

## Programma Short Term Mobility 2014

### Titolo del programma: Studio sperimentale di anelli antiferromagnetici molecolari mediante high field/high frequency Electron Paramagnetic Resonance (EPR)

Proponente: Alberto GHIRRI

CNR-Istituto Nanoscienze, via Campi 213/a, 41125 Modena.

Email: [alberto.ghirri@nano.cnr.it](mailto:alberto.ghirri@nano.cnr.it)

### Relazione Scientifica Finale

Durante il soggiorno presso il National High Magnetic Field Laboratory, Florida State University, Tallahassee (USA), effettuato dal 30/06/14 al 21/07/14, ho effettuato misure di spettroscopia Electron Paramagnetic Resonance (EPR) su clusters antiferromagnetici di magneti molecolari. Le misure sono state condotte con spettrometri in banda X e ad alta frequenza (fino a 330 GHz), sia onda continua che in modalità impulsata.

Tre strumenti con caratteristiche diverse sono stati utilizzati per lo studio dei campioni molecolari. Lo spettrometro denominato heterodyne è uno spettrometro in onda continua e impulsato che utilizza un magnete superconduttore a 12 T e tre frequenze quasi-ottiche (120.496, 240.992 and 330.00 GHz). Sono stati utilizzati anche uno spettrometro commerciale Bruker Elexsys-II sia in onda continua che impulsato in banda X e lo spettrometro denominato hyper, che lavora invece in onda continua a 94 GHz.

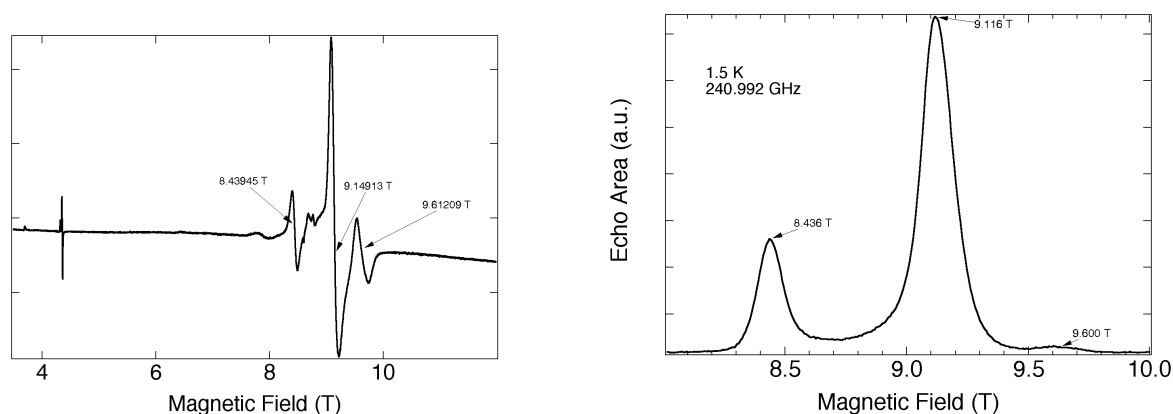


Fig. 1. Spettri CW-EPR (sx) e Echo-detected EPR (dx) misurati su un singolo cristallo di  $\text{Cr}_3\text{Zn}$  in funzione del campo magnetico applicato. Notare la corrispondenza tra i massimi dell'intensità dell'Hahn echo (dx) con le transizioni CW-EPR (sx).

Con lo spettrometro heterodyne abbiamo studiato diversi tipi di cristalli di anelli antiferromagnetici molecolari ( $\text{Cr}_7\text{Ni}$  e  $\text{Cr}_8\text{Zn}$ ) e triangoli molecolari ( $\text{Cr}_3$  e  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ ). In generale le misure sono state condotte seguendo la traccia seguente: Inizialmente abbiamo eseguito

misure in onda continua (CW) al variare della temperatura per investigare la variazione di popolazione relativa tra stato fondamentale ed eccitati. A bassa temperatura abbiamo quindi acquisito spettri con diverse orientazioni del cristallo rispetto alla direzione del campo magnetico principale, con lo scopo di valutare l'effetto dell'anisotropia. Alla temperatura più bassa (1.5 K) abbiamo investigato la saturazione del segnale CW, che fornisce un'indicazione sui tempi di rilassamento e dephasing. Siamo quindi passati dalla modalità CW a quella impulsata, dove abbiamo effettuato sequenze Hahn echo ( $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi - \tau - echo$ ) al variare del tempo di ritardo  $\tau$  per la misure del tempo di decoerenza spin-spin ( $T_2$ ) a temperature diverse. Abbiamo anche eseguito misure di saturation recovery per la stima di  $T_1$  e sequenze Rabi a tre impulsi.

Le misure CW-EPR (240.992 GHz) effettuate a bassa temperatura su un cristallo indicizzato di  $Cr_8Zn$ , mostrano tre transizioni principali a 9.116, 8.436 e 9.600 T (Fig. 1). In corrispondenza di questi valori di campo magnetico abbiamo effettuato sequenze Hahn echo ottimizzando la durata degli impulsi per massimizzare l'intensità dello spin echo. L'andamento in funzione del campo dell'intensità è mostrato in Fig. 1. La transizione a 9.116 T risulta essere la più intensa, seguita dalla transizione a 8.436 T. Le misure di decadimento dell'intensità dello spin echo, effettuate al variare di  $\tau$ , mostrano andamento quasi a singolo esponenziale e  $T_2 = 471$  ns per la transizione a 9.116 T, mentre  $T_2 = 658$  ns per la transizione a 8.436 T.

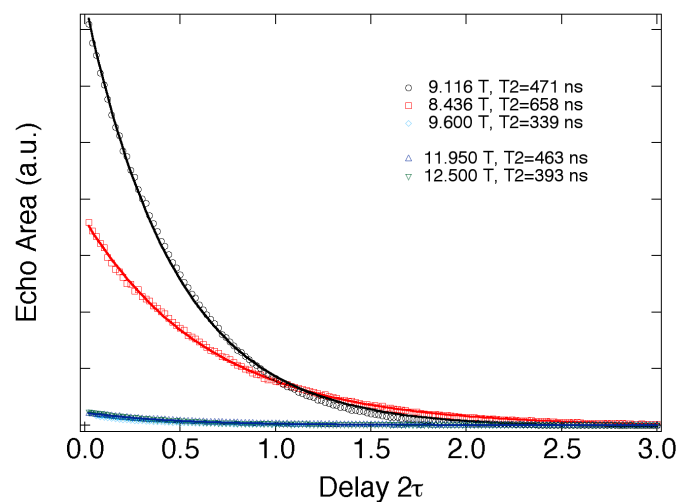


Fig. 2. Decadimento dell'intensità dell'Hahn echo per le transizioni a 9.116, 8.436 e 9.600 T (240.992 GHz); 11.950 e 12.500 T (336.000 GHz). Il fit con una funzione a singolo esponenziale fornisce i valori di  $T_2$  riportati nel grafico.

La sequenza di misure effettuata con il cristallo di  $Cr_8Zn$  è stata ripetuta anche con un cristallo di  $Cr_7Ni$ . In questo caso il  $T_2$  è risultato essere più breve (dell'ordine di 300 ns). Questo valore è in buon accordo con la misura in banda X effettuata con lo spettrometro Bruker. Lo svolgimento di sequenze tipo Rabi a tre impulsi ha mostrato il principio di oscillazioni coerenti che però sono rapidamente smorzate a causa del rapido decadimento di  $T_2$ .

Lo studio del tempo di rilassamento spin-fonone è stato effettuato mediante la tecnica del saturation recovery. Il decadimento in funzione del tempo del segnale misurato per le due transizioni a 8.436 e 9.116 T mostra un andamento a due esponenziali con costante di tempo

differente (Fig. 3), che può essere interpretato come effetto combinato della diffusione spettrale e del rilassamento spin-fonone.

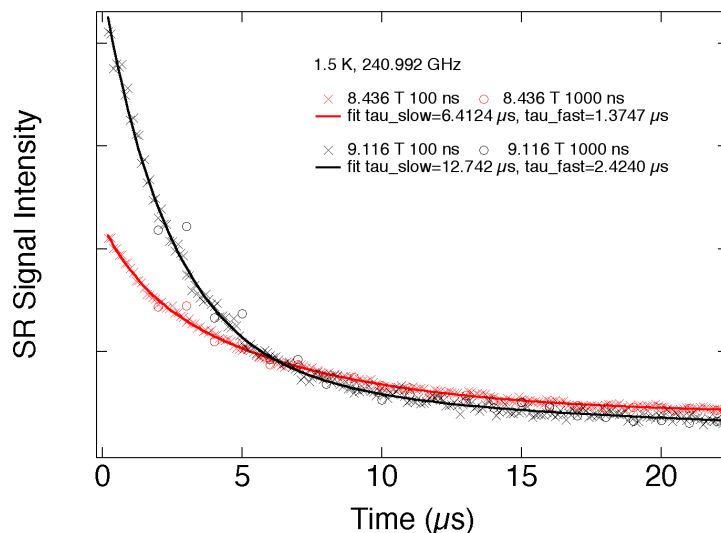


Fig. 3. Saturation recovery per un cristallo di  $\text{Cr}_8\text{Zn}$  e due diverse transizioni. Le misure sono state ripetute con impulsi di saturazione di diversa durata ottenendo risultati confrontabili.

Un'altra famiglia di cluster molecolari che è abbiamo studiato con lo spettrometro heterodyne è quella dei triangoli  $\text{Cr}_3$  e  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ . Abbiamo eseguito misure CW-EPR al variare della temperatura e dell'angolo. Per il triangolo di  $\text{Cr}_3$  è stata osservata una forte dipendenza dello spettro rispetto alla direzione del campo magnetico (Fig. 4) che potrebbe essere spiegata ipotizzando la presenza d'interazioni di scambio anisotropo.

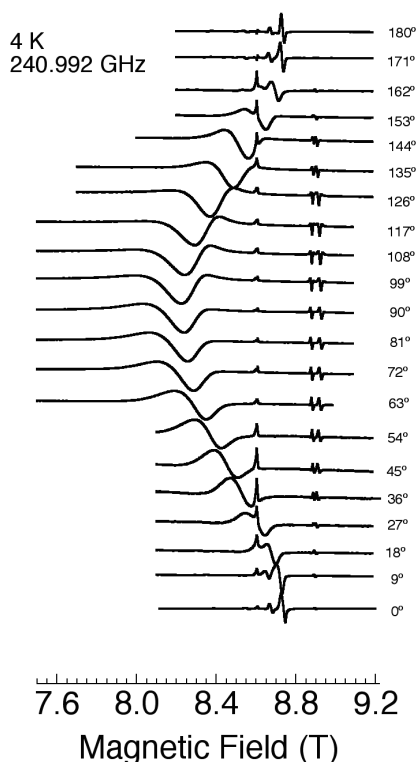


Fig. 4. Spettri CW-EPR misurati per un singolo cristallo di  $\text{Cr}_3$ . A  $\vartheta = 0$  la direzione del campo magnetico è perpendicolare al triangolo di  $\text{Cr}_3$ .

Nel caso del triangolo di  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  la presenza di queste interazioni è esclusa. Gli spettri in funzione dell'angolo, misurati per due diversi derivati di  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ , mostrano per le transizioni a 7 T una debole dipendenza rispetto all'orientazione del campo magnetico (Fig. 5).

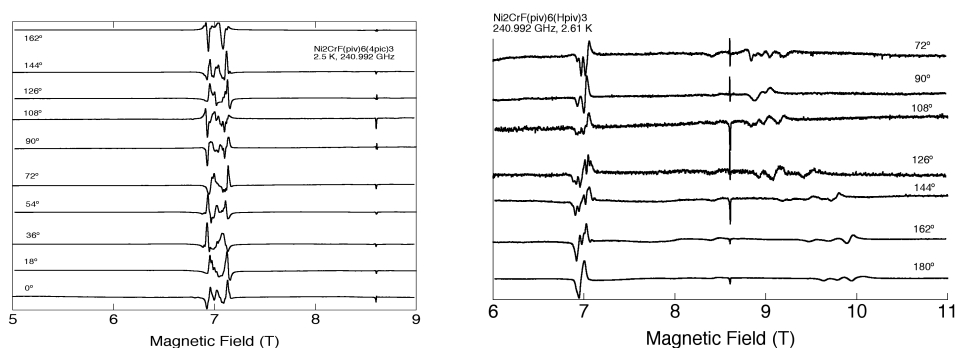


Fig. 5. Spettri CW-EPR misurati per diverse orientazioni rispettivamente per un cristallo di  $\text{Ni}_2\text{Cr-4-pic}$  (sx) e  $\text{Ni}_2\text{Cr-H-piv}$  (dx).

Altri sistemi molecolari che sono stati investigati sono lantanidi a singolo ione  $\{\text{Pc}\}_2\text{Tb}$ . Le misure, effettuate mediante lo spettrometro hyper, sono ancora in corso e richiedono la sintesi di nuovi campioni attualmente in fase di produzione.

In conclusione, questa short-term visit ha consentito l'uso di strumentazione EPR in onda continua e impulsato d'avanguardia e unica al mondo. Sono state studiate diverse classi di sistemi magnetici molecolari ottenendo nuovi dati su interazioni fondamentali tra spin molecolari e tempi di decoerenza. L'esperienza pregressa ha permesso di avviare una collaborazione scientifica con la facility NHMFL e il gruppo del Dr. Stephen Hill, necessaria per il completamento degli studi e la redazione di nuovi progetti di ricerca.

Modena, 25 Luglio 2014.