

Programma Short Term Mobility 2016

Proponente: **Alberto GHIRRI**, CNR – Istituto Nanoscienze

Titolo del progetto: **Coherent spin dynamics in molecular spin systems**

Relazione Scientifica Finale

La visita al laboratorio EMR del prof. Stephen Hill presso il centro National High Magnetic Field Laboratory di Tallahassee, FL (USA) ha consentito lo studio sistematico di sistemi di spin molecolari, quali double a triple deckers di lantanidi e strutture supramolecolari accoppiate di Cr7Ni, mediante tecniche di Electron Paramagnetic Resonance (EPR) a diverse frequenze nel range 9-400 GHz. Sono state effettuate misure in onda continua e impulsate, in particolare per identificare le transizioni EPR, caratterizzare le interazioni magnetiche e studiare i relativi tempi di decoerenza. Questa visita ha anche permesso il consolidamento della collaborazione con il gruppo del prof. Stephen Hill e l'approfondita discussione dei risultati sperimentali ottenuti e dei modelli teorici di riferimento.

Di seguito riporto per ogni classe di sistemi investigata una sintesi dei risultati sperimentali che ho ottenuto durante il soggiorno presso il laboratorio EMR del centro National High Magnetic Field Laboratory.

Sistemi radicale-lantanide

Il double decker $[\text{TbPc}_2]^0$ è stato ampiamente studiato in dispositivi spintronici a singola molecola essendo un sistema con elevata barriera di anisotropia e stato fondamentale $J_z = \pm 6$. L'effetto dell'interazione lantanide-radicalica tuttavia non è ancora chiaramente compreso. Questo ha motivato lo studio approfondito di questa famiglia di sistemi mediante spettroscopia EPR. È stato eseguito lo studio sistematico della serie di double deckers neutri $[\text{LnPc}_2]^0$, Ln=Er, Ho, Dy e Tb, utilizzando lo spettrometro omodinamico a frequenza variabile 25-400 GHz. Il confronto tra i vari sistemi e con il derivato senza lantanide $[\text{YPc}_2]^0$, mostra effetti riconducibili alla presenza della terra rara, che si manifestano nella misura su polveri con lo splitting della riga associata alla transizione di doppietto del radicale a bassa temperatura (Fig. 1).

Nel caso del sistema $[\text{TbPc}_2]^0$ sono stati effettuate misure su singolo cristallo per chiarire l'origine delle transizioni multiple con g-factor diverso da 2. Questi esperimenti sono stati eseguiti mediante spettrometri con rotore (spettrometri Bruker in banda X e supereterodina a 240 GHz) o con campo magnetico vettoriale (65 GHz). Abbiamo studiato cristalli con diversa concentrazione di $[\text{TbPc}_2]^0$ in $[\text{YPc}_2]^0$ (100%, 10%) e cristalli diluiti 0.1% e 1% in matrice non magnetica $[\text{TbPc}_2]/[\text{YPc}_2]\cdot\text{Et}_4\text{N}$ (Fig. 2). L'analisi preliminare di questi risultati sembra suggerire la presenza di interazioni magnetiche sia intra- che inter-molecolari.

Double deckers e triple deckers di Ho(III) e Er(III)

Lo scopo di questo studio è chiarire la natura delle interazioni magnetiche tra gli ioni lantanide nelle strutture triple decker di potenziale interesse per tecnologie quantistiche molecolari. Gli spettri EPR misurati consentono di estrarre i parametri significativi dell'hamiltoniana di campo cristallino e integrano i dati sperimentali ottenuti con altre tecniche di caratterizzazione magnetica.

Sono stati inizialmente investigati cristalli di double decker $[\text{ErPc}_2]\text{Et}_4\text{N}$ e $[\text{HoPc}_2]\text{Et}_4\text{N}$ per identificare le transizioni consentite e studiare la dipendenza angolare. Per quanto riguarda il double decker $[\text{ErPc}_2]\text{Et}_4\text{N}$ le misure in banda X hanno permesso di osservare l'evoluzione del g-factor dal piano easy ($g=9.5$) alla direzione hard ($g<2$) perpendicolare alle molecole di Pc. Nel caso dei cristalli 0.1% $[\text{ErPc}_2]\text{Et}_4\text{N}/[\text{YPc}_2]\text{Et}_4\text{N}$ è stato possibile risolvere lo splitting iperfine ed effettuare misure di spin echo, le quali suggeriscono tuttavia $T_2 < 300$ ns. Lo spettro iperfine evidenzia la presenza di due set di molecole inequivalenti ruotati di circa 1° . Questa conclusione è supportata anche dalla presenza di due picchi negli spettri misurati con lo spettrometro supereterodina a 240 GHz. Le transizioni osservate per il triple decker PcErPcErPor sono in accordo quelle misurate per il double decker $[\text{ErPc}_2]\text{Et}_4\text{N}$.

Per quanto riguarda il double decker $[\text{HoPc}_2]\text{Et}_4\text{N}$ non è stato possibile identificare nessuna transizione consentita nel range 9-400 GHz. Questo può essere attribuito all'elevata simmetria del cluster e alla presenza di termini assiali puri con debole mescolamento. Transizioni riconducibili allo ione Ho(III) sono invece state riscontrate nel triple decker simmetrico PorHoPcHoPor , le quali sono chiaramente riconoscibili grazie allo splitting iperfine (Fig. 3). Questo risultato apre la possibilità di osservare transizioni tipo atomic clock mediante spettroscopia EPR impulsata a frequenze più basse.

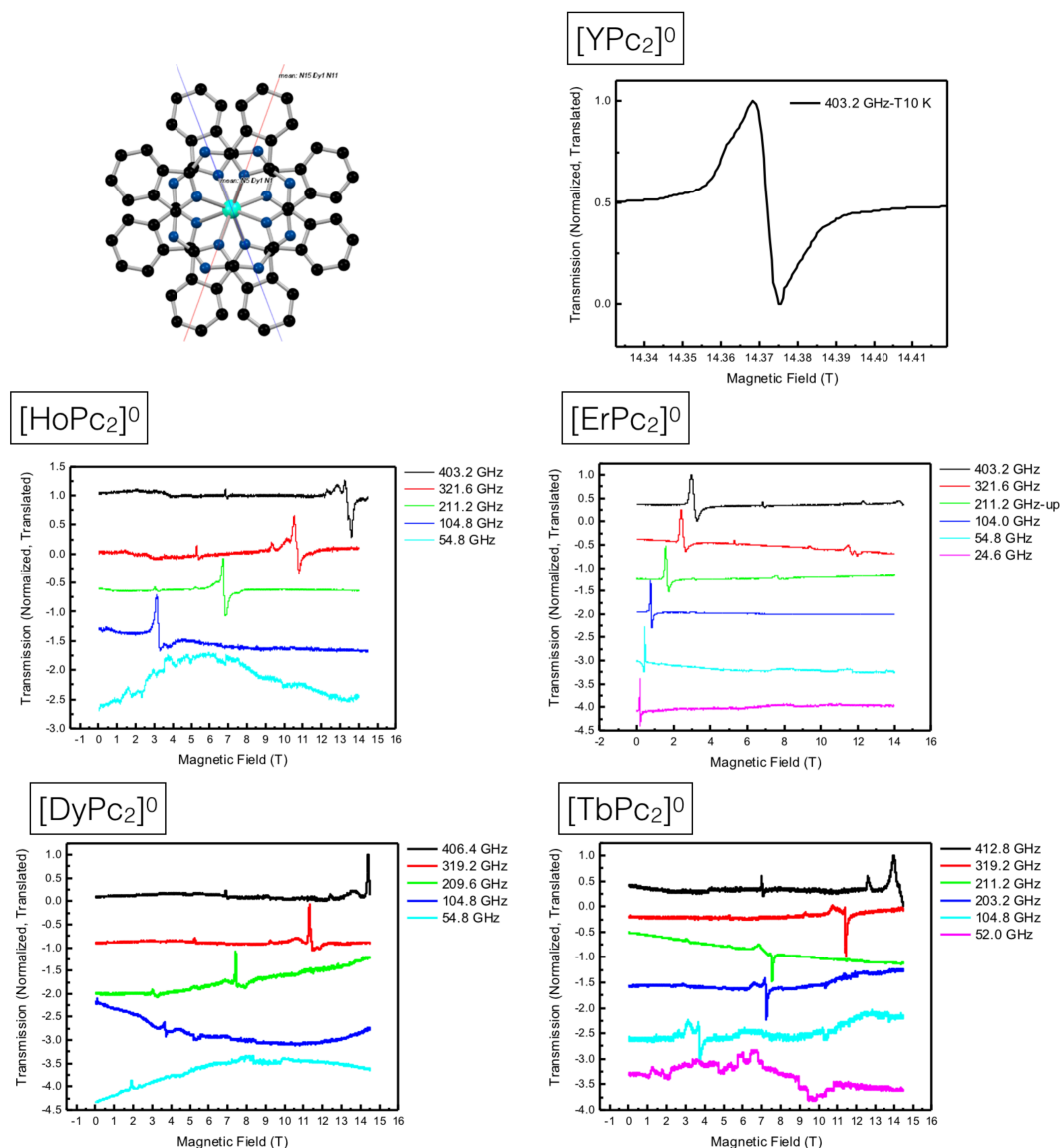


Fig. 1. Studio sistematico dei sistemi $[\text{LnPc}_2]^0$ effettuato a 5 K mediante lo spettrometro omodina a frequenza variabile.

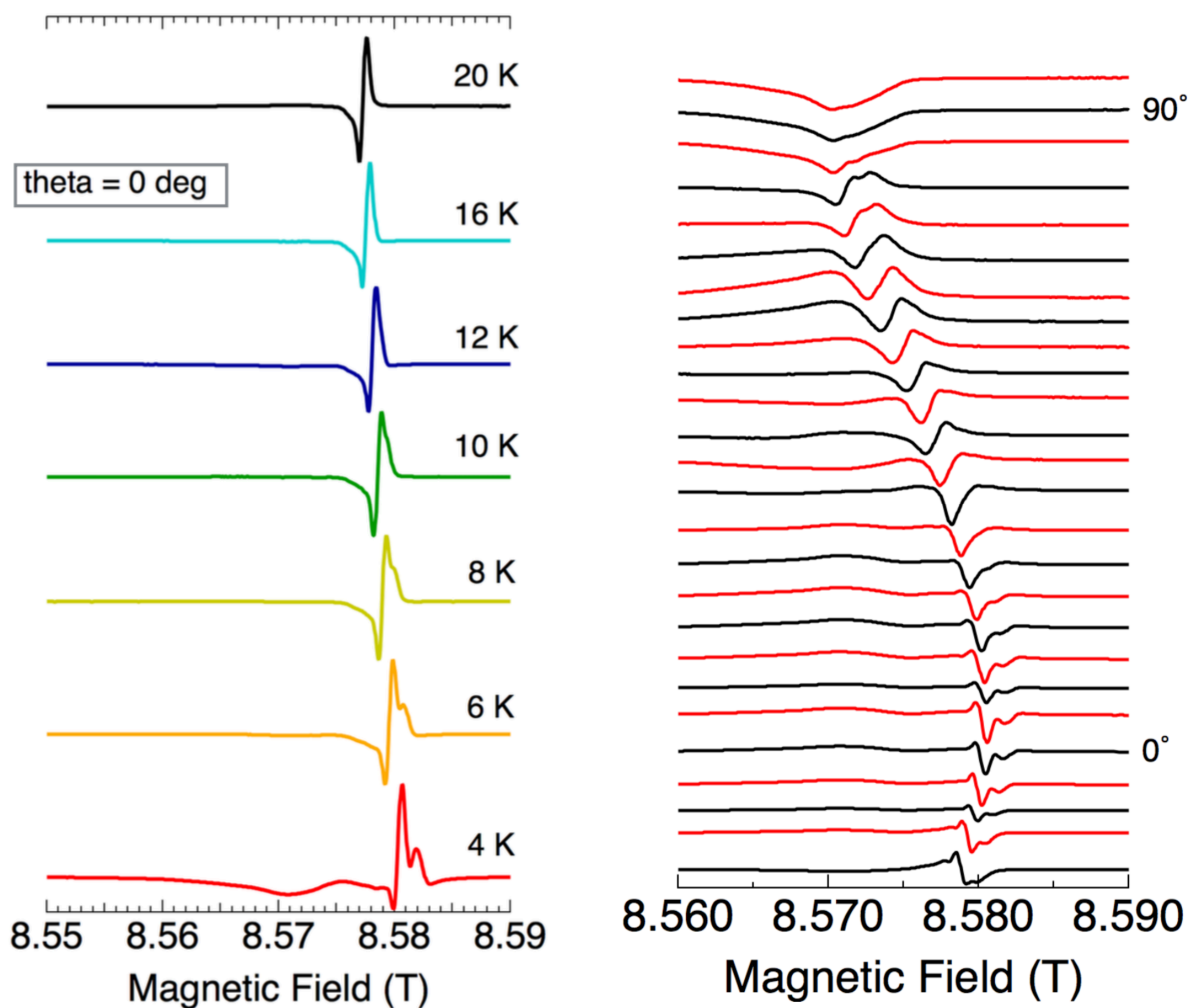


Fig. 2. Sinistra. Studio in funzione della temperatura effettuato con lo spettrometro supereterodina a frequenza 240 GHz su singolo cristallo $0.1\% [\text{TbPc}_2]/[\text{YPc}_2]\text{-Et}_4\text{N}$. Destra. Studio in funzione dell'angolo a $T = 5 \text{ K}$.

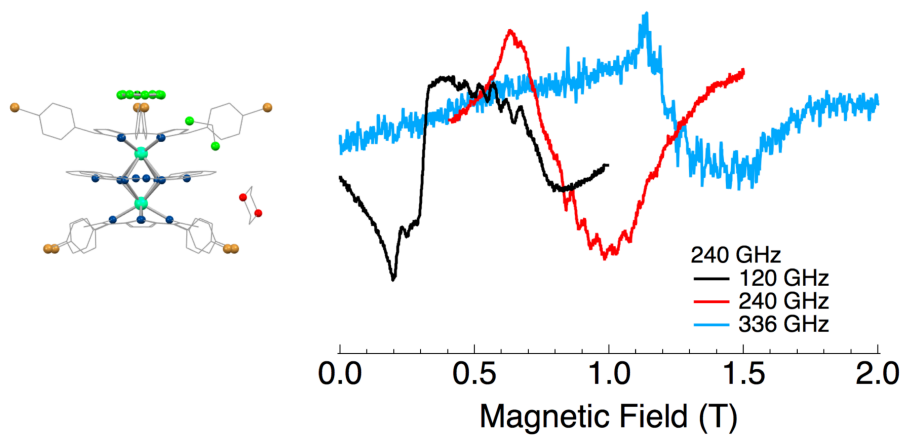


Fig. 3. Sinistra. Struttura del triple-decker PorHoPcHoPor . Destra. Spettri EPR ottenuti mediante lo spettrometro supereterodina a diverse frequenze ($T = 5 \text{ K}$).

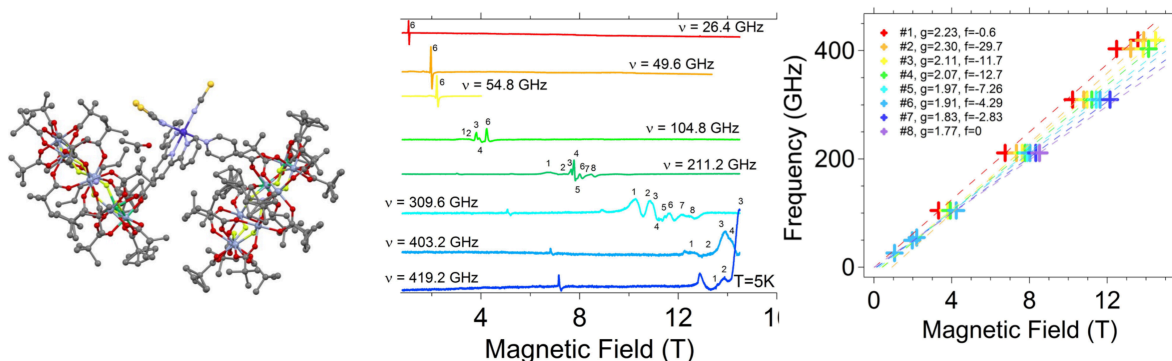


Fig. 4. Sinistra. Struttura del complesso $\text{Cr}_7\text{Ni-Co-Cr}_7\text{Ni}$. Destra. Spettri EPR ottenuti mediante lo spettrometro omodina a frequenza variabile ($T = 5\text{ K}$).

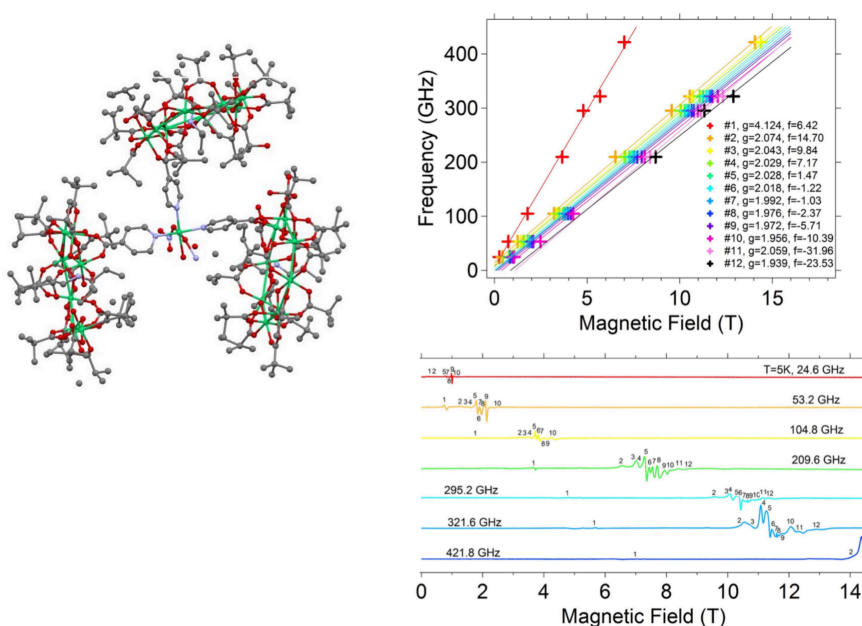


Fig. 5. Sinistra. Struttura del complesso $(\text{Cr}_7\text{Ni})_3\text{-Mn}$. Destra. Spettri EPR ottenuti mediante lo spettrometro omodina a frequenza variabile ($T = 5\text{ K}$).

Complessi supramolecolari di Cr_7Ni

I sistemi accoppiati di anelli di Cr_7Ni sono stati proposti per la realizzazione di gate quantistici a 2 qubit. Lo scopo delle misure EPR è innanzitutto la caratterizzazione delle transizioni idonee alla rotazione del sistema supramolecolare accoppiato piuttosto che dello spin totale dei singoli anelli di Cr_7Ni . Ci siamo inizialmente concentrati sul sistema $\text{Cr}_7\text{Ni-Co-Cr}_7\text{Ni}$ e abbiamo investigato l'evoluzione degli spettri al variare della frequenza del campo oscillante alle microonde. Le misure su polveri (Fig. 4) mostrano diverse transizioni con g-factor effettivo nel range 1.77-2.23. Altre transizioni più deboli a frequenza più bassa possono essere attribuite ad una debole contaminazione di ossigeno nella camera di misura.

Ci siamo successivamente concentrati sulla caratterizzazione EPR di un nuovo sistema $(\text{Cr}_7\text{Ni})_3\text{-Mn}$ (Fig. 5). L'evoluzione degli spettri al variare della frequenza sarà confrontata con le simulazioni effettuate con il modello di Hamiltoniana di spin per identificare i fattori g e le costanti di accoppiamento tra gli anelli di Cr_7Ni .