

Candidato: Eva Lucaccini

Titolo tesi: Correlazione fra proprietà magnetiche e luminescenza in molecole contenenti ioni lantanidi

Relatore: Dr. Lorenzo Sorace, e-mail: lorenzo.sorace@unifi.it

Correlatore: Prof. Roberta Sessoli, e-mail: roberta.sessoli@unifi.it

Per temperature prossime all'elio liquido, alcune molecole mostrano rilassamento lento della magnetizzazione, con conseguente apertura di un ciclo di isteresi magnetica. Tale comportamento, caratteristico dei magneti massivi, per i quali il fenomeno è legato a correlazioni a lungo raggio, ha invece origine puramente molecolare per questi sistemi, indicati collettivamente come magneti a singola molecola (SMM). L'interesse per questi sistemi è diretto sia verso studi di tipo fondamentale che verso potenziali applicazioni. La loro bistabilità, cioè l'esistenza per il sistema di due minimi equivalenti separati da una barriera di energia, rende in teoria possibile immagazzinare informazione a livello molecolare e lo sviluppo di unità di memoria ancora più miniaturizzate. Per osservare un comportamento di questo tipo a temperature più alte dell'elio liquido occorre che la barriera di anisotropia all'inversione della magnetizzazione sia grande. Questo si può ottenere utilizzando sistemi contenenti ioni con elevata anisotropia magnetica: grande interesse è stato quindi manifestato nei confronti dei lantanidi. In genere i SMM basati su lantanidi sono composti mononucleari di coordinazione, ovvero sono formati da un atomo o ione centrale coordinato ad una o più molecole che fungono da leganti. Uno degli aspetti su cui la progettazione di questi magneti si focalizza è il controllo della simmetria puntuale del sito in cui è posto lo ione lantanide. Un'alta simmetria porta ad un mescolamento minore dei livelli ai due lati della barriera e quindi limita il rilassamento della magnetizzazione per effetto tunnel. Per comprendere i processi di rilassamento della magnetizzazione è di fondamentale importanza conoscere in dettaglio la struttura elettronica dello ione e come viene influenzata dai leganti. Per questo motivo, in questo lavoro di tesi è presentata la descrizione di un approccio integrato alla determinazione della struttura elettronica e delle proprietà magnetiche di composti contenenti ioni lantanidi, correlando, tramite lo sviluppo di un programma, le informazioni ottenute dalla luminescenza con quelle magnetiche e di spettroscopia EPR.

In questa tesi sono state indagate due tipologie diverse di composti a base di lantanidi: i derivati con legante trensal e con legante DOTA. Nel caso dei composti di Er(trensal) e Dy(trensal), l'anisotropia dei due composti, prevista a partire dai dati di luminescenza è stata confermata da esperimenti EPR, stabilendo che l'Er è un sistema con un asse di facile magnetizzazione mentre il Dy mostra un piano di facile magnetizzazione. Per entrambi questi sistemi misure di suscettometria AC hanno mostrato l'esistenza di un processo di rilassamento lento della magnetizzazione. Nel caso dell'Er(trensal) il confronto con i dati relativi alla luminescenza ha permesso di escludere che il meccanismo di rilassamento sia di tipo Orbach. Per il Dy(trensal) il processo di rilassamento non può essere associato al superamento di una barriera generata dall'anisotropia magnetica, dato che il sistema è a piano facile. Questo risultato è di particolare interesse dato che il rilassamento lento è generalmente attribuito alla presenza di anisotropia ad asse facile. I risultati presentati in questa tesi mostrano che questa assunzione non è da considerarsi generalmente valida in assenza di altre informazioni spettroscopiche. Nel caso dei derivati con legante DOTA la caratterizzazione magnetica, sia statica che dinamica, era già stata indagata, mentre non esisteva una consistente caratterizzazione della loro luminescenza. L'analisi dei dati di luminescenza dell'Eu(DOTA) ha permesso di stimare correttamente il tipo di anisotropia magnetica per il Dy(DOTA) e l'Yb(DOTA). Nel caso dell'Er(DOTA) le previsioni del programma hanno trovato conferma a livello sperimentale, dato che l'anisotropia calcolata è risultata in accordo con quelli ricavati da misure di spettroscopia EPR. Il metodo proposto, per quanto approssimato, fornisce quindi previsioni comparabili a quello dei più sofisticati calcoli ab initio.

Il presente lavoro di tesi ha mostrato che l'integrazione di tecniche spettroscopiche con esperimenti di caratterizzazione magnetica è un passo imprescindibile per la comprensione dei parametri che influenzano la dinamica della magnetizzazione in SMM a base di lantanidi, per definire in maniera appropriata il loro meccanismo di rilassamento e stabilire solide correlazioni fra struttura e proprietà magnetiche.