

---

# SCIENZA IN PRIMO PIANO

---

## MAGNETISMO MOLECOLARE: STRUTTURE MESOSCOPICHE E NANOSCOPICHE

R. SESSOLI e D. GATTESCHI

*Dipartimento di Chimica, UdR INSTM, Università di Firenze, 50019 Sesto Fiorentino*

Il Magnetismo molecolare è un settore scientifico relativamente nuovo che si è sviluppato partendo dalla Magnetochimica<sup>(1)</sup>. Quest'ultima era tradizionalmente intesa come l'uso di tecniche magnetiche per ottenere informazioni strutturali sui composti dei metalli di transizione. Misure magnetiche potevano infatti fornire informazioni sul numero di elettroni non accoppiati presenti su un dato ione metallico e quindi sulla natura del legame chimico. Un caso esemplare è quello dei complessi di nichel(II) tetracoordinato, che può avere una coordinazione quadrata planare o tetraedrica. Nel primo caso un trattamento a livello di teoria del campo cristallino suggerisce che non ci siano elettroni spaiati, e quindi il composto debba essere diamagnetico; nel secondo caso invece ci devono essere due elettroni spaiati e quindi il composto dovrebbe essere paramagnetico. Una semplice misura di suscettività magnetica a temperatura ambiente permette quindi di discriminare tra le due possibili strutture del composto.

Con il passare degli anni si cominciarono a studiare composti sempre più complessi e a stabilire importanti correlazioni tra la loro struttura e le loro proprietà magnetiche. In particolare si cominciò ad estendere la gamma di temperature entro le quali effettuare le misure magnetiche e lo studio si estese dai semplici paramagneti a sistemi accoppiati magneticamente. Il salto che determinò il passaggio al Magnetismo Molecolare avvenne negli anni '80, in conseguenza del forte sviluppo dei conduttori organici. L'idea fu la seguente: se la materia organica, tradizionalmente associata agli isolanti, può fornire nuovi tipi di conduttori

perché non ipotizzare la possibilità di ottenere anche dei magneti puramente organici? O, più in generale, ci si chiese se era possibile pensare a sostituire i reticoli metallici o ionici dei magneti tradizionali con reticoli basati su strutture molecolari. L'idea era affascinante e sollecitò un discreto numero di chimici a progettare e realizzare sinteticamente strutture molecolari sempre più complesse interessando allo stesso tempo gruppi di fisici a misurare le proprietà di questi nuovi sistemi. Il nuovo settore scientifico nacque quindi intrinsecamente interdisciplinare e come tale si è mantenuto.

Il primo obiettivo ambizioso fu quello di costruire un ferromagnete puramente organico. Si trattava di una sfida di non poco conto perché le molecole organiche sono generalmente diamagnetiche, a causa dell'elevata reattività degli elettroni di valenza corrispondenti a orbitali *s* o *p*. Sostanze organiche con elettroni spaiati sono in generale instabili, perché gli elettroni di una molecola si appaiano con quelli di un'altra con formazione di un forte legame covalente. Per costruire sistemi in cui gli elettroni spaiati si accoppino ferromagneticamente è stato necessario estendere i modelli dell'interazione magnetica per tener conto delle peculiarità dei sistemi molecolari.

Dopo alcune false partenze si scoprì che una molecola di nitronil nitrossido<sup>(2)</sup>, mostrata in fig. 1, organizzata in un reticolo cristallino opportuno, dà luogo ad una transizione ad ordine ferromagnetico alla temperatura di 0,6 K! Certo una temperatura poco adatta alle applicazioni, ma si era finalmente dimostrato che il ferromagnetismo puramente organico era possibile.

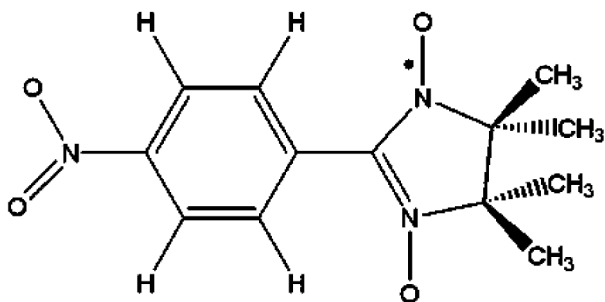


Fig. 1. - Struttura del primo radicale organico, un nitronil-nitrossido, che ha mostrato ordine ferromagnetico a bassa temperatura. L'elettrone spaiato, indicato con il punto, è ugualmente delocalizzato sui due gruppi N-O.

Negli anni successivi si sono preparati altri sistemi e le temperature critiche a ordine magnetico sono oggi più elevate. In particolare un radicale contenente atomi di zolfo e di azoto ordina come debole ferromagnete a 37 K. Debole ferromagnete significa che l'accoppiamento tra radicali vicini nel reticolo è prevalentemente antiferromagnetico, ma l'angolo tra gli spin è diverso da  $180^\circ$  a causa dell'interazione spin-orbita non trascurabile determinata dalla presenza degli atomi di zolfo.

Vale la pena sottolineare che in questo caso ogni molecola è portatrice di un elettrone spaiato e che il magnetismo osservato è ben diverso dal debolissimo contributo ferromagnetico, ancora oggetto di controversie, osservato per derivati di grafite o per semiconduttori non contenenti centri paramagnetici<sup>(3,4)</sup>.

Usare molecole per ottenere magneti comporta la difficoltà di costruire un edificio tridimensionale di interazioni tra i mattoni scelti. Questo è relativamente facile nei metalli e negli ossidi perchè i mattoni magnetici sono atomi o ioni, quindi sferici. Le molecole hanno invece intrinsecamente una simmetria più bassa, e tendono a dare sistemi di bassa dimensionalità magnetica. Se si vuole costruire ferro- o ferrimagneti questo è certamente uno svantaggio. Ma se si vuole preparare nuovi tipi di magneti di bassa dimensione, questo può essere un vantaggio. Così, ad esempio, usando molecole sono stati ottenuti ferrimagneti monodimensionali. Ritourneremo su questo punto più avanti. Probabilmente il più bell'esempio fin qui riportato di magnete molecolare di bassa dimensionalità è un sistema ibrido che contiene piani di ossalati di metalli di transizione alternati a molecole organiche<sup>(5)</sup>, quali il bis(etileneditio) tetratio-

fulvalene (BEDT-TTF) che è una delle molecole base dei superconduttori organici.

L'accoppiamento tra gli ioni metallici è ferromagnetico nei piani e tra i piani, con gli elettroni spaiati essenzialmente localizzati sugli ioni metallici. I radicali sono invece conduttori e la conducibilità è di tipo metallico. Il sistema ordina come ferromagnete soltanto a 5,5 K ma, a differenza dei sistemi inorganici classici come il ferro, gli elettroni responsabili del ferromagnetismo sono diversi da quelli responsabili della conduzione, aprendo nuove prospettive, ad esempio per le proprietà magnetoresistive.

Il limite più basso nella dimensionalità magnetica è rappresentato dai magneti zero-dimensionali e questi sono il punto di forza dei sistemi molecolari. Un sistema zero dimensionale contiene un numero finito di centri paramagnetici accoppiati ed offre la possibilità di investigare proprietà mesoscopiche, cioè intermedie tra quelle descrivibili con tecniche classiche dei sistemi massivi e quelle quantistiche dei sistemi discreti<sup>(6)</sup>. Per avere accesso ai sistemi zero-dimensionali formalmente si possono seguire due approcci diversi, quello dall'alto (*top-down*) e quello dal basso (*bottom-up*). Il primo porta alla formazione di particelle magnetiche partendo da materiali massivi, in genere ossidi o metalli. Dimensioni tipiche sono dell'ordine di 2-20 nm e in questa regione si osserva un comportamento superparamagnetico delle nanoparticelle<sup>(7)</sup>. Tutti gli spin individuali all'interno della parti-

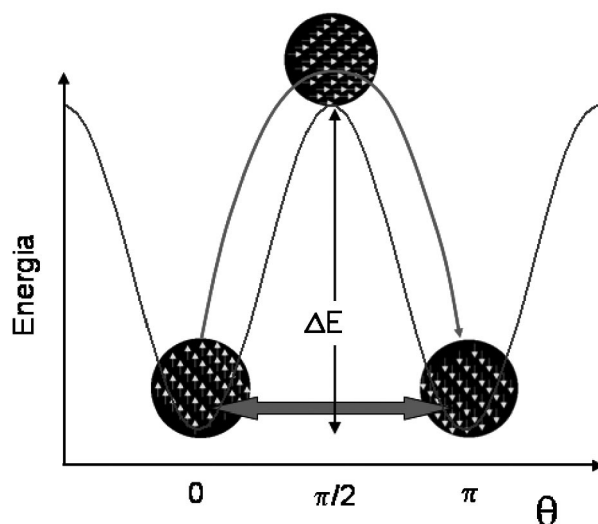


Fig. 2. - Dipendenza dell'energia potenziale di una particella magnetica mono-dominio al variare dell'angolo  $\theta$  fra la direzione di orientazione della magnetizzazione e la direzione di facile magnetizzazione.

cella sono paralleli e si muovono coerentemente. Per riorientarsi devono superare una barriera dovuta all'anisotropia della magnetizzazione, che può essere considerata direttamente proporzionale al volume  $V$  della particella. Quando la barriera è comparabile con l'energia termica la magnetizzazione fluttua liberamente nel tempo. Il sistema non ha quindi magnetizzazione spontanea e la riacquista solo in un campo magnetico. Il tempo di rilassamento  $t$  della magnetizzazione segue il comportamento tipico dei processi termicamente attivati:

$$(1) \quad \tau = \tau_0 \exp[\Delta/kT]$$

dove  $\Delta$  è la barriera di anisotropia e  $\tau_0$  il tempo medio richiesto alla magnetizzazione per saltare da una buca di potenziale all'altra (fig. 2).

Un oggetto classico può rilassare solo seguendo la legge di Arrhenius di eq. 1. Un oggetto quantistico può anche rilassare per effetto tunnel passando sotto la barriera, con un meccanismo che è indipendente dalla temperatura. All'inizio degli anni '90 l'attenzione sulla possibilità di osservare rilassamento di un magnete mesoscopico per effetto tunnel era molto grande<sup>(8)</sup>. Era però difficile trovare sistemi adatti a fornire la prova dell'esistenza di questo meccanismo perchè per poter osservare l'effetto tunnel è necessario effettuare o misure su singole particelle o su un insieme di particelle identiche. Poichè gli effetti quantistici scalano esponenzialmente con le dimensioni delle particelle è necessario avere un controllo particolarmente elevato sulla dispersione delle particelle. D'altra parte misure su una singola particella erano, e sono ancora oggi, difficili.

All'inizio degli anni '90 fu scoperto che una molecola contenente dodici ioni manganese, mostrata in fig. 3, Mn12ac<sup>(9)</sup>, ha uno spin  $S = 10$  nello stato fondamentale e la sua magnetizzazione rilassa lentamente tanto che a 2 K il tempo di rilassamento diventa dell'ordine di alcuni mesi<sup>(10)</sup>. A quelle temperature la molecola si comporta quindi come un piccolo magnete, di dimensioni estremamente ridotte. Per questo tipo di comportamento fu coniata una nuova espressione, *Single Molecule Magnet*, SMM. L'espressione non è del tutto corretta perchè un magnete è caratterizzato da una divergenza nella lunghezza di correlazione e questo non è chiaramente possibile in un sistema con solo dodici centri magnetici. Comunque il termine ben rappresenta la peculiarità di questi sistemi ed è entrato nell'uso comune.

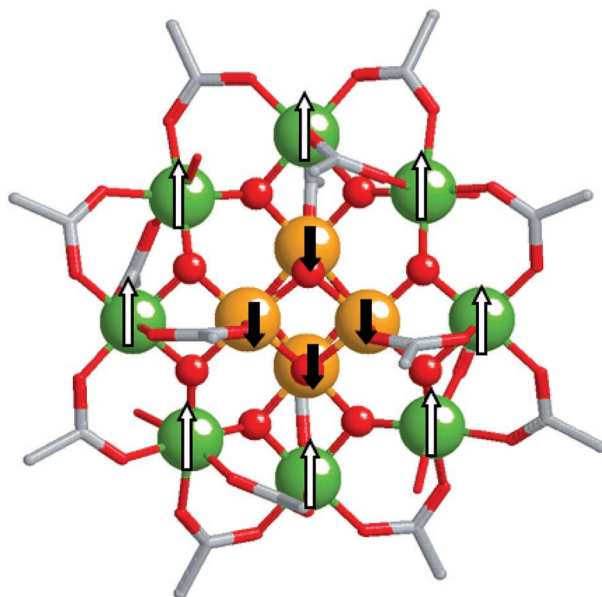


Fig. 3. – Struttura dell'archetipo dei magneti a singola molecola. Il cluster Mn12ac,  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ . Gli ioni  $\text{Mn}^{3+}$  sono rappresentati in verde, i  $\text{Mn}^{4+}$  in ocra e gli ossigeni in rosso. Le frecce indicando l'orientazione relativa degli spin nello stato fondamentale  $S = 10$ .

L'origine del rilassamento lento nel cluster Mn12ac è associata ad un'elevata anisotropia magnetica con direzione preferenziale corrispondente all'asse tetragonale del cristallo<sup>(11)</sup>. Se si guarda in dettaglio la struttura si vede che ci sono otto ioni manganese(III),  $S = 2$ , che formano un anello a otto termini, e un tetraedro di ioni manganese(IV), ciascuno con  $S = 3/2$ . Gli ioni manganese(III) sono facilmente identificabili nella struttura perchè hanno una coordinazione ottaedrica elongata, come atteso a causa della distorsione Jahn-Teller di uno ione  $d^4$ . I cluster cristallizzano tutti con l'asse facile parallelo all'asse tetragonale del cristallo.

In prima approssimazione la separazione dei livelli del multipletto di spin fondamentale in campo nullo è descritta dall'hamiltoniano:

$$(2) \quad H_{an} = -DS_z^2$$

dove  $D$  è il parametro, detto di *Zero Field Splitting* (ZFS), che descrive l'anisotropia assiale. Gli stati corrispondenti hanno energie  $E(M) = -DM^2$ , dove  $M$  è la componente di  $S$  lungo l'asse di quantizzazione, in questo caso la direzione di facile magnetizzazione. Evidenze varie hanno mostrato che lo stato fondamentale  $S = 10$  è scisso in campo zero in modo tale che le componenti  $M = \pm 10$  hanno energia più bassa,

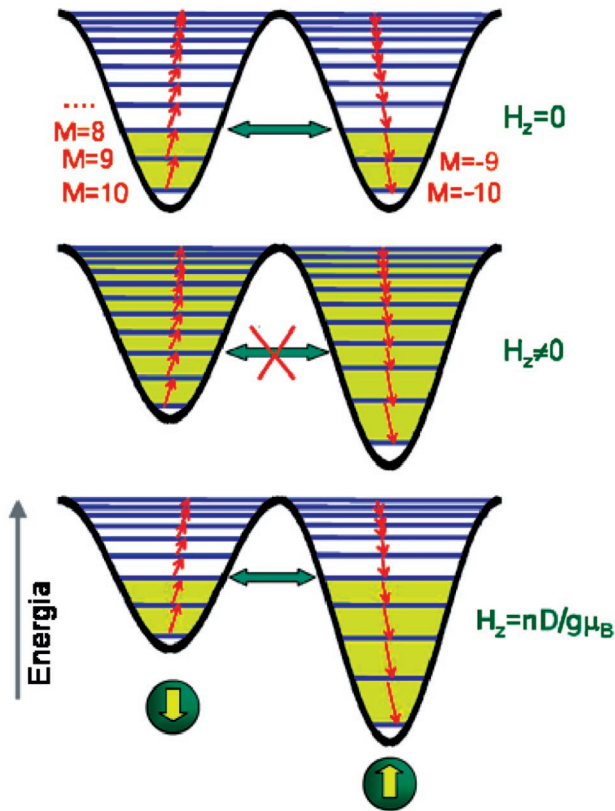


Fig. 4. - Schema dei livelli energetici del multipletto fondamentale,  $S = 10$  in campo nullo (in alto) in presenza di un campo applicato lungo l'asse di facile magnetizzazione (in mezzo) e nel caso che venga applicato un campo magnetico  $H = 2D/g\mu_B$ . I meccanismi termicamente attivati sono indicati da frecce rosse mentre in verde è indicato l'effetto tunnel.

fig. 4. Il campione viene preparato a bassa temperatura in una delle due buche di potenziale applicando un campo magnetico lungo l'asse facile. Quando il campo è rimosso il sistema rilassa interagendo con fononi per raggiungere la sommità della barriera e poi discendendo nell'altro pozzo. Questo corrisponde ad un comportamento termicamente attivato come richiesto dall'eq. (1). Per questo aspetto il comportamento è analogo a quello di un superparamagnete.

Se si fa variare lentamente il campo magnetico in modo ciclico si osserva un andamento isteretico che è dovuto al rilassamento lento della magnetizzazione. A differenza di un superparamagnete si osservano però degli scalini in corrispondenza di campi applicati che soddisfano la relazione:

$$(3) \quad H_n = n \frac{D}{g\mu_B},$$

dove  $n = 0, 1, \dots$ . Questi valori del campo sono

quelli ai quali coppie di livelli con valori diversi di  $M$  diventano accidentalmente degeneri. Ad esempio per  $n = 0$  tutte le coppie di livelli  $\pm M$  sono in prima approssimazione degeneri. In queste condizioni il rilassamento della magnetizzazione può avvenire non solo tramite il processo termicamente attivato ma anche attraverso l'effetto tunnel, detto per questo tunnel risonante<sup>(12,13)</sup>. Questo fa sì che per valori del campo che soddisfano la (3) si abbia un tempo di rilassamento comparativamente più breve e quindi si osservi uno scalino nella curva di magnetizzazione, come mostrato in fig. 5.

Questa osservazione sperimentale ha sollecitato notevoli sforzi per comprendere l'origine teorica dell'effetto tunnel<sup>(11)</sup>. Per poter osservare l'effetto tunnel è necessario che i livelli  $\pm M$  siano mescolati e quindi che siano presenti termini nell'hamiltoniano di spin che non commutino con il termine che descrive l'anisotropia assiale. L'applicazione di un campo magnetico trasverso ha sicuramente questo effetto, ma se siamo interessati ad un puro meccanismo di tunnel dobbiamo considerare il mescolamento dei due stati più profondi nel pozzo, ovvero  $M = \pm 10$ . In questo caso una semplice teoria delle perturbazioni ci dice che questa è efficace solo all'ordine  $2S$ . Sono perciò dominanti gli effetti intrinseci di anisotropia trasversa. In effetti nella simmetria tetragonale ciò può avvenire solo introducendo termini di quart'ordine in  $S_x$  e  $S_y$  in uno sviluppo multipolare del potenziale. La presenza di effetti esadecupolari è stata messa in evidenza con tecniche di risonanza paramagnetica elettronica, EPR.

I termini di quart'ordine non sono comunque

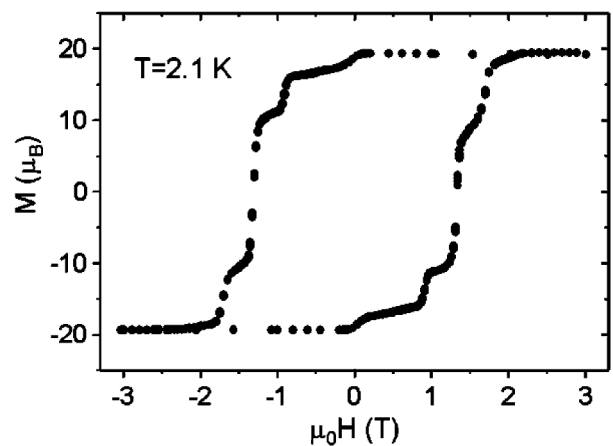


Fig. 5. - Isteresi magnetica osservata in un cristallo di Mn12ac a  $T = 2.1$  K applicando il campo magnetico lungo l'asse facile.

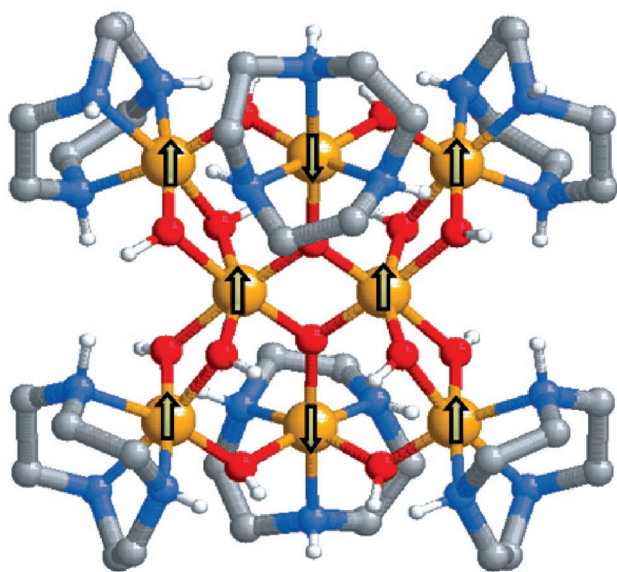


Fig. 6. – Struttura del cluster Fe8. Gli ioni  $\text{Fe}^{3+}$  sono riportati in ocra, l'ossigeno in rosso e l'azoto in blu. Le piccole sfere bianche rappresentano gli atomi di idrogeno legati ad ossigeno ed azoto. Le frecce indicano l'orientazione relativa degli spin nello stato fondamentale  $S = 10$ .

sufficienti a giustificare in maniera quantitativa gli effetti osservati sperimentalmente, ed altri meccanismi sono stati suggeriti cooperare con quelli di anisotropia tetragonale. Alcuni autori hanno suggerito che ci possa essere disordine nei monocristalli di Mn12ac sotto forma di dislocazioni<sup>(14)</sup>. Comunque evidenza di disordine è stata trovata in un'indagine di diffrazione X a bassa temperatura, che ha mostrato la presenza di almeno 5 tipi di isomeri distorti di Mn12ac dovuti a interazioni di legame a ponte d'idrogeno con molecole di acido acetico di cristallizzazione<sup>(15)</sup>. Altri effetti sono dovuti alle interazioni dipolari con altre molecole di Mn12ac presenti nel reticolo cristallino.

Il cluster Mn12ac, è certamente interessante anche per le prospettive di immagazzinarvi informazione, ma il tempo di rilassamento della magnetizzazione diventa così lungo a bassa temperatura che rende impossibile osservare sperimentalmente il regime di effetto tunnel puro. Questo regime è stato invece direttamente osservato in un'altra molecola, generalmente indicata come Fe8, fig. 6.

La molecola contiene otto ioni ferro(III),  $S = 5/2$ , e, in modo del tutto casuale, ha anch'essa  $S = 10$  nello stato fondamentale come il Mn12ac. A differenza di quest'ultimo però la simmetria è  $C_1$  e l'anisotropia trasversa compa-

re già nei termini di quadrupolo del potenziale. Inoltre l'altezza della barriera è ridotta dai 65 K di Mn12ac a circa 20 K. In effetti sotto i 300 mK, il tempo di rilassamento della magnetizzazione di Fe8 è indipendente dalla temperatura come atteso per l'effetto tunnel<sup>(16)</sup>.

Numerosi studi sono stati effettuati sul Fe8. Di particolare importanza sono stati quelli che hanno messo in evidenza il ruolo dei nuclei nel rilassamento della magnetizzazione a bassa temperatura. In effetti fin qui abbiamo trascurato il fatto che nei composti studiati sono presenti anche nuclei magnetici. Al di là dei protoni, deuteroni e  $^{13}\text{C}$ , ubiquitari in composti organici, nel Mn12ac sono anche presenti nuclei  $^{55}\text{Mn}$  che hanno uno spin nucleare  $= 5/2$  e hanno abbondanza naturale del 100%. Nel Fe8 sono presenti anche  $^{14}\text{N}$ ,  $^{78}, ^{81}\text{Br}$  e  $^{57}\text{Fe}$ , quest'ultimo con un'abbondanza naturale solo del 2,12% e  $I = 1/2$ . Misure di rilassamento magnetico effettuate su Fe8 standard e su derivati arricchiti rispettivamente in deuteroni e in  $^{57}\text{Fe}$ , hanno mostrato che la velocità di rilassamento della magnetizzazione scala con il momento magnetico dei nuclei, dimostrando che l'interazione iperfine tra gli elettroni di Fe8 e i nuclei magnetici ha un ruolo importante nel meccanismo di tunnel<sup>(17)</sup>. L'accoppiamento con i nuclei fa sì che i livelli  $M$  e  $M'$  coinvolti nel meccanismo di tunnel diano origine a stati iperfini che formano in pratica due bande. Queste bande sono molto più larghe della larghezza naturale degli stati dovuta alla frequenza di tunnel. L'effetto tunnel può essere osservato se le due bande hanno almeno una sovrapposizione parziale.

Un altro effetto importante che è stato osservato nel Fe8 è l'oscillazione della scissione di tunnel (*tunnel splitting*) in presenza di un campo trasversale variabile<sup>(18)</sup>. Questo fenomeno è un'illustrazione della fase di Berry che riguarda la variazione di fase della funzione d'onda in un circuito chiuso costituito da due possibili cammini diversi<sup>(19)</sup>. In un sistema magnetico il vettore  $S$  può essere orientato parallelo o antiparallelo alla direzione dell'asse facile,  $z$ . Applicando un campo magnetico variabile lungo la direzione dell'asse duro,  $x$ , si attiva la rotazione del vettore  $S$  che può avvenire nel piano  $yz$  seguendo due cammini diversi. La fase di Berry determina un'interferenza che può essere distruttiva o costruttiva. In particolare si ha interferenza distruttiva quando la superficie racchiusa dai due percorsi è uguale a  $k\pi/S$  con  $k$

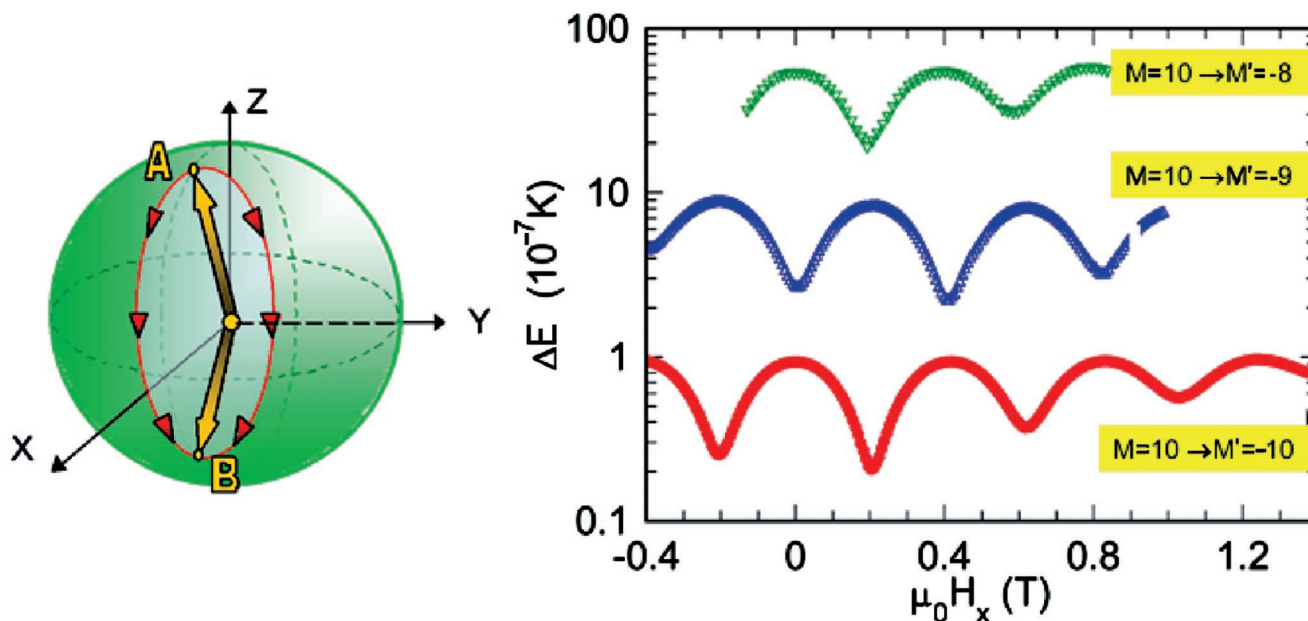


Fig. 7. – A sinistra: uno spin semiclassico diretto lungo A per raggiungere la posizione B può percorrere due traiettorie. A secondo del valore del campo applicato lungo  $x$  (asse duro di magnetizzazione) le due traiettorie possono avere interferenza costruttiva o distruttiva. A destra; separazione in energia, misurata sperimentalmente per il cluster di Fe8, fra lo stato fondamentale e quello quasi degenere fra cui avviene il *tunnelling* in funzione del campo applicato lungo  $x$ . Le tre curve corrispondono a diverse condizioni di risonanza, la rossa in campo longitudinale nullo, la blu per  $H_z = D/g\mu_B$  la verde per  $H_z = 2D/g\mu_B$ .

dispari<sup>(20)</sup>. I risultati sperimentali sono mostrati in fig. 7. Gli esperimenti sono stati effettuati misurando la velocità di rilassamento nel regime di tunnel su monocristalli di Fe8 con un campo statico applicato lungo  $z$  e uno variabile lungo  $x$ . I campi applicati lungo  $z$  corrispondevano ai valori  $H_0$ ,  $H_1$  e  $H_2$  dove i pedici sono definiti dall'eq. (3). I dati di fig. 7 mostrano chiaramente effetti di parità, perchè i valori di  $H_x$  che determinano i minimi nella scissione di tunnel per  $H_0$  e  $H_2$  corrispondono ai massimi osservati per  $H_1$  e viceversa.

La ricerca sui SMM è continuata lungo diverse direzioni, tendenti ad aumentare le temperature di bloccaggio della magnetizzazione da un lato e dall'altro a sviluppare gli effetti quantistici. Il primo obiettivo corrisponde all'idea di usare le SMM per immagazzinare informazione in modo classico, il secondo sfruttando gli aspetti quantistici. Per quanto riguarda il primo punto va subito detto che solo recentemente si è riusciti ad innalzare la temperatura di bloccaggio a 4K<sup>(21)</sup>. In compenso si è riusciti ad ottenere sistemi contenenti un alto numero di centri magnetici interagenti che stanno spostando le dimensioni degli SMM verso le dimensioni delle nanoparticelle magnetiche, come nel caso di un cluster che contiene 84 ioni di  $Mn^{III}$ <sup>(22)</sup>.

Una strategia alternativa per raggiungere temperature di bloccaggio più alte può essere quella di passare dai sistemi zero-dimensionali ai sistemi monodimensionali, cioè dai *quantum dot* ai *quantum wire*. È necessario sintetizzare polimeri magnetici caratterizzati da elevata anisotropia magnetica di tipo Ising e che siano ben separati gli uni dagli altri, per evitare che il regime di bassa temperatura sia dominato dalle deboli interazioni fra catene con una transizione a magnete massivo. Il primo sistema monodimensionale scoperto dare luogo a rilassamento lento della magnetizzazione è stato sintetizzato mettendo insieme due tipi diversi di mattoni magnetici<sup>(23)</sup>. In effetti si è usato un mattone contenente come centro magnetico uno ione di un metallo di transizione legato ad un legante organico,  $M(hfac)_2$ : in questo mattone il metallo ha ancora due posizioni libere per legarsi ad altri leganti. La scelta del legante organico è stata fatta per aumentare la reattività dello ione metallico verso leganti aggiuntivi. Inoltre un gruppo  $hfac^-$  contiene due gruppi  $CF_3$  ingombranti che minimizzano le interazioni laterali tra le catene. Il secondo mattone scelto è un radicale nitronil nitrossido analogo a quello riportato in fig. 1. I due atomi di ossigeno, sui quali c'è un'elevata densità di spin, possono le-

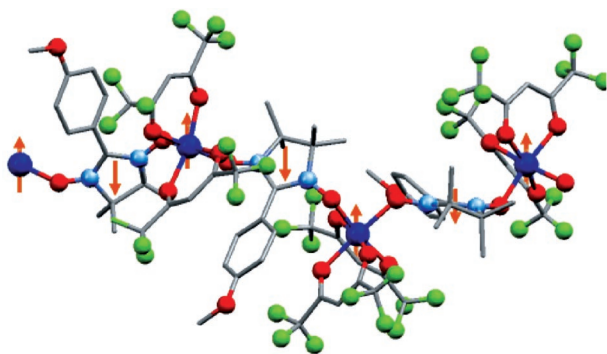


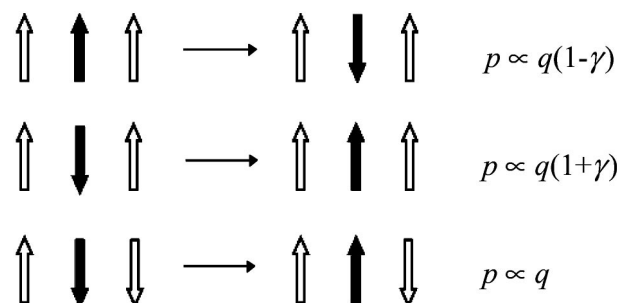
Fig. 8. - Struttura del sistema molecolare monodimensionale [CoPhOMe]. Gli ioni  $\text{Co}^{2+}$  sono riportati in blu, l'ossigeno in rosso, l'azoto in azzurro ed il fluoro in verde. Le frecce indicano la struttura ferrimagnetica generata dal forte accoppiamento antiferromagnetico fra lo spin  $\frac{1}{2}$  del radicale e quello dello ione metallico.

garsi ciascuno ad uno ione metallico diverso, formando un polimero magnetico come schematizzato in fig. 8. Le interazioni di scambio tra i centri metallici e i radicali sono molto forti ed in genere antiferromagnetiche. Se si scelgono ioni metallici con  $S \neq 1/2$  il risultato sarà un ferrimagnete monodimensionale. In effetti questi sistemi sono stati trovati comportarsi come magneti monodimensionali quasi perfetti, con debolissime interazioni inter-catena. L'anisotropia del sistema è determinata dall'anisotropia del metallo, perché il radicale è praticamente isotropo. Se si usa  $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$  si introduce un'anisotropia di tipo Ising e si osserva rilassamento lento della magnetizzazione, senza transizione a ordine magnetico tridimensionale. Il sistema, CoPhOMe, si comporta quindi come un SMM, dando anche luogo a isteresi magnetica di origine molecolare. Per analogia ai SMM questi sistemi sono stati indicati come *Single Chain Magnets*, SCM<sup>(24)</sup>.

Il rilassamento lento della magnetizzazione in SCM è stato razionalizzato ricorrendo alla dinamica di Glauber. Si tratta di una teoria enunciata negli anni sessanta dal premio Nobel per descrivere la dinamica di spin di un ferromagnete monodimensionale<sup>(25)</sup>, che però non era mai stata applicata a sistemi magnetici reali perché questi ultimi non erano disponibili. L'idea alla base della dinamica di Glauber è legata alla probabilità,  $p$ , di invertire il verso di uno spin in una catena in cui sono operative solo interazioni di tipo Ising a primi vicini. Ci sono tre tipi diversi di transizione in funzione dell'orientazione relativa dello spin caratterizzate

da probabilità relative diverse:

dove il  $q$  è un parametro che tien conto della



velocità di *flipping* degli spin in assenza di interazione e il fattore  $\gamma$  dipende dalla forza dell'interazione a primi vicini e dalla temperatura:

$$(4) \quad \gamma = \tanh(2J/k_B T).$$

Partendo da un sistema a saturazione, con tutti gli spin paralleli, ad ogni sito  $k$  la magnetizzazione si inverte con un costo energetico equivalente a violare due interazioni, cioè il fenomeno avviene superando una barriera  $\Delta = 4J$ . Il tempo di rilassamento della magnetizzazione segue una legge di Arrhenius, cioè del tipo riportato in eq. (1). La barriera nei SCM è potenzialmente più grande che negli SMM perché per i primi è determinata dalla costante di accoppiamento che in alcuni casi, come nel CoPhOMe, può essere grande. Se si confrontano i tempi di rilassamento di Mn12ac e CoPhOMe si vede che il primo rilassa più lentamente tra 20 K e 10 K, mentre al di sotto di questa temperatura è il sistema monodimensionale a rilassare più lentamente. Questo è dovuto ai valori di barriera e di fattore pre-esponenziale misurati per i due sistemi, riportati in tabella I.

Tabella I. — Fattore pre-esponenziale e barriera nei due archetipi di SMM e SCM.

	$\tau_0$ (S)	$\Delta/k$ (K)
Mn12ac	$2 \times 10^{-7}$	62
CoPhOMe	$3 \times 10^{-11}$	152

L'aumento della barriera in CoPhOMe è compensato dal valore più piccolo del fattore pre-esponenziale. Sfortunatamente i parametri che influenzano il fattore pre-esponenziale non sono ancora stati chiariti.

Altre questioni restano ancora da comprendere pienamente. Ad esempio, la lunghezza di correlazione in un sistema di Ising monodimensionale aumenta esponenzialmente al diminuire della temperatura. In queste condizioni

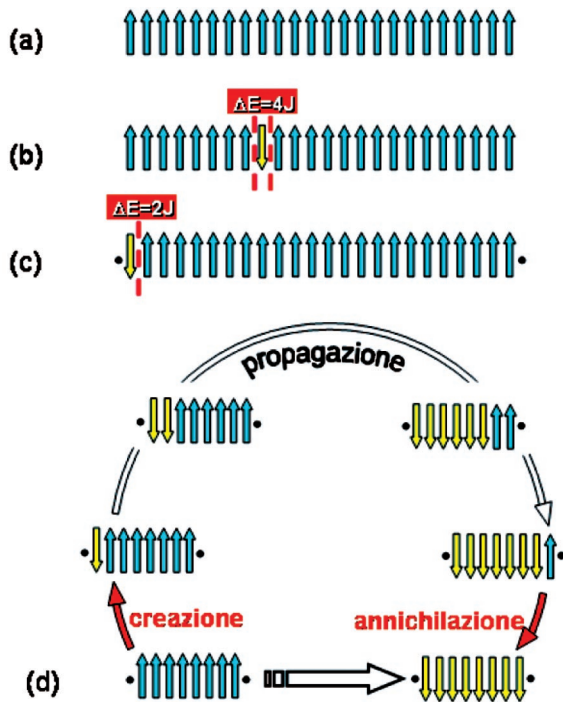


Fig. 9. – Meccanismi di rilassamento della magnetizzazione in magneti a singola catena a partire dallo stato di saturazione (a). La nucleazione può avvenire all’interno di un segmento (b) o al bordo (c) con un costo energetico dimezzato. In questo caso il rilassamento procede attraverso un processo di nucleazione, propagazione e annichilazione, ma a bassa temperatura e per segmenti brevi può essere competitivo un processo collettivo (d).

32

anche deboli interazioni tra le catene, come ad esempio le interazioni di dipolo magnetico, dovrebbero essere sufficienti a determinare la transizione ad ordine a lungo raggio. Per superare questa contraddizione è stato suggerito che i difetti possano avere un ruolo importanti. In effetti è ben conosciuto che i sistemi monodimensionali reali sono molto sensibili ai difetti, perchè una rottura nella catena non può essere evitata percorrendo sentieri di scambio alternativi, come invece succede in sistemi bi- e tridimensionali.

In effetti la dinamica di Glauber è molto sensibile alla presenza di impurezze diamagnetiche nelle catene. Questo lo si apprezza immediatamente, come mostrato in fig. 9, se ci si concentra su uno spin vicino ad un impurezza diamagnetica: l’energia spesa per invertire la magnetizzazione non è più  $4J$ , ma  $2J$ , perchè si deve rompere un solo legame. Ovviamente l’inversione della magnetizzazione costerà meno energia se parte da un sito vicino ad un difetto ma questi sono in numero molto minore, Si os-

serveranno così due distinti regimi in funzione della temperatura e della quantità di difetti presenti. Indicando con  $L$  la lunghezza media tra due difetti, i due regimi dipendono dai valori relativi di  $L$  e della lunghezza di correlazione tra gli spin,  $\zeta$ . Se  $L \gg \zeta$ , ovvero in regime di alta temperatura, l’inversione degli spin inizia da un sito casuale e la barriera è  $4J$ . Viceversa quando  $\zeta \gg L$ , regime di bassa temperatura, l’inversione avviene di preferenza al sito difettivo e la barriera diventa  $2J$ . Perché il meccanismo sia efficiente è necessario che la parete nucleata a un estremo del segmento raggiunga l’altro estremo. Il numero di passi necessario è proporzionale a  $L$ , e così anche il tempo di rilassamento<sup>(26)</sup>. A bassa temperatura e per segmenti brevi esiste la possibilità di un meccanismo competitivo che corrisponde ad un moto collettivo di tutti gli spin del segmento e che quindi non dipende da  $J$ . Una schematizzazione dei diversi regimi è riportata in fig. 9.

Se le difficoltà nell’incrementare la temperatura di bloccaggio di SMM e SCM stanno rallentando la transizione di questo settore ad una fase applicativa, da un punto di vista fondamentale nuovi orizzonti di ricerca si sono aperti per questi sistemi. Materiali magnetici nanostrutturati, come per esempio i multistrati, hanno mostrato proprietà di magnetotrasporto veramente eccezionali, quali la magnetoresistenza gigante su cui si basano le attuali testine di lettura degli *hard disk*. La continua tendenza alla miniaturizzazione ha portato ad investigare l’utilizzo di magneti a singola molecola in dispositivi per quella che viene comunemente detta “spin-tronica”<sup>(27)</sup>. Recentemente è stato predetto che le caratteristiche degli SMM, ed in particolare la peculiare dipendenza del tempo rilassamento dal campo magnetico applicato, possano riflettersi nella conducibilità elettrica<sup>(28)</sup>.

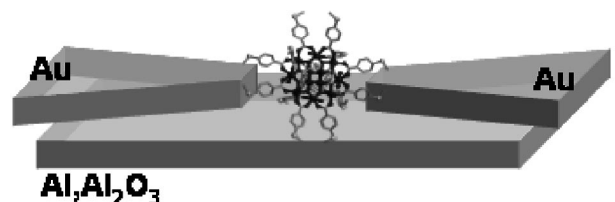


Fig. 10. – Schema di una giunzione nanometrica per le misure di trasporto attraverso una molecola. I due elettrodi di oro funzionano da *source* e *drain*. Un sottostante strato di alluminio ossidato superficialmente funziona da *gate*. La giunzione nanoscopica può essere ottenuta per deformazione meccanica o per elettromigrazione.

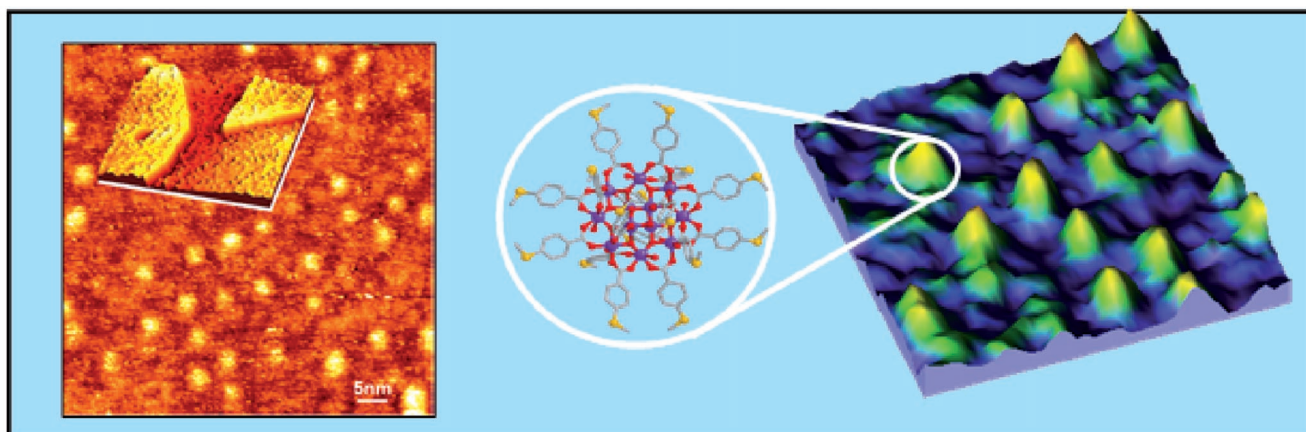


Fig. 11. – Immagine topografica di una superficie di Au(111) dove sono state depositate molecole di Mn<sub>12</sub> funzionalizzate con gruppi –S–CH<sub>3</sub> ottenuta con un microscopio a scansione ad effetto tunnel (STM). Le dimensioni dei rilievi corrispondono a quelle del *cluster* depositato.

Questi materiali, costituiti da cristalli molecolari, sono in genere dei pessimi conduttori elettrici ma la situazione è totalmente diversa se legami covalenti uniscono il nocciolo magnetico della molecola direttamente agli elettrodi. Molecole opportunamente progettate possono essere inserite all'interno di giunzioni nanoscopiche e le proprietà di trasporto della singola molecola misurate anche in funzione del potenziale di un terzo elettrodo che agisce da *gate*. Lo schema di questo sistema di misura è riportato in fig. 10. Misure preliminari mostrano una interessante dipendenza della conducibilità differenziale  $dI/dV$  dal campo magnetico, altrimenti nota come *spin blockade*<sup>(29,30)</sup>.

La versatilità indotta dalla natura molecolare di questi oggetti ha permesso di modificare la sfera esterna delle molecole inserendo sulla parte organica gruppi funzionali capaci di integrare fortemente con substrati conduttori. Lo

stesso approccio ha permesso anche la deposizione di molecole isolate su superfici. Molecole così organizzate rappresentano il sistema ideale per sviluppare la lettura della magnetizzazione di una sola molecola attraverso microscopie a scansione di sonda, le uniche che permettano una risoluzione spaziale così elevata.

La natura molecolare di questi sistemi ha anche degli svantaggi. La maggior parte degli SMM non possono essere sublimati senza che i legami coordinativi relativamente deboli vengano spezzati. Sono state perciò messe a punto varie tecniche di deposizione alternative.

Molecole isolate possono essere ottenute sfruttando un'interazione chimica con la superficie secondo la tecnica dell'auto-assemblamento di monostrati, anche conosciuto con l'acronimo inglese SAM (*Self-Assembled Monolayer*). In questo caso la molecola è collegata ad un gruppo ancorante attraverso uno spaziatore,

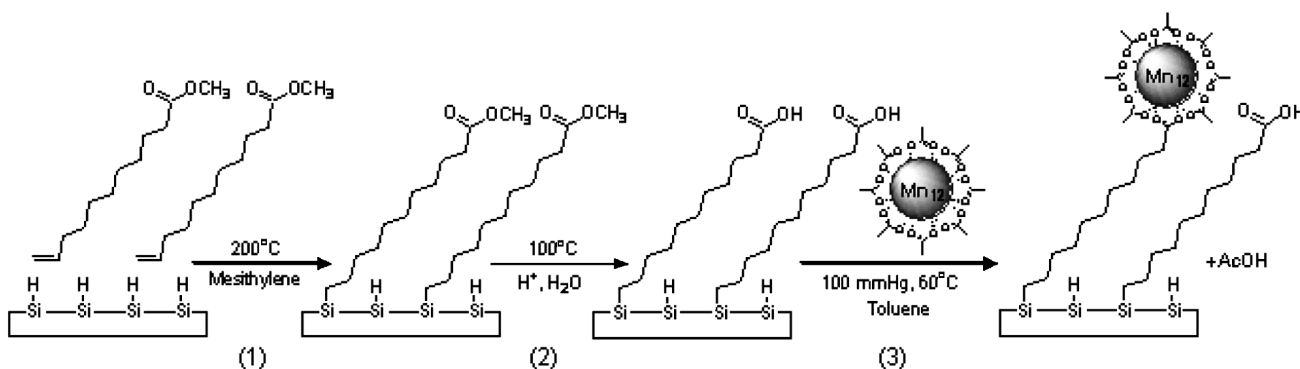


Fig. 12. – Schema del procedimento usato per ancorare magneti a singola molecola su superfici già funzionalizzate: il legante, protetto per non reagire con la superficie viene ancorato sulla superficie di silicio utilizzando una reazione di silanizzazione (1). L'aggiunta di un acido (2) rende le terminazioni capaci di coordinare il *cluster* (3) attraverso una reazione di scambio dei leganti.

spesso una lunga catena alifatica. Il gruppo ancorante cambia a seconda della superficie a cui si vuole ancorare la molecola d'interesse. Per esempio i gruppi solforati hanno forte affinità per le superfici d'oro e d'argento, mentre sulle superfici di silicio terminate con idrogeni si possono ancorare molecole con terminazioni costituite da un legame C-C insaturo. In fig. 11 è mostrata una immagine della topografia di una superficie (111) di oro su cui sono ancorate molecole di un cluster di Mn<sub>12</sub> funzionalizzate con gruppi -S-CH<sub>3</sub><sup>(31)</sup>. I gruppi spaziatori, attraverso deboli interazioni non covalenti, contribuiscono a dare un maggiore ordine e stabilità al film che si forma.

Nano-organizzazioni tipo quella mostrata precedentemente possono essere ottenute sia facendo reagire direttamente le molecole funzionalizzate con la superficie, oppure coprendo prima la superficie con un monostrato di molecole capaci di "agganciare" i cluster attraverso una reazione di scambio dei leganti, come schematizzato in fig. 12<sup>(32)</sup>.

Queste nuove nanostrutture magnetiche sono estremamente interessanti per investigare il ruolo giocato dall'intorno sulla dinamica della magnetizzazione. Abbiamo visto in precedenza che nel regime termicamente attivato i fononi promuovono il superamento della barriera di energia potenziale creata dall'anisotropia. Quale effetto ha un intorno così diverso, rispetto al reticolo cristallino, sull'accoppiamento spin-fonone? Ugualmente sensibile all'intorno è il meccanismo di tunnel della magnetizzazione e sensibili differenze sono attese passando dall'intorno cristallino ad una superficie.

Purtroppo, sebbene le tecniche di indagine di superficie basate su sonde a scansione abbiano raggiunto una risoluzione ben superiore alle dimensioni dei SMM, la rivelazione locale del magnetismo di queste molecole è ancora un obiettivo da raggiungere. L'utilizzo di magnetometri tradizionali, come quelli basati sui dispositivi SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), non è appropriato data l'esigua quantità di materiale magnetico presente. Quest'ultima tecnica di indagine è però in rapida evoluzione, come recentemente mostrato dall'uso di SQUID basati su nanotubi di carbonio per poter rivelare il magnetismo di sistemi di dimensioni nanometriche<sup>(33)</sup>.

Concludendo possiamo dire che siamo ancora agli stadi iniziali di questa nuova e stimolante fase della ricerca nel magnetismo molecolare.

Sebbene potenziali applicazioni nella spintronica siano ancora limitate dalle basse temperature di bloccaggio della magnetizzazione dei materiali, i magneti molecolari nanorganizzati possono rappresentare sistemi ideali per investigare le correlazioni fra il trasporto elettronico e le proprietà magnetiche in strutture nanoscopiche rinnovando così l'impatto che questi sistemi hanno avuto sulla comprensione della dinamica della magnetizzazione di sistemi nanoscopici.

\* \* \*

Il campo del magnetismo molecolare non avrebbe conosciuto un così ampio sviluppo senza il fondamentale contributo di tanti colleghi fisici che con grande entusiasmo hanno guardato oltre le complicate formule chimiche dei sistemi molecolari. A loro va la nostra sincera riconoscenza.

#### Bibliografia

- (1) R. D. L. CARLIN, *Magnetochemistry* (Springer-Verlag), Berlin, 1986.
- (2) M. TAMURA, Y. NAKAZAWA, D. SHIOMI, Y. NOZAWA, M. HOSOKOSHI, M. ISHIKAWA, M. TAKAHASHI, and M. KINOSHITA, *Chem. Phys. Lett.*, **186** (91) 401.
- (3) M. COEY e S. SANVITO, *Physics World*, **17**, November (2004) 33.
- (4) J. M. D. COEY, *Solid State Sci.*, **7** (2005) 660.
- (5) E. CORONADO, J. R. GALAN-MASCAROS, C. J. GOMEZ-GARCIA e V. LAUKHIN, *Nature*, **408** (2000) 447.
- (6) W. WERNSDORFER, *Adv. Chem. Phys.*, **118** (2001) 99-190.
- (7) L. NÉEL, *Ann. Geophys.*, **5** (49) 99-136.
- (8) C. PAULSEN and K. J. G. PARK, L. GUNTHER and B. BARBARA, *Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94*, (Kluwer, Dordrecht) 1995, p. 19.
- (9) T. LIS, *Acta Crystal. B*, **36** (1980) 2042.
- (10) A. CANESCHI, D. GATTESCHI, R. SESSOLI, A.-L. BARRA, L. C. BRUNEL e M. GUILLOT, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 5873.
- (11) D. GATTESCHI, R. SESSOLI e J. VILLAIN, *Molecular Nanomagnets* (Oxford University Press, Oxford, UK) 2006.
- (12) J. R. FRIEDMAN, M. P. SARACHIK, J. TEJADA e R. ZIOLO, *Phys. Rev. Lett.*, **76** (1996) 3830.
- (13) L. THOMAS, F. LIONTI, R. BALLOU, D. GATTESCHI, R. SESSOLI e B. BARBARA, *Nature*, **383** (1996) 145.
- (14) E. M. CHUDNOVSKY e D. A. GARANIN, *Phys. Rev. Lett.*, **8718** (2001) 7203.
- (15) A. CORNIA, R. SESSOLI, L. SORACE, D. GATTESCHI, A. L. BARRA e C. DAIGUEBONNE, *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002) art. no.-257201.
- (16) C. SANGREGORIO, T. OHM, C. PAULSEN, R. SESSOLI e D. GATTESCHI, *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997) 4645.
- (17) W. WERNSDORFER, A. CANESCHI, R. SESSOLI, D. GATTESCHI, A. CORNIA, V. VILLAR e C. PAULSEN, *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 2965.
- (18) W. WERNSDORFER e R. SESSOLI, *Science*, **284** (1999) 133.
- (19) M. V. BERRY, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **392** (84) 45.
- (20) A. GARG, *Europhys. Lett.*, **22** (1993) 205.
- (21) C. J. MILIOS, A. VINSLAVA, W. WERNSDORFER, S. MOGGACH, S. PARSONS, S. P. PERLEPES, G. CHRISTOU e E. K. BRECHIN, *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 2754.

- (22) A. J. TASIPOULOS, A. VINSLAVA, W. WERNSDORFER, K. A. ABBOUD e G. CHRISTOU, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43** (2004) 2117.
- (23) A. CANESCHI, D. GATTESCHI, N. LALIOTI, C. SANGREGORIO, R. SESSOLI, G. VENTURI, A. VINDIGNI, A. RETTORI, M. G. PINI e M. A. NOVAK, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40** (2001) 1760.
- (24) R. CLERAC, H. MIYASAKA, M. YAMASHITA e C. COULON, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 12837.
- (25) R. J. GLAUBER, *J. Math. Phys.*, **4** (1963) 294.
- (26) L. BOGANI, A. CANESCHI, M. FEDI, D. GATTESCHI, M. MASSI, M. A. NOVAK, M. G. PINI, A. RETTORI, R. SESSOLI e A. VINDIGNI, *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004) art. no.-207204.
- (27) M. COEY, *Nature Mater.*, **5** (2006) 677.
- (28) G. H. KIM e T. S. KIM, *Phys. Rev. Lett.*, **92** (2004) art. no.-137203.
- (29) H. B. HEERSCHKE, Z. DE GROOT, J. A. FOLK, H. S. J. VAN DER ZANT, C. ROMEIKE, M. R. WEGEWIJS, L. ZOBBI, D. BARRECA, E. TONDELLO e A. CORNIA, *Phys. Rev. Lett.*, **96** (2006) art. no.-206801.
- (30) M. H. JO, J. E. GROSE, K. BAHETI, M. M. DESHMUKH, J. J. SOKOL, E. M. RUMBERGER, D. N. HENDRICKSON, J. R. LONG, H. PARK e D. C. RALPH, *Nano Lett.*, **6** (2006) 2014.
- (31) L. ZOBBI, M. MANNINI, M. PACCHIONI, G. CHASTANET, D. BONACCHI, C. ZANARDI, R. BIAGI, U. DEL PENNINO, D. GATTESCHI, A. CORNIA e R. SESSOLI, *Chem. Commun.* (2005) 1640.
- (32) G. G. CONDORELLI, A. MOTTA, I. L. FRAGALA, F. GIANNAZZO, V. RAINERI, A. CANESCHI e D. GATTESCHI, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43** (2004) 4081.
- (33) J. P. CLEUZIQU, W. WERNSDORFER, V. BOUCHIAT, T. ONDARCUHU e M. MONTHIOUX, *Nature Nanotechnol.*, **1** (2006) 53.

***Ultimi volumi usciti***  
**CONFERENCE PROCEEDINGS**

**Vol. 90 - Vulcano Workshop 2004 Frontier Objects in Astrophysics  
and Particle Physics**

**F. Giovannelli and G. Mannocchi**

**Vulcano, 24-29 May 2004**

**Pag. XVIII + 716, Price EUR 120,00**

**Vol. 91 - Proceedings of the IWM 2005 International Workshop on  
Multifragmentation and related topics**

**edited by R. Bougault, A. Pagano, S. Pirrone, M-F. Rivet and F. Rizzo**

**Catania, 28 Novembre - 1 December 2005**

**Pag. XXII + 476, Price EUR 90,00**

**Vol. 92 - III Italian Workshop on Atlas and CMS Physics**

**edited by Lucia Silvestris**

**Bari, 20-22 October 2005**

**Pag. X + 156, Price EUR 50,00**

Inviare ordini a:

Redazione del Nuovo Cimento

Attn: Carmen Vasini

Via Saragozza, 12 - 40123 Bologna

Tel. 051 581569 Fax 051 581340 e-mail: vasini@sif.it