGLIS, Marco EVANGELISTI, Constantinos J. MILIOS, M. EVANGELISTI, E. K. BRECHIN a M. SHANMUGAM. Tetradecanuclearity in 3d–4f chemistry: relaxation and magnetocaloric effects in [NiII6LnIII8] species. *Dalton Trans.* [online]. 2017, **46**(11), 3449–3452. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C7DT00102A

[179] CANAJ, Angelos B., Milosz SICZEK, Marta OTRĘBA, Tadeusz LIS, Giulia LORUSSO, Marco EVANGELISTI a Constantinos J. MILIOS. Building 1D lanthanide chains and non-symmetrical [Ln 2] "triple-decker" clusters using salen-type ligands: magnetic cooling and relaxation phenomena. *Dalton Trans.* [online]. 2016, (20), 18591–18602. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C6DT02932A
[180] WANG, Wen Min, Xiao Fen GUAN, Xiao Di LIU, Meng FANG, Cai Feng ZHANG, Ming FANG a Zhi Lei WU. Two Gd2compounds constructed by 8-hydroxyquinoline Schiff base ligands: Synthesis, structure, and magnetic refrigeration. *Inorganic Chemistry Communications* [online]. 2017, **79**, 8–11. ISSN 13877003. Dostupné z: doi:10.1016/j.inoche.2017.03.014
[181] WANG, Wen Min, Hong Hong LIU, Liu Ting HE, Xue Rong HAN, Zhi Lei WU, Yun Gen RAN, Ji Yong ZOU a Ming FANG. Structures, luminescence properties, magnetocaloric effect and slow magnetic relaxation of three Ln (III) complexes based on 8-hydroxyquinoline Schiff-base ligand. *Polyhedron* [online]. 2017, **133**, 119–124. ISSN 02775387. Dostupné z: doi:10.1016/j.poly.2017.04.034
[182] AHMED, Naushad, Chinmoy DAS, Shefali VAIDYA, Anant Kumar SRIVASTAVA, Stuart K. LANGLEY, Keith S. MURRAY, Maheswaran SHANMUGAM. Probing the magnetic and magnetothermal properties of M(ii)–Ln(iii) complexes (where M(ii) = Ni or Zn; Ln(iii) = La or Pr or Gd). *Dalton Trans.* [online]. 2014, **43**(46), 17375–17384. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C4DT02360A
[183] GAO, Hong-Ling, Li JIANG, Shuang LIU, Hai-Yun SHEN, Wen-Min WANG a Jian-Zhong CUI. Multiple magnetic relaxation processes, magnetocaloric effect and fluorescence properties of rhombus-shaped tetranuclear rare earth complexes. *Dalton Transactions* [online]. 2016, **45**(1), 253–264. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C5DT03790E
[184] CHANG, Yi-Xin, Wen-Min WANG, Ru-Xia ZHANG, Hai-Yun SHEN, Xiao-Pu ZHOU, Ni-Ni WANG, Jian-Zhong CUI a Hong-Ling GAO. Dinuclear Ln(<scp>iii</scp>) complexes constructed from an 8-hydroxyquinoline Schiff base derivative with different terminal groups show differing slow magnetic relaxation. *New J. Chem.* [online]. 2017, **41**(14), 6251–6261. ISSN 1144-0546. Dostupné z: doi:10.1039/C6NJ04035G
[185] GAO, Hong-Ling, Xiao-Pu ZHOU, Yan-Xia BI, Hai-Yun SHEN, Wen-Min WANG, Ni-Ni WANG, Yi-Xin CHANG, Ru-Xia ZHANG a Jian-Zhong CUI. A Dy4 single-molecule magnet and its Gd(<scp>iii</scp>), Tb(<scp>iii</scp>), Ho(<scp>iii</scp>), and Er(<scp>iii</scp>) analogues encapsulated by an 8-hydroxyquinoline Schiff base derivative and β-diketonate coligand. *Dalton Trans.* [online]. 2017, **46**(14), 4669–4677. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C7DT00118E
[186] GAO, Hong-ling, Ni-ni WANG, Wen-min WANG, Hai-yun SHEN, Xiao-pu ZHOU, Yi-xin CHANG, Ru-xia ZHANG a Jian-zhong CUI. Fine-tuning the magnetocaloric e ff ect and SMMs behaviors of coplanar RE 4 complexes by. *Inorganic Chemistry Frontiers* [online]. 2017, **4**, 860–870. ISSN 2052-1553. Dostupné z: doi:10.1039/c7qi00034k
[187] GAO, Hong-ling, Shao-xia HUANG, Xiao-pu ZHOU, Zhen LIU a Jian-zhong CUI. Magnetic properties and structure of tetranuclear lanthanide complexes based on 8-hydroxylquinoline Schi ff base derivative and [online]. 2018, 3503–3511. Dostupné z: doi:10.1039/c8dt00063h
[188] SOCRATES, George. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. 3. John Wiley & Sons, 2001. ISBN 0-471-85298-8.
[189] NAKAMOTO, Kazuo. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 3. New York: John Wiley, 1986. ISBN 04-710-1066-9.
[190] CASANOVA, David, Pere ALEMANY, Josep M. BOFILL a Santiago ALVAREZ. Shape and symmetry of heptacoordinate transition-metal complexes: Structural trends. *Chemistry - A European Journal* [online]. 2003, **9**(6), 1281–1295. ISSN 09476539. Dostupné z: doi:10.1002/chem.200390145
[191] KOTRLE, Kamil. *Magnetické vlastnosti vícejaderných a polymerních koordinačních sloučenin lanthanoidů*. Olomouc, 2016. Bakalářská. Univerzita Palackého v Olomouci. Vedoucí práce Doc. Ing. Radovan Herchel, Ph.D.
[192] LUIS, F., J. BARTOLOMÉ, J. F. FERNÁNDEZ, J. TEJADA, J. M. HERNÁNDEZ, X. X. ZHANG a R. ZIOLO. Thermally activated and field-tuned tunneling in Mn12Ac studied by ac magnetic susceptibility. *Physical Review B* [online]. 1997, **55**(17), 11448–11456. ISSN 0163-1829. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.55.11448
[193] NEMEC, Ivan, Radovan HERCHEL a Zdenek TRAVNICEK. Two polymorphic Co(II) field-induced single-ion magnets with enormous angular distortion from the ideal octahedron. *Dalton Transactions* [online]. 2017, 1614–1623. ISSN 1477-9226. Dostupné z: doi:10.1039/C7DT03992A
[194] MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I. *The Journal of Chemical Physics* [online]. 1955, **23**(10), 1833–1840. ISSN 00219606. Dostupné z: doi:10.1063/1.1740588
[195] LÖWDIN, Per Olov. Quantum theory of many-particle systems. I. Physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction. *Physical Review* [online]. 1955, **97**(6), 1474–1489. ISSN 0031899X. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRev.97.1474
[196] HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica Chimica Acta* [online]. 1977, **44**(2), 129–138. ISSN 00405744. Dostupné z: doi:10.1007/BF00549096
[197] BRENEMAN, Curt M. a Kenneth B. WIBERG. Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis. *Journal of Computational Chemistry* [online]. 1990, **11**(3), 361–373. ISSN 1096987X. Dostupné z: doi:10.1002/jcc.540110311
[198] NEESE, Frank. The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* [online]. 2012, **2**(1), 73–78. ISSN 17590876. Dostupné z: doi:10.1002/wcms.81
[199] YANAI, Takeshi, David P. TEW a Nicholas C. HANDY. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters* [online]. 2004, **393**(1–3), 51–57. ISSN 00092614. Dostupné z: doi:10.1016/j.cplett.2004.06.011
[200] WEIGEND, Florian a Reinhart AHLRICHS. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2005, **7**(18), 3297. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/b508541a
[201] ARAVENA, Daniel, Frank NEESE a Dimitrios A. PANTAZIS. Improved Segmented All-Electron Relativistically Contracted Basis Sets for the Lanthanides. *Journal of Chemical Theory and Computation* [online]. 2016, **12**(3), 1148–1156. ISSN 15499626. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jctc.5b01048
[202] CHILTON, Nicholas F., David COLLISON, Eric J L MCINNES, Richard E P WINPENNY a Alessandro SONCINI. An electrostatic model for the determination of magnetic anisotropy in dysprosium complexes. *Nature Communications* [online]. 2013, **4**. ISSN 20411723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms3551

[203] BALDOVÍ, José J., Salvador CARDONA-SERRA, Juan M. CLEMENTE-JUAN, Eugenio CORONADO, Alejandro GAITA-ARIÑO a Andrew PALII. SIMPRE: A software package to calculate crystal field parameters, energy levels, and magnetic properties on mononuclear lanthanoid complexes based on charge distributions. *Journal of Computational Chemistry* [online]. 2013, **34**(22), 1961–1967. ISSN 01928651. Dostupné z: doi:10.1002/jcc.23341

[204] CHILTON, Nicholas F., Russell P. ANDERSON, Lincoln D. TURNER, Alessandro SONCINI a Keith S. MURRAY. *PHI: A powerful new program for the analysis of anisotropic monomeric and exchange-coupled polynuclear d - and f -block complexes* [online]. 2013. ISBN 0192-8651. Dostupné z: doi:10.1002/jcc.23234