

# Fundamentos e Aplicações dos Magnetos Moleculares

Mario Reis

Universidade Federal Fluminense

*mario@if.uff.br*

IX Escola Brasileira de Magnetismo

Vitória, Novembro 2013

# Roteiro

## O que são magnetos moleculares?

Definição

Propriedades

História

## Aspectos Físicos

Hamiltonianas

Relação entre estrutura cristalina e magnetismo

## Exemplo

## Aplicações e Desafios

Gravação Magnética

Efeito Magnetocalórico

Spintrônica

Computação Quântica

## Divulgação

# O que são magnetos moleculares?: 'Definição'

## Magnetismo convencional

- Magnetismo cooperativo 3D
- Interações de longo alcance direta ou indireta
- Transição de fase
- Ordenamento espontâneo
- Orbitais  $d$  ou  $f$
- Metais, cerâmicas, ...

## Magnetismo molecular

- Magnetismo não-cooperativo de baixa dimensionalidade
- Interações de curto alcance direta ou indireta
- Não apresentam transição de fase
- Ordenamento espontâneo: SMM
- Orbitais  $d$ ,  $f$  ou  $p$
- Puramente orgânicos, *clusters* e cadeias



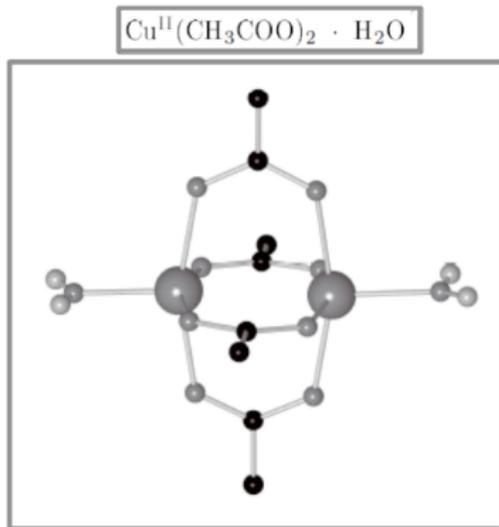
# O que são magnetos moleculares?: Algumas propriedades

## Principais características:

- Baixa densidade
- Flexibilidade mecânica
- Processamento a baixas temperaturas
- Baixa toxicidade
- Compatível com polímeros e sistemas biológicos
- Engenharia molecular
- Solubilidade
- Efeitos quânticos

## O que são magnetos moleculares?: História

O magnetismo molecular ‘nasceu’ em 1952, com a observação de interações magnéticas em um dímero de Cobre: *acetato de cobre monohidrato*





## O que são magnetos moleculares?: História

Ano	Acontecimento
1952	Observação de interação magnética entre os íons de cobre no <u>acetato de cobre monohidratado</u> .
1956	Publicação de vários <i>hexacianometalatos</i> que ordenam magneticamente abaixo de 50 K.
1963	Sugestão de mecanismo para <u>acoplamento ferromagnético de spins</u> .
1967	Sugestão de mecanismo para acoplamento ferromagnético de spins via interação configuracional.
1967	Primeira publicação de um magneto molecular: $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{S}_2\text{CNet}_2)_2\text{Cl}$ . Ferromagnético abaixo de $T_c = 2.46$ K
1967	Descoberta de interação ferromagnética na molécula orgânica <u>galvinoxil</u> .
1968	Proposta de moléculas orgânicas de spin elevado.
1968	Descoberta de ferromagnetismo abaixo de $T_c = 5.5$ K em $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{CN}_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .
1973	Descoberta de ferromagnetismo abaixo de $T_c = 55$ K em $\text{A}_2[\text{Cr}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ .
1973	<i>Suberato de tanol</i> descrito como o primeiro ferromagneto puramente orgânico (mais tarde re-caraterizado como metamagnético).
1975	Transição spin-Peierls descoberta em $[\text{TTF}][\text{Cu}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2]]$ .
1984	Obtenção de ferrimagnetismo através de compostos bi-metálicos.



## O que são magnetos moleculares?: História

- 1985 Ferromagnetismo abaixo de  $T_c=4.8$  K detectado em  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2][\text{TCNE}]$
- 1985/86 Primeiros 'sais' moleculares com ordenamento magnético:  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_6]^{3-}$  ( $T_c=0.66$  K) e  $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  ( $T_c=2.85$  K).
- 1989 Publicação de ferrimagnetos baseados no grupo *nitróxido*.
- 1989 Publicação de ordenamento magnético com origem em acoplamento dipolar.
- 1991 Primeiro magneto molecular com temperatura de transição acima da ambiente:  $\text{V}[\text{TCNE}]_x$ , com  $T_c=400$  K.
- 1991 Primeiro fullereno magnético:  $[\text{TDAE}][\text{C}_{60}]$ , com  $T_c \sim 16$  K.
- 1991 Descoberto ferromagnetismo em *p*-NPN, com  $T_c \sim 0.6$  K.
- 1992 Primeira publicação de *porfirinas* magnéticas:  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{porfirina})]^+[\text{TCNE}]^-$ .
- 1993 Primeiro magneto uni-molecular:  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeCO}_2\text{H}$ .
- 1995 Segundo magneto molecular à temperatura ambiente,  $T_c = 315$  K:  $\text{V}_{0.42}^{\text{II}}\text{V}_{0.58}^{\text{III}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.86} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ .
- 1996 Primeiro magneto molecular foto-magnético:  $\text{K}_{0.2}\text{Co}_{1.4}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6.9\text{H}_2\text{O}$ .
- 2000 Descobertos magnetos moleculares com coercividade gigante: 27.5 kOe a 2 K.



## O que são magnetos moleculares?: História

- 2000 Desenvolvidos sistemas híbridos com condutividade metálica e ferromagnetismo.
  - 2001 Observação de efeito magnetocalórico anisotrópico em magnetos unimoleculares de Fe.
  - 2002 Controle do tunelamento quântico de um magneto molecular por via do *exchange bias*.
  - 2004 Um complexo de manganês com 25 íons apresenta um spin recorde  $s = 51/2$ .
  - 2005 Caracterização de íons individuais de Co num tetrâmero quadrado por microscopia e espectroscopia.
- 
- 2006 Magneto orgânico acima da temperatura ambiente ( $T_c = 323$  K), contendo *tetracyanobenzeno* e *hexacarbonil vanadato*.
  - 2006 Um complexo de manganês com 19 íons apresenta um spin recorde  $s = 83/2$ , mas com baixa anisotropia.
  - 2007 Otimizadas as propriedades magnetocalóricas de sistemas de spin de baixa dimensionalidade.
  - 2009 Controlo do acoplamento magnético de *porfirinas* de ferro a substratos ferromagnéticos.

## Aspectos Físicos: Hamiltonianas

- Heisenberg:  $\mathcal{H} = -J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$       **\*\* $J = 2J_D - 4t^2/U$ \*\***       $\uparrow\uparrow$
- Bi-quadrática:  $\mathcal{H} = -j(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2)^2$
- Anti-simétrica:  $\mathcal{H} = \vec{d} \cdot (\vec{S}_1 \times \vec{S}_2)$       **\*\*Dzyaloshinskii-Moriya\*\***       $\leftarrow\uparrow$
- Anisotropia local magnetocristalina:      **\*\*origem spin-órbita\*\***  
 $\mathcal{H} = \vec{S} \cdot \overleftrightarrow{\mathcal{A}} \cdot \vec{S}$   
 $= \mathcal{A}_{xx} S_x S_x + \mathcal{A}_{xy} S_x S_y + \dots + \mathcal{A}_{zy} S_z S_y + \mathcal{A}_{zz} S_z S_z$   
 $= D \left( S_z^2 - \frac{1}{3} \vec{S}^2 \right) + E (S_x^2 - S_y^2)$   
 $\propto DS_z^2$

## Aspectos Físicos: Hamiltonianas

- Zeeman:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \mu_B \vec{B} \cdot \overleftarrow{g} \cdot \vec{S} \\ &= g_{xx} S_x B_x + g_{yy} S_y B_y + g_{zz} S_z B_z\end{aligned}$$

$$g_{uv} = 2(\mathbb{I} + \zeta \mathcal{A}_{uv})$$

$\mathcal{A}_{uv}$  - relacionado aos elementos do operador momento orbital.

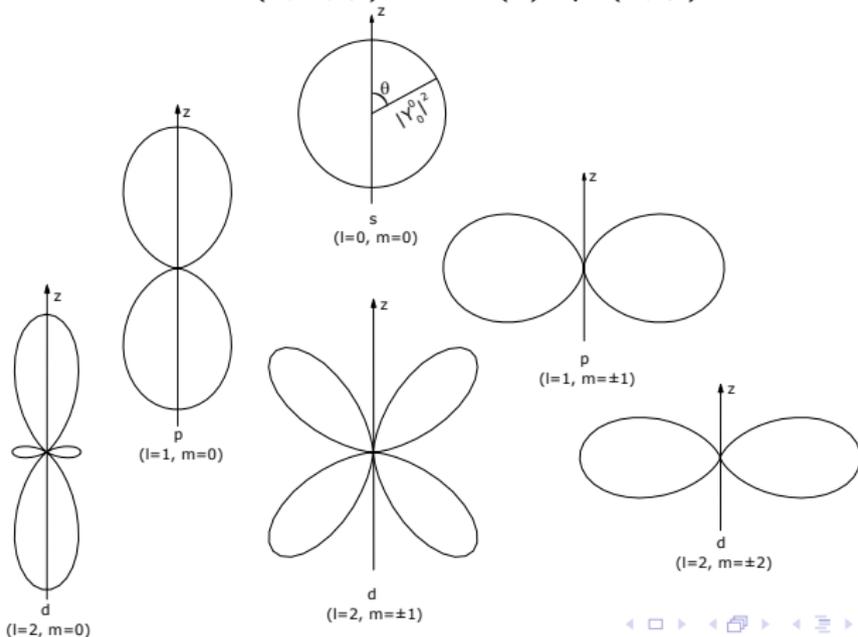
- Dipolar:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \vec{S}_1 \cdot \overleftarrow{D} \cdot \vec{S}_2 \\ &\propto D_d S_{z1} S_{z2}\end{aligned}$$

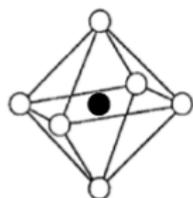
# Aspectos Físicos: Estrutura vs. Magnetismo

Alguns orbitais do átomo de Hidrogênio (parte angular da função de onda)

$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi)$$



# Aspectos Físicos: Estrutura vs. Magnetismo



$$|\cdots\rangle \propto | + m \rangle \pm | - m \rangle$$

$$\text{elétrons } 3d : l = 2 \Rightarrow m = +2, +1, 0, -1, -2$$

$$| + 2 \rangle + | - 2 \rangle \propto \frac{x^2 - y^2}{r^2} = |x^2 - y^2\rangle$$

$$| + 1 \rangle + | - 1 \rangle \propto \frac{zx}{r^2} = |zx\rangle$$

$$| + 2 \rangle - | - 2 \rangle \propto \frac{xy}{r^2} = |xy\rangle$$

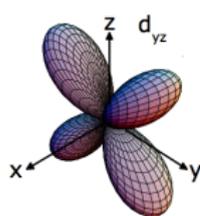
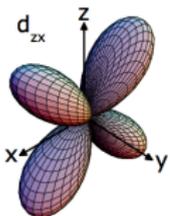
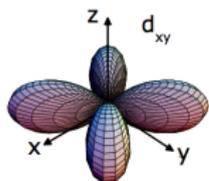
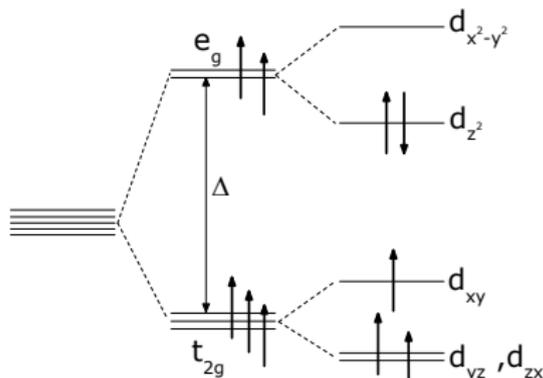
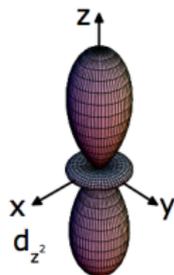
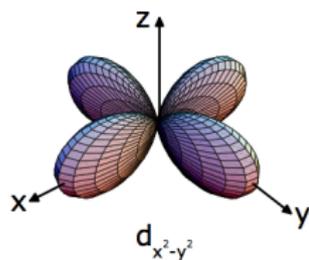
$$| + 1 \rangle - | - 1 \rangle \propto \frac{yz}{r^2} = |yz\rangle$$

$$| 0 \rangle \propto \frac{2z^2 - x^2 - y^2}{r^2} = |z^2\rangle$$

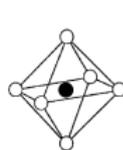
# Aspectos Físicos: Estrutura vs. Magnetismo

$$L \neq 0 \Rightarrow d^1, d^2, d^6, d^7 \Rightarrow J = L + S$$

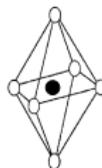
$$L = 0 \Rightarrow d^3, d^4, d^5, d^8, d^9 \Rightarrow J = S \quad \text{***quench do momento orbital***}$$



(a)

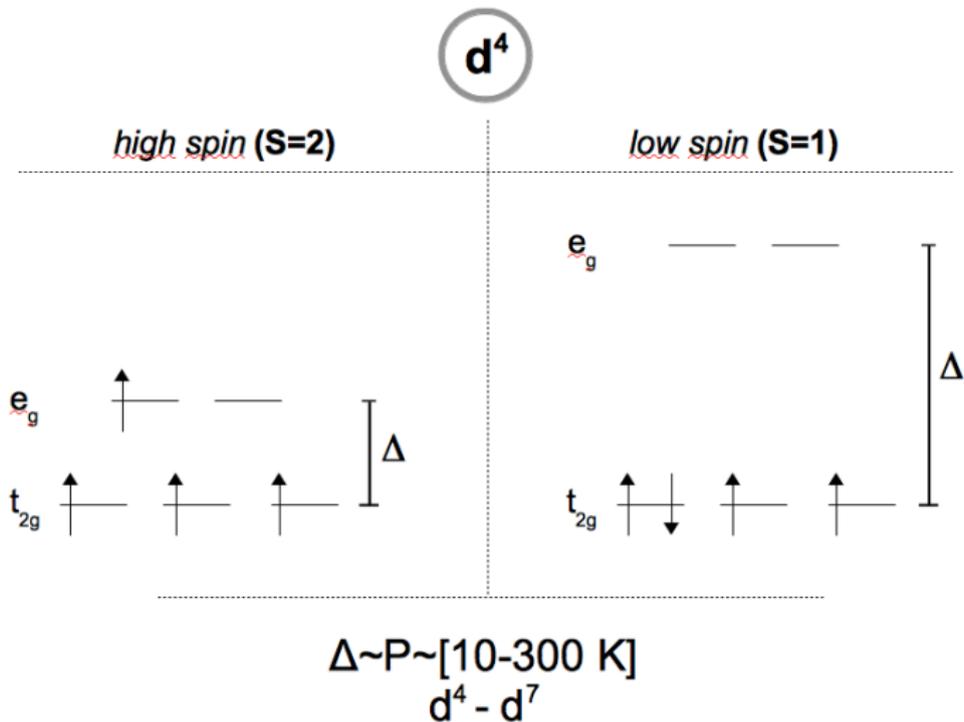


(b)



(c)

# Aspectos Físicos: Estrutura vs. Magnetismo

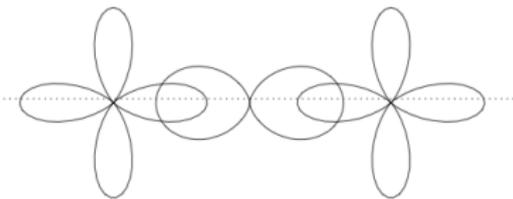


# Aspectos Físicos: Estrutura vs. Magnetismo

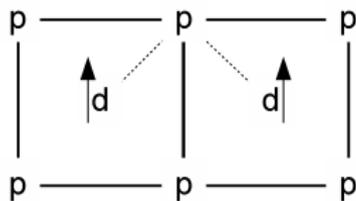
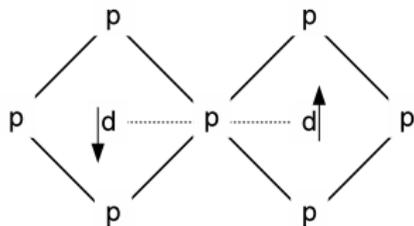
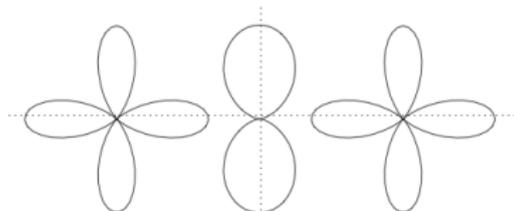
Interação indireta (supertroca): íons  $d$  separados por um íon não magnético  $p$ .

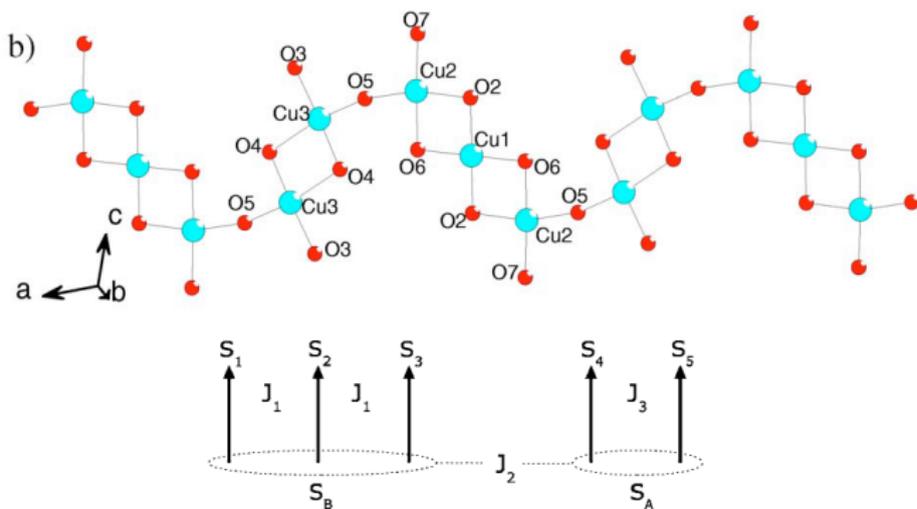
$$J = 2J_D - 4\frac{t^2}{U}$$

antiferromagnético

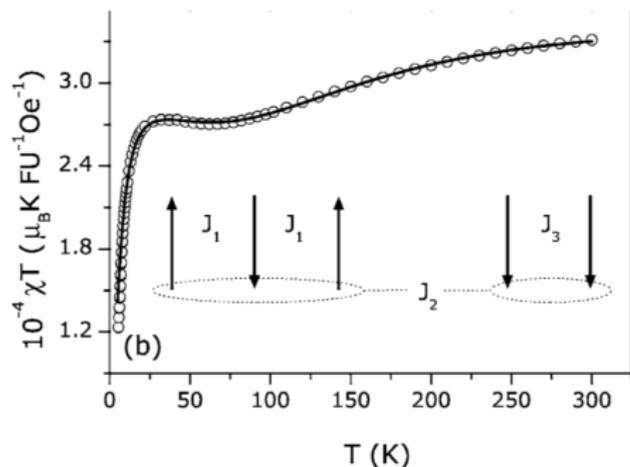


ferromagnético



Exemplo:  $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$ 

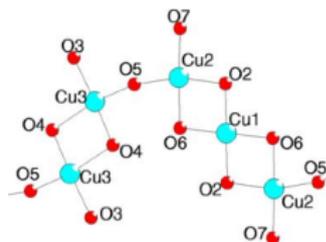
$$\mathcal{H} = -J_1(S_1 \cdot S_2 + S_2 \cdot S_3) - J_2 S_A \cdot S_B - J_3 S_4 \cdot S_5 - g\mu_B B_z S$$

Exemplo:  $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$ 

M.S. Reis et. al.

*Homometallic ferrimagnetism in the zig-zag chain compound  $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$* 

Physical Review B 73 (2006) 214415



ângulo Cu-O-Cu (dímero):  $97^\circ$   
 ângulo Cu-O-Cu (trímero):  $100^\circ$   
 ângulo Cu-O-Cu (d-t):  $120^\circ$

$$J[K] = -106\alpha[^\circ] + 10460 \Rightarrow \alpha = 98.2^\circ$$

Hatfield and Hodgson, *Inorganic Chemistry* 15 (1976) 2107

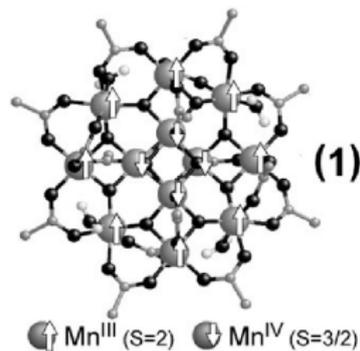
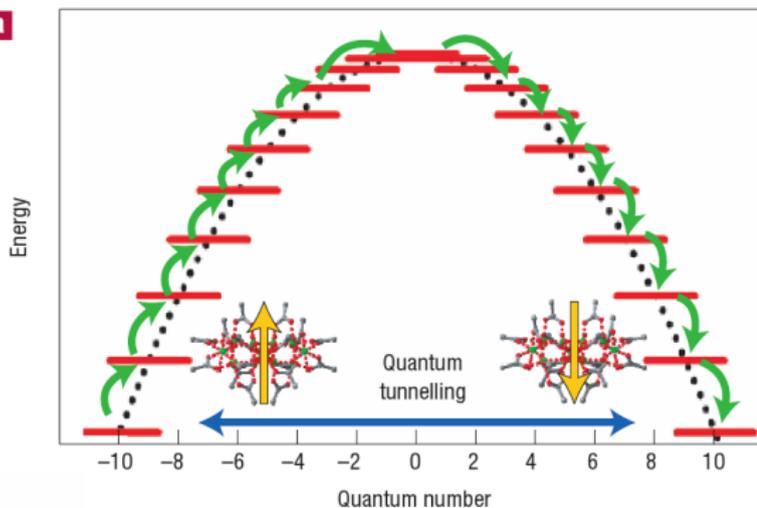
# Aplicações

- Gravação magnética
- Efeito magnetocalórico
- Spintrônica
- Computação quântica

# Aplicações: Gravação magnética - $\text{Mn(III)}_8\text{Mn(IV)}_4$

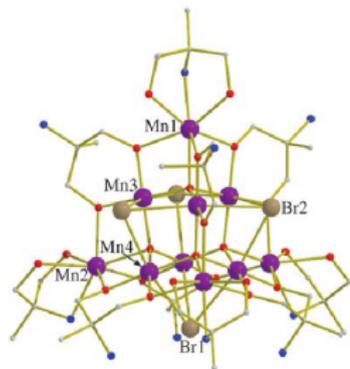
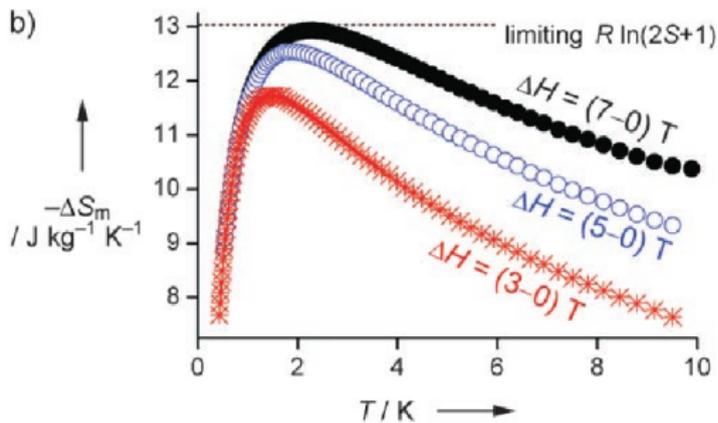
$$\mathcal{H} = DS_z^2 + g\mu_B B_z S_z \Rightarrow E = Dm^2 + g\mu_B B_z m$$

a



⇒ Single Molecule Magnets ⇐

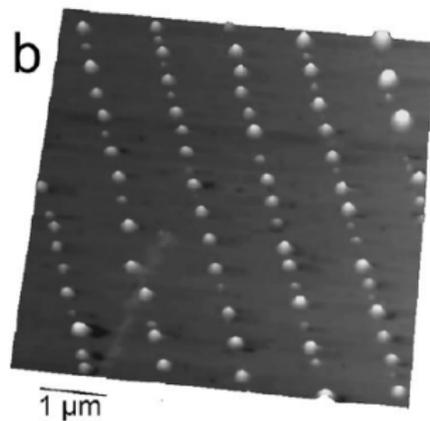
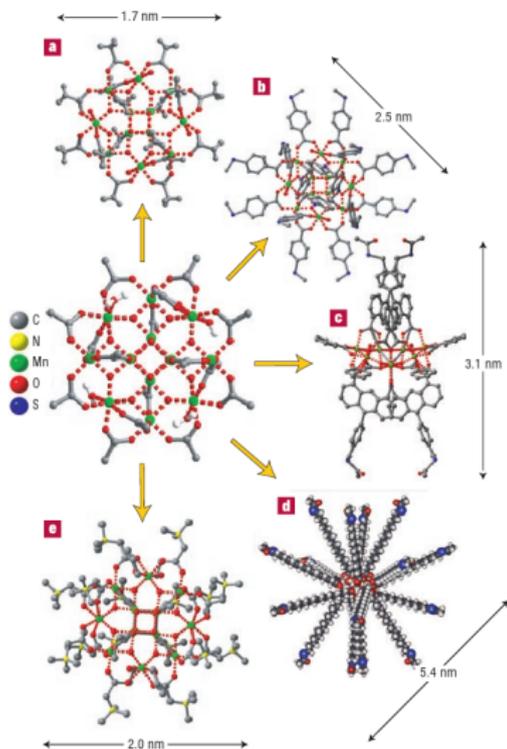
# Aplicações: Efeito Magnetocalórico - $\text{Mn(III)}_6\text{Mn(II)}_4$



M. Manoli *et. al.*, *Angewandte Chemie* **46** (2007) 4456

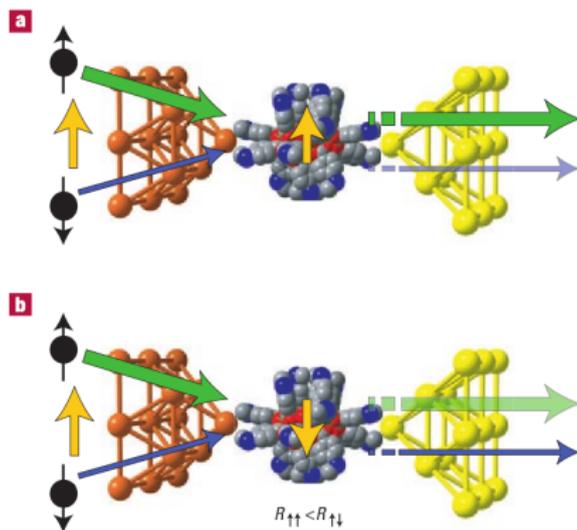
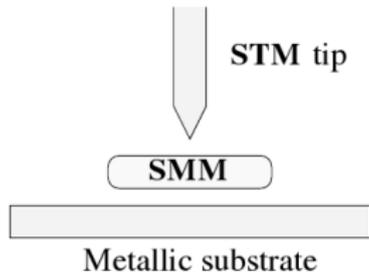


# Aplicações: Spintrônica



M. Cavallini *et. al.*  
 Phys. Chem. Chem. Phys. (2007)

# Aplicações: Spintrônica



G.H. Kim and T.S. Kim, PRL 92 (2004) 137203

# Aplicações: Computação Quântica

## Letters to Nature

*Nature* 410, 789-793 (12 April 2001) | doi:10.1038/35071024; Received 24 November 2000; Accepted 14 February 2001

## Quantum computing in molecular magnets

Michael N. Leuenberger & Daniel Loss

\* \* \*

INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING

NANOTECHNOLOGY

Nanotechnology 12 (2001) 181–186

www.iop.org/Journals/na PII: S0957-4484(01)20911-8

# Magnetic qubits as hardware for quantum computers

J Tejada<sup>1,4</sup>, E M Chudnovsky<sup>2</sup>, E del Barco<sup>1</sup>, J M Hernandez<sup>1</sup> and T P Spiller<sup>3</sup>



# Aplicações: Computação Quântica

## O Algoritmo de Shor

<b>Nº bits</b>	<b>tempo</b> (computador comum)	<b>tempo</b> (computador quântico)
512	4 dias	34 segundos
1024	$10^5$ anos	4.5 minutos
2048	$10^{14}$ anos	36 minutos
4096	$10^{26}$ anos	4.8 horas

Precisamos de estados emaranhados !!!

## Aplicações: Computação Quântica

O mais simples dos magnetos moleculares: dímero de spin 1/2.

$$\mathcal{H} = -JS_1 \cdot S_2$$

Energia	Estado	Estado	
0	$\Psi_1 =  ++\rangle$	$ +\rangle \otimes  +\rangle$	não-emaranhado
0	$\Psi_2 =  --\rangle$	$ -\rangle \otimes  -\rangle$	não-emaranhado
0	$\Psi_3 =  +-\rangle +  -+\rangle$	não fatorável	emaranhado
J	$\Psi_4 =  +-\rangle -  -+\rangle$	não fatorável	emaranhado

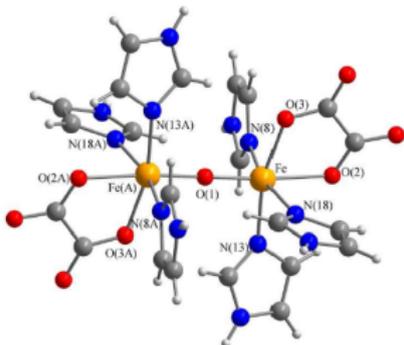
$$\chi = \frac{2Ng^2\mu_B^2}{k_B T [3 + \exp(-J/k_B T)]}$$

Para aplicações:  $J \gg TA$

# Aplicações: Computação Quântica

$$EW = \frac{3k_B T \chi}{(g\mu_B)^2 NS} - 1$$

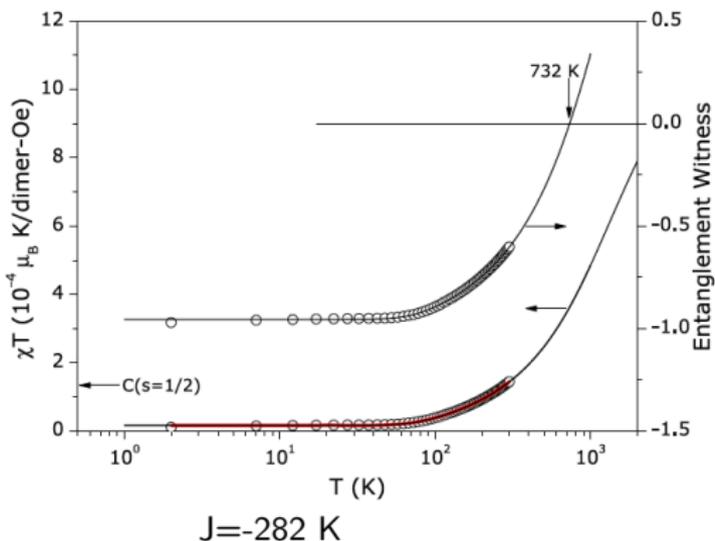
M. Wiesniak *et. al.*  
New J. Phys. **7** (2005) 258



M.S. Reis *et. al.*

*Evidence for entanglement at high temperatures in an engineered molecular magnet*

Europhysics Letters **100** (2012) 50001



# Desafios

- Esfera acadêmica
  - Algumas amostras degradam-se facilmente.
  - Produção de pouca quantidade de amostra.
  - Monocristais muito pequenos (micrométrico).
  - ...
- Esfera aplicada
  - Produção de filmes finos.
  - Manipular uma única molécula.
  - ...



Por fim...

Obrigado pela atenção!

Mario Reis

*Universidade Federal Fluminense*

`marior@if.uff.br`