

UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA

# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

---

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

*LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZE DEI MATERIALI*

## **STUDIO TEORICO DI MOMENTI TOROIDALI IN NANOMAGNETI MOLECOLARI A BASE LANTANIDICA**

*RELATORE*

PROF. ALESSANDRO SONCINI

*CONTRORELATORE*

PROF. FRANCESCO ANCILOTTO

*CANDIDATO*

MATTEO LICITRA

*MATRICOLA*

2062935

*ANNO ACCADEMICO*

2022-2023



*"DON'T PANIC."*  
— DOUGLAS ADAMS, *THE HITCHHIKER'S GUIDE TO THE GALAXY*



# Indice

ELENCO DELLE IMMAGINI	vii
ELENCO DELLE TABELLE	ix
1 INTRODUZIONE	3
1.1 Lantanidi . . . . .	4
1.2 Single Molecule Magnets . . . . .	5
1.3 Single Molecule Toroids . . . . .	7
1.3.1 Applicabilità . . . . .	13
1.3.2 Criticità . . . . .	15
1.3.3 Obiettivi . . . . .	16
2 FONDAMENTI TEORICI	17
2.1 Struttura elettronica e spettro energetico di singolo ione . . . . .	17
2.2 Anisotropia magnetica e doppietti di Kramer . . . . .	20
2.3 Proprietà magnetiche . . . . .	22
2.3.1 Grandezze fondamentali . . . . .	22
2.3.2 Momento toroidale . . . . .	24
3 MATERIALI E METODI	27
3.1 Approccio elettrostatico . . . . .	27
3.2 Interazioni magnetiche . . . . .	30
3.3 Metodi <i>ab initio</i> . . . . .	33
4 RISULTATI E DISCUSSIONE	41
4.1 $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ . . . . .	42
4.1.1 Assi di anisotropia . . . . .	42
4.1.2 Magnetizzazione . . . . .	46
4.1.3 Spettro energetico . . . . .	50
4.1.4 Calcoli <i>ab initio</i> . . . . .	53
4.1.5 Suscettività magnetica . . . . .	59
4.2 $\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$ . . . . .	62
4.2.1 Assi di anisotropia . . . . .	63
4.2.2 Magnetizzazione . . . . .	65
4.2.3 Spettro energetico . . . . .	68
4.2.4 Calcoli <i>ab initio</i> . . . . .	69
4.2.5 Suscettività magnetica . . . . .	71
5 CONCLUSIONI	73
BIBLIOGRAFIA	77



# Elenco delle figure

1.1	Struttura di $Mn_{12}ac$ . In viola gli ioni $Mn^{IV}$ , in verde $Mn^{III}$ , O in rosso e C in grigio rispettivamente. (Ref. 19) . . . . .	6
1.2	a) Rappresentazione di un dipolo toroidale $\tau$ (freccia verde) prodotto dal campo magnetico $\mathbf{B}$ indotto dalla corrente $\mathbf{J}$ avvolta anch'essa in senso toroidale. b) Raffigurazione delle due possibili orientazioni del momento toroidale. (Ref. 27) . . . . .	8
1.3	Struttura di $Dy_3$ . Le linee tratteggiate mostrano la direzione degli assi locali di anisotropia, le frecce indicano la direzione del momento magnetico. (Ref. 30) . . . . .	9
1.4	Struttura di $Dy_6$ e orientazioni degli assi locali di anisotropia del KD fondamentale. (Ref. 34) . . . . .	10
1.5	Tabella con i quattro ordini ferroici primari, con le loro relazioni rispetto alla simmetria temporale e spaziale. (Ref. 27) . . . . .	12
1.6	A destra: schema della topologia dei metalli in $CrDy_6$ . A sinistra: orientazioni degli assi di anisotropia per il KD fondamentale della molecola. Le frecce nere sottolineano la conrotazione dei momenti toroidali. (Ref. 40) . . . . .	13
2.1	Schema dei livelli energetici di un generico ione lantanidico, sottoposto a perturbazioni via via più deboli. Da notare gli ordini di grandezza degli splitting. (Ref. 52) . . . . .	20
3.1	Densità di carica elettronica dello ione $Dy^{3+}$ per $KD = \pm 15/2$ . (Ref. 59) . . . . .	29
4.1	A sinistra: struttura di $Cu_2Dy_7$ . A destra: struttura di $CrDy_6$ . . . . .	42
4.2	Core metallico di $Cu_2Dy_7$ (Ref. 50) . . . . .	44
4.3	A destra: assi di anisotropia di $Cu_2Dy_7$ , veduta frontale. A sinistra: assi di anisotropia di $CrDy_6$ , veduta dall'alto. In entrambi i casi è rappresentato solo il core metallico . . . . .	45
4.4	Assi di anisotropia all'interno della molecola di $Cu_2Dy_7$ , veduta dall'alto. . . . .	46
4.5	Curva teorica di magnetizzazione molare isotropicamente mediata per simulare l'esperimento su polveri, in unità di $\mu_B$ , in funzione del campo magnetico esterno. $Cu_2Dy_7$ , 2K. I punti rappresentano il dato sperimentale. . . . .	47
4.6	Curva teorica di magnetizzazione molare isotropicamente mediata per simulare l'esperimento su polveri, in unità di $\mu_B$ , in funzione del campo magnetico esterno. $Cu_2Dy_7$ , 3K. I punti rappresentano il dato sperimentale. . . . .	48
4.7	Curva teorica di magnetizzazione molare isotropicamente mediata per simulare l'esperimento su polveri, in unità di $\mu_B$ , in funzione del campo magnetico esterno. $Cu_2Dy_7$ , 4K. I punti rappresentano il dato sperimentale. . . . .	48
4.8	Curva teorica di magnetizzazione molare isotropicamente mediata per simulare l'esperimento su polveri, in unità di $\mu_B$ , in funzione del campo magnetico esterno. $Cu_2Dy_7$ , 5.5K. I punti rappresentano il dato sperimentale. . . . .	49
4.9	Curva teorica di magnetizzazione molare isotropicamente mediata per simulare l'esperimento su polveri, in unità di $\mu_B$ , in funzione del campo magnetico esterno. $Cu_2Dy_7$ , 10K. I punti rappresentano il dato sperimentale. . . . .	49

4.10	Curva teorica di magnetizzazione molare isotropicamente mediata per simulare l'esperimento su polveri, in unità di $\mu_B$ , in funzione del campo magnetico esterno. $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ , 20K. I punti rappresentano il dato sperimentale. . . . .	50
4.11	Confronto tra le curve di magnetizzazione a 2K al variare del numero di parametri inseriti: $(J^{\text{Dy-Dy}}, J^{\text{Cu-Dy}}, J^{\text{Cu-Cu}})$ per la curva rossa, $(J^{\text{Dy-Dy}}, J^{\text{Cu-Dy}})$ per la curva verde, $(J^{\text{Dy-Dy}})$ per la curva gialla. In arancio i punti sperimentali. . . . .	51
4.12	Frammento centrato su Dy4. Gli atomi di H, ad eccezione di quelli formilici, sono stati rimossi. In azzurro $\text{Dy}^{3+}$ , in rosso O, in celeste chiaro N, in celeste scuro $\text{Zn}^{2+}$ e in verde $\text{Lu}^{3+}$ . . . . .	54
4.13	Frammento centrato su Dy5. Gli atomi di H sono stati rimossi. In azzurro $\text{Dy}^{3+}$ , in rosso O, in celeste chiaro N, in celeste scuro $\text{Zn}^{2+}$ e in verde $\text{Lu}^{3+}$ . . . . .	54
4.14	Frammento centrato su Dy3. Gli atomi di H sono stati rimossi. In azzurro $\text{Dy}^{3+}$ , in rosso O, in celeste chiaro N, in celeste scuro $\text{Zn}^{2+}$ e in verde $\text{Lu}^{3+}$ . . . . .	55
4.15	$\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ : confronto tra gli assi di anisotropia ottenuti col modello elettrostatico e quelli ottenuti mediante metodi <i>ab initio</i> (riportati in grigio). . . . .	57
4.16	$\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ : curva teorica di magnetizzazione molare ottenuta a partire dai dati di anisotropia magnetica <i>ab initio</i> . I punti rappresentano il dato sperimentale. . . . .	58
4.17	Plot di $\chi T$ vs $T$ . In rosso la curva di $\chi_0$ , in blu la curva di $(\chi T)_{\text{corr}}$ e in arancione i punti sperimentali . . . . .	61
4.18	Sinistra: struttura completa di $\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$ . Destra: <i>core</i> metallico di $\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$ . (Ref. 50)	62
4.19	$\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$ , visione frontale con gli assi di anisotropia. Si presti attenzione ai due anelli triangolari in primo piano. . . . .	63
4.20	$\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$ , visione dall'alto con gli assi di anisotropia. Si presti attenzione ai due anelli triangolari in primo piano. . . . .	64
4.21	$\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$ , visione laterale con gli assi di anisotropia. Si presti attenzione all'anello prodotto dagli assi rossi (Dy6) e rossi (Dy2). . . . .	64
4.22	Curva teorica di magnetizzazione molare isotropicamente mediata per simulare l'esperimento su polveri, in unità di $\mu_B$ , in funzione del campo magnetico esterno. $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ , 3K. I punti rappresentano il dato sperimentale. . . . .	66
4.23	Curva teorica di magnetizzazione molare isotropicamente mediata per simulare l'esperimento su polveri, in unità di $\mu_B$ , in funzione del campo magnetico esterno. $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ , 4K. I punti rappresentano il dato sperimentale. . . . .	67
4.24	Curva teorica di magnetizzazione molare isotropicamente mediata per simulare l'esperimento su polveri, in unità di $\mu_B$ , in funzione del campo magnetico esterno. $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ , 5K. I punti rappresentano il dato sperimentale. . . . .	67
4.25	Assi di anisotropia "elettrostatici" (assi colorati) e <i>ab initio</i> (in grigio). . . . .	70
4.26	$\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$ : plot di $\chi T$ vs $T$ . In blu la curva teorica, in arancione la curva sperimentale. 72	72



# Elenco delle tabelle

4.1	Cu <sub>2</sub> Dy <sub>7</sub> : versori degli assi di anisotropia rispetto al sistema di riferimento della molecola. . . . .	44
4.2	I primi venti stati collettivi della molecola di Cu <sub>2</sub> Dy <sub>7</sub> . Sono state specificate l'energia, il momento magnetico, il momento toroidale e la relativa configurazione di Ising . . . . .	52
4.3	Cu <sub>2</sub> Dy <sub>7</sub> : versori degli assi di anisotropia calcolati <i>ab initio</i> rispetto al sistema di riferimento della molecola. . . . .	56
4.4	Cu <sub>2</sub> Dy <sub>7</sub> : componenti del <i>g-tensor</i> di GS . . . . .	57
4.5	Cu <sub>2</sub> Dy <sub>7</sub> : pesi percentuali delle funzioni d'onda a definito $M_J$ sul totale della funzione d'onda di stato fondamentale con $J = 15/2$ . . . . .	59
4.6	Cu <sub>2</sub> Dy <sub>7</sub> : energie (in cm <sup>-1</sup> ) dei primi otto KD. . . . .	59
4.7	Cu <sub>4</sub> Dy <sub>12</sub> : versori degli assi di anisotropia rispetto al sistema di riferimento della molecola. . . . .	63
4.8	I primi venti stati collettivi della molecola di Cu <sub>4</sub> Dy <sub>12</sub> . Sono state specificate l'energia, il modulo del momento magnetico e di quello toroidale e la relativa configurazione di Ising. . . . .	68
4.9	Alcuni stati molecolari selezionati di Cu <sub>4</sub> Dy <sub>12</sub> . . . . .	69
4.10	Cu <sub>4</sub> Dy <sub>12</sub> : versori degli assi di anisotropia <i>ab initio</i> rispetto al sistema di riferimento della molecola. . . . .	69
4.11	Cu <sub>4</sub> Dy <sub>14</sub> : componenti del <i>g-tensor</i> di GS. . . . .	70
4.12	Cu <sub>4</sub> Dy <sub>12</sub> : pesi percentuali delle funzioni d'onda a definito $M_J$ sul totale della funzione d'onda di stato fondamentale con $J = 15/2$ . Non disponibili i dati per Dy3 e Dy5. . . . .	71
4.13	Cu <sub>4</sub> Dy <sub>12</sub> : energie (in cm <sup>-1</sup> ) dei primi otto KD. Non disponibili i dati per Dy3. . . .	71



I Toroidi a Singola Molecola (SMTs) sono una classe speciale di nanomagnetici molecolari con una connettività anulare di scambio magnetico degli ioni metallici costituenti, in cui i momenti di spin presenti si accoppiano in uno stato magnetico a vortice, producendo un momento magnetico sensibilmente piccolo ed un momento toroidale  $\tau$  non nullo e antisimmetrico rispetto all'inversione temporale e spaziale. Le nuove simmetrie ottenute in configurazione toroidale consentono effetti magnetoelettrici lineari, e sono studiate come candidate per nuovi gradi di libertà da sfruttare in spintronica e *quantum computing*. Gli SMTs sono stati previsti per la prima volta in generici anelli di spin anisotropi e scoperti in un triangolo  $Dy_3$ . Recentemente, è stato dimostrato come gli SMTs possano essere combinati anche in stati toroidali accoppiati tramite un metallo di transizione 3d connettore, come mostrato per i cluster  $MLn_6$  ( $M = Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, Al^{3+}$ ). In questa sede, sono stati studiati i composti 3d-4f già caratterizzati sperimentalmente  $Cu_2Dy_7$  e  $Cu_4Dy_{12}$ , che presentano variazioni chimiche ben definite rispetto alla famiglia di sistemi  $MLn_6$ , i quali esibiscono momenti toroidali accoppiati, e pertanto dovrebbero condurre alla scoperta di nuove correlazioni magneto-strutturali (o toroido-strutturali). L'indagine è stata condotta ricorrendo congiuntamente a metodi *ab initio* e a modelli da noi sviluppati, al fine di gettare luce sulla struttura elettronica. Si evidenzia come in entrambi i complessi metallici sia probabile la presenza di momenti toroidali, anche di forte intensità, ed in particolare in quello di dimensioni maggiori si suppone la presenza di una multidirezionalità degli stati toroidali. Le simulazioni, attraverso i nostri modelli, delle proprietà di magnetizzazione e di suscettività mostrano in generale un buon accordo raggiunto rispetto al dato sperimentale, specialmente nel caso di  $Cu_2Dy_7$ . Centrale è stato anche il confronto tra i due approcci da noi utilizzati, in modo da valutare la veridicità delle nostre assunzioni. I risultati ottenuti, in particolare sulla *texture* magnetica, appaiono promettenti e costituiscono un punto di partenza per una più estesa indagine su questi sistemi e i loro analoghi.



# 1

## Introduzione

*"Quid ferri duritia pugnacius? Pedes  
ei importuit et mores. Trahitur  
namque magnete lapide, domitrixque  
illa rerum omnia materia ad inane  
nescio quid currit atque, ut propius  
venit, adsillit, tenetur amplexuque  
haeret."*

---

Plinio il Vecchio, *Naturalis Historia*,  
XXXVI, 127

Il presente capitolo ha lo scopo di introdurre i principali protagonisti di questo progetto di tesi. Si parlerà dunque di lantanidi, gli ioni di elezione per le specie studiate, delle loro proprietà e del modo in cui queste possono essere sfruttate, soprattutto quando implementati in magneti a singola molecola e nella relativa sottoclasse dei sistemi molecolari toroidali.

## 1.1 Lantanidi

La serie lantanidica si caratterizza per il riempimento degli orbitali  $4f$ , partendo dal lantanio -  $[\text{Xe}]5d^16s^2$ - e terminando con il lutezio,  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$ . Gli orbitali  $4f$ , formalmente di valenza, sono spazialmente compatti, al punto da presentare picchi massimi di densità elettronica a delle distanze dal nucleo inferiori a quelle della *shell* di *core*  $5s^2$  e  $6p^6$ , la quale scherma gli orbitali  $f$  dalle interazioni con atomi adiacenti. Pertanto il loro riempimento non provoca una sostanziale variazione delle proprietà chimico-fisiche degli elementi lungo la serie. Si tratta di elementi che si presentano generalmente come ioni tripositivi, con proprietà acide di Lewis, i cui raggi ionici decrescono regolarmente lungo il gruppo in virtù del ridotto schermaggio degli orbitali  $4f$ , che risultano così contratti. La loro grande somiglianza, in termini di comportamento chimico, è tale da rendere difficoltosa la loro separazione. La chimica di coordinazione dei lantanidi è determinata dall'ingombro sterico e dalle repulsioni elettrostatiche dei leganti, che producono complessi dal numero di coordinazione largamente variabile e dalla elevata labilità<sup>1</sup>. In seguito all'assenza di effetti di campo cristallino, le caratteristiche spettroscopiche e magnetiche sono influenzate dai leganti, quindi sovrapponibili a quelle di ione libero e possono essere pertanto trattate mediante il modello di Russel-Saunders, per il quale si rimanda al secondo capitolo di questo lavoro.

Il campo di applicabilità di questi metalli, nonostante il loro costo e il loro comportamento chimico assai simile, si è via via esteso sin dai primi anni del ventesimo secolo ed è costellato di nicchie specifiche per ciascuno degli elementi. I loro spettri elettronici nelle regioni del visibile e dell'ultravioletto presentano picchi di assorbimento molto stretti, anche rispetto alle linee di assorbimento dei metalli della transizione  $d$ . In ragione di ciò, sono stati largamente impiegati all'interno di laser<sup>2</sup> e come droganti per fibre ottiche. La possibilità di poter sensibilizzare le loro proprietà di fotoluminescenza, attraverso la creazione di sistemi *antenna*<sup>3</sup>, li rende ottimi candidati per il *sensing* a livello biomedico<sup>4</sup>.

Ai nostri fini, tuttavia, appaiono ben più interessanti le peculiari proprietà magnetiche dei lantanidi. L'elevato numero di elettroni non appaiati, infatti, determina un forte paramagnetismo, che viene ben sfruttato per realizzare agenti di contrasto per imaging di risonanza magnetica<sup>5,6</sup>, anche nella forma di reagenti di *shift* per le tecniche NMR<sup>7</sup>. Ma soprattutto, a destare un grande interesse è la capacità di ritenere la magnetizzazione per lungo tempo, da imputare alla elevata anisotropia magnetica, derivata da forti effetti di spin-orbita<sup>8</sup>. Questa particolare caratteristica è stata sfruttata per ottenere magneti permanenti. La scoperta che cluster molecolari possano

comportarsi da magneti a basse temperature ha, tuttavia, aperto la strada ai magneti a singola molecola.

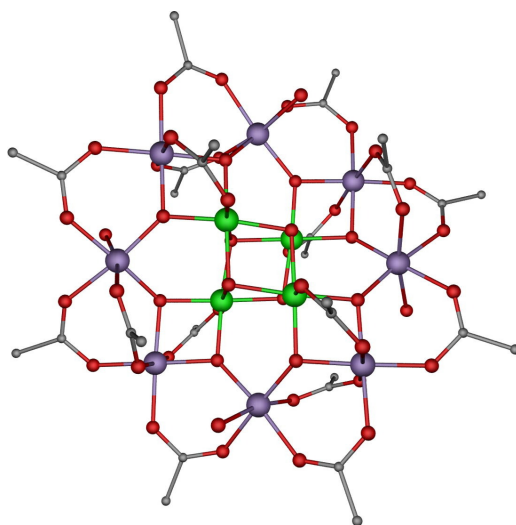
## 1.2 Single Molecule Magnets

Negli ultimi anni del '900, si è assistito alla nascita di un filone di ricerca interessato a strutture molecolari, inizialmente organiche, aventi comportamento magnetico: il magnetismo molecolare<sup>9</sup>.

Affinchè un atomo o una molecola manifestino comportamenti magnetici di interesse, deve presentare orbitali di qualsiasi genere semiriempiti, con elettroni spaiati che producano un momento magnetico non nullo. Il caso degli orbitali *s* è, tuttavia, di scarsa rilevanza, a seguito della natura sferica della distribuzione elettronica, dalla quale derivano delle proprietà magnetiche isotrope ma prive di specifica direzionalità. Nel corso degli anni, tuttavia, si è visto mutare l'approccio alla questione con la sostituzione gli orbitali posti al centro del paradigma del magnetismo molecolare. Il punto di partenza sono stati gli orbitali *p*, decisamente reattivi ed instabili. I primi sistemi oggetto di indagine in tal senso furono radicali organici, ovvero specie con almeno un elettrone spaiato, che fossero stabili, come nitrossidi o nitrossidi di nitronile<sup>10</sup>. L'attenzione verso questi sistemi non è legata, tuttavia, alle caratteristiche magnetiche in sè, ma alla possibilità che tali molecole forniscano informazioni strutturali, ad esempio con il ruolo di sonde di spin<sup>11</sup>. La scoperta del primo ferromagnete organico<sup>12,13</sup> ha spostato l'attenzione verso il modo in cui gli orbitali magnetici interagiscono, permettendo la scoperta di ulteriori magneti molecolari come quelli a base dello ione radicale tetracianoetilene<sup>14,15</sup>. Il principale ostacolo legato all'impiego di queste specie è da individuare nella loro forte instabilità, che può portare alla formazione di addotti diamagnetici, nonchè nel loro accoppiamento, tendenzialmente antiferromagnetico<sup>16</sup>. Allo stesso tempo i radicali organici possono legarsi a ioni di transizione che, per via del loro elevato spin, instaurano forti accoppiamenti. Il passaggio a composti di coordinazione con gli ioni *3d* appare, così, immediato, soprattutto in seguito alla grande versatilità chimica che i metalli di transizione offrono.

Il punto di svolta comunemente individuato è rappresentato da  $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ , composto noto come  $\text{Mn}_{12}\text{ac}$ , sintetizzato da Lis<sup>17</sup> e la cui struttura è riportata in **Figura 1.1**.

Le misure di suscettività magnetica mostrano come la specie abbia comportamento ferrimagnetico, e la presenza di una magnetizzazione residua a 0 K è indice di uno stato fondamentale



**Figura 1.1:** Struttura di  $Mn_{12}ac$ . In viola gli ioni  $Mn^{IV}$ , in verde  $Mn^{III}$ , O in rosso e C in grigio rispettivamente. (Ref. 19)

con  $S = 10^{18}$ . Gli esperimenti di suscettività magnetica in corrente alternata hanno evidenziato una saturazione del prodotto  $\chi T$  già al di sotto di 12 K, in una condizione per cui i cristalliti risultano quasi totalmente allineati al campo magnetico esterno. Va poi sottolineato come l'andamento a campana della curva che descrive la variazione della componente immaginaria della suscettività magnetica, in cui il massimo si sposta al variare della frequenza della corrente, è indice di un *congelamento* della magnetizzazione, apprezzabile in specie superparamagnetiche. Il lento rilassamento della magnetizzazione è da imputare alla grande anisotropia magnetica, dovuta al grande spin e al fatto che i livelli  $M_s = \pm 10$  sono a più bassa energia per via dell'accoppiamento ferrimagnetico tra gli spin dei centri metallici, in cui gli ioni Mn(III) hanno spin *up* e i Mn(IV) spin *down*. Infine, il sistema ha esibito, in forma di polvere policristallina, isteresi magnetica, che Sessoli *et al.* hanno correlato al fenomeno di rilassamento poc'anzi discusso<sup>19</sup>. Per descrivere tale comportamento, che è stato in seguito correlato all'elevato spin di stato fondamentale e alla forte anisotropia magnetica di asse facile, è nato il termine *Single Molecule Magnet* (di seguito SMM), ovvero magnete a singola molecola. Questi sistemi, come sottolineato da Gatteschi *et al.*, hanno in seguito permesso di verificare diverse teorie, particolarmente sulla coesistenza di fenomeni classici e quantistici, divenendo interessanti agli occhi di fisici e chimici<sup>9</sup>.

Le proprietà di questi sistemi sono state da subito interrogate per la realizzazione di nuove tecnologie per il processaggio e lo *storage* di dati<sup>20</sup>, a ragione del loro comportamento di *nanomagneti* al di sotto della temperatura di *blocking* (ossia la temperatura alla quale il tempo di riorientamento



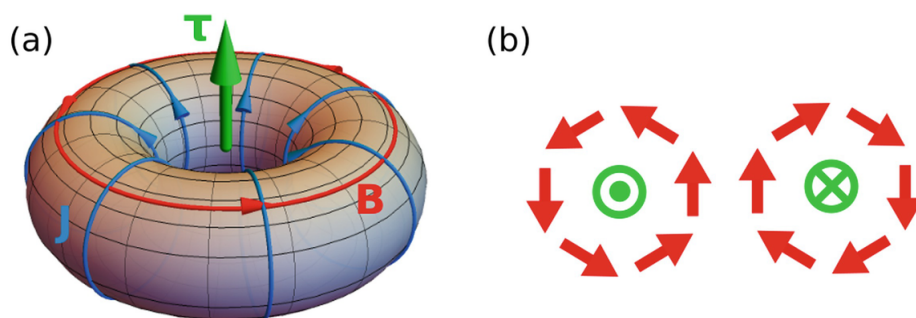
della magnetizzazione è paragonabile al tempo caratteristico dell'esperimento), nonchè per applicazioni nel campo del *quantum computing*<sup>21,22,23</sup> e della *spintronica*<sup>24</sup>. Tra i principali motivi per i quali suddette specie appaiono promettenti si individuano: a) la grande varietà di spin ottenibili; b) proprietà quantistiche di rilievo; c) elevati tempi di rilassamento; d) la possibilità di gestire l'interazione tra molecole in diversi modi, sia per via statica che per via dinamica; e) la modulabilità delle proprietà degli SMM operando sui leganti presenti<sup>25</sup>.

Come sottolineato da Plokhov, non vanno tuttavia dimenticati i problemi di cui i magneti a singola molecola sono affetti. Le sfide più ambiziose in tal senso sono rivolte principalmente all'ottenimento di spin arbitrariamente alti ed alla diminuzione degli effetti di decoerenza da parte dell'ambiente, nonchè all'incremento della temperatura di operatività<sup>25</sup>. La soluzione che, negli ultimi anni, si sta facendo largo all'interno del dibattito scientifico riguarda la gestione degli stati di spin non più attraverso campi magnetici, bensì tramite correnti o campi elettrici. I vantaggi consisterebbero, infatti, nell'impiego di piccole correnti di spostamento e nella maggiore focalizzazione ottenibile per i campi elettrici, intervenendo così in maniera selettiva su singoli sistemi di spin, aprendo la strada al controllo fine di sistemi a base di qubit molecolari<sup>26</sup>. Una possibile strategia per gestire i meccanismi di interazione spin-elettrica in SMMs è quella di realizzare sistemi dotati di un definito momento toroidale.

### 1.3 Single Molecule Toroids

Un sistema toroidico a singola molecola (*Single Molecule Toroid*, di seguito SMT), è una specie che esibisce un momento toroidale, anche chiamato momento di anapolo magnetico. In prima approssimazione, questa proprietà *esotica* della materia può essere descritta come un momento *vorticoso*, prodotto dall'avvolgimento di momenti magnetici opportunamente disposti. In questa sede ci limiteremo a fornire una descrizione qualitativa, mentre rimandiamo al secondo capitolo di questo elaborato la discussione matematicamente rigorosa del fenomeno.

Si provi a considerare un solenoide percorso da corrente: le linee di forza del campo magnetico, nell'approssimazione di un solenoide infinito, sono parallele all'asse del solenoide stesso. Si immagini adesso di prendere le due estremità del solenoide e di congiungerle, creando così un toro. Il campo magnetico sarà quindi avvolto anch'esso in senso toroidale e, pertanto, il suo rotore sarà non nullo. Il rotore è un operatore matematico che può essere intuitivamente associato alla velocità cui un vettore ruota e dunque relativo alla rotazione di una determinata grandezza

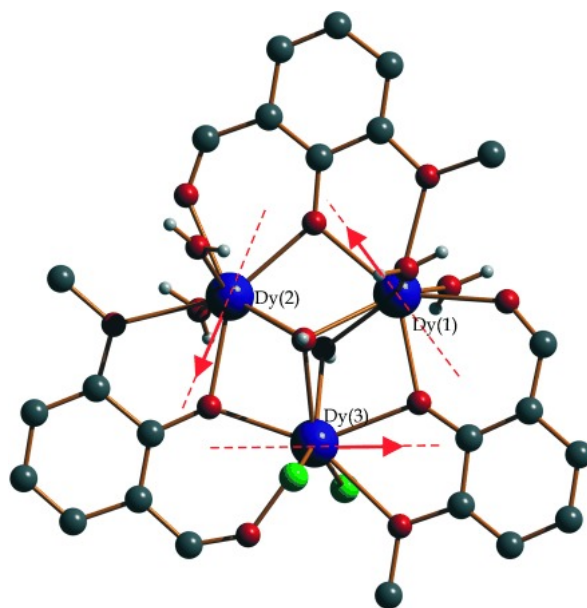


**Figura 1.2:** a) Rappresentazione di un dipolo toroidale  $\tau$  (freccia verde) prodotto dal campo magnetico  $\mathbf{B}$  indotto dalla corrente  $\mathbf{J}$  avvolta anch'essa in senso toroidale. b) Raffigurazione delle due possibili orientazioni del momento toroidale. (Ref. 27)

vettoriale. Si tratta, a sua volta, di un vettore, la cui direzione e verso sono dati dalla regola della mano destra. Il momento toroidale, emergente da una trattazione in serie di multipoli del campo magnetico, è descritto proprio in funzione del rotore del campo magnetico toroidale, ovvero dipendente da  $\vec{\nabla} \times \vec{B}$ . In **Figura 1.2** si fornisce una raffigurazione esemplificativa.

Un primo aspetto degno di nota relativo al momento toroidale risiede, nuovamente, nella sua derivazione matematica. Al contrario del momento di dipolo, che interagisce linearmente con il campo magnetico, il momento di anapolo magnetico è correlato al rotore del campo, e dunque solo alle fluttuazioni del campo stesso (il rotore è infatti un operatore differenziale). Ciò implica che specie molecolari che esibiscono stati toroidali possano essere più resistenti nei confronti di campi dipolari *vaganti*<sup>27</sup>.

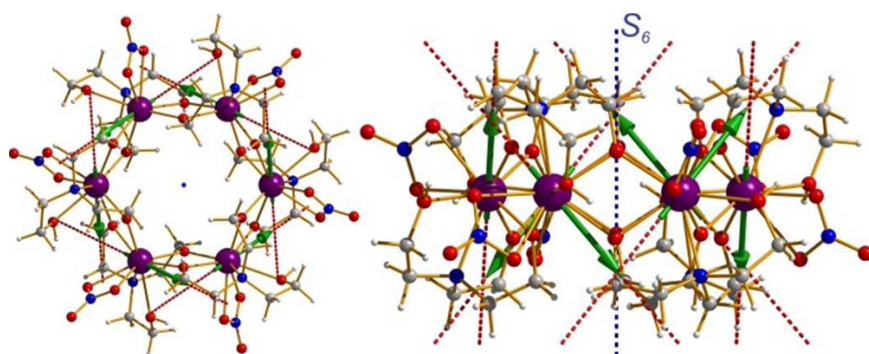
La prima descrizione puramente teorica del fenomeno è da attribuire a Zel'dovich nel 1957<sup>28</sup>, ma la prima specie molecolare ad esibire un *ground state* toroidale è stata sintetizzata solamente nel 2006 da Powell *et al.*<sup>29</sup>. Si tratta di un complesso presentante una caratteristica unità triangolare a base di disprosio (e pertanto indicata sotto il nome di  $Dy_3$ , in **Figura 1.3**) che, non solo presenta un rilassamento lento della magnetizzazione, ma che allo stesso tempo mostra una suscettività magnetica quasi nulla, nonostante il numero di elettroni presenti sia dispari.



**Figura 1.3:** Struttura di  $Dy_3$ . Le linee tratteggiate mostrano la direzione degli assi locali di anisotropia, le frecce indicano la direzione del momento magnetico. (Ref. 30)

L'analisi teorica di questo sistema, realizzata da Chibotaru e Soncini<sup>30</sup>, ha evidenziato come gli ioni lantanidici presentino una forte anisotropia magnetica, con valori del tensore  $g$  che si avvicinano a quelli di un doppietto puro  $M_J = \pm \frac{15}{2}$ , ben separato dal primo doppietto eccitato. Questo risultato ha poi permesso di definire un opportuno modello di scambio tra gli ioni, individuando un allineamento antiferromagnetico tra gli spin dei tre atomi lungo gli assi di anisotropia magnetica. Dato che questi sono quasi tangenziali ai vertici del triangolo  $Dy_3$ , si ottiene un momento toroidale quasi perfetto. Questo pionieristico lavoro ha aperto la strada alla realizzazione di SMTs a base di sistemi con grande anisotropia magnetica, in particolare complessi polinucleari a base lantanidica con connettività ad anello o a spirale. La scelta dei lantanidi è da imputare alla loro elevata anisotropia magnetica, determinata dal forte accoppiamento di spin-orbita degli elettroni  $4f$ . L'aspetto cruciale risiede, tuttavia, nella scelta di opportuni leganti in grado di indurre un allineamento coplanare e tangenziale dei momenti magnetici, i quali, risentendo di interazioni sia di scambio che dipolari, possano orientarsi per produrre un momento magnetico netto nullo.

D'altro canto, questo emerge da un lavoro successivo di Ungur e Chibotaru e sempre dedicato ai sistemi  $Dy_3$ , che amplia la prospettiva teorica attorno a questi sistemi<sup>31</sup>. Viene infatti messo in risalto come la geometria di coordinazione di ciascuno degli ioni, approssimabile ad un dodecaedro trigonale con simmetria  $D_{2d}$ , è tale che l'asse principale di simmetria, diretto in senso radiale



**Figura 1.4:** Struttura di  $Dy_6$  e orientazioni degli assi locali di anisotropia del KD fondamentale. (Ref. 34)

rispetto al triangolo, fornisca la direzione per l'asse di anisotropia magnetica. La deviazione da questa situazione verso un allineamento tangenziale è da correlare, secondo gli autori, ad una maggiore carica negativa efficace esercitata da parte dei gruppi ossidrilici dei leganti o-vanillina e dunque ad un maggiore effetto del campo dei leganti. Questi leganti all'ossigeno si presentano prossimi alla direzione tangenziale e, rompendo la simmetria di coordinazione, producono l'allineamento osservato.

La focalità del ruolo assunto dalla topologia del sistema è altresì messa in evidenza da Chibotaru e Cheng, a proposito di un sistema del tipo  $Dy_3L$ , per cui non dissimile dalla molecola progenitrice<sup>32</sup>. La piccola, seppur determinante, differenza è da riferire alla sfera di coordinazione, che è differente per uno dei tre atomi di disprosio. Si evince, infatti, come i leganti impiegati non producano un triangolo equilatero, ma isoscele. Ciò ha conseguenze significative, in quanto rappresenta il principale motivo per cui la molecola rimane magnetica fino a temperature basse.

Sono seguiti, nel corso degli anni, studi relativi a SMTs di diversa forma, che hanno fornito ulteriori *insight* circa i fattori determinanti nella realizzazione di un dipolo toroidale a livello molecolare<sup>33</sup>. In tal senso, l'analisi teorica di Ungur e colleghi del sistema  $Dy_6$ <sup>34</sup>, sintetizzato e caratterizzato precedentemente da Langley *et al.*<sup>35</sup> appare di elevato interesse. La specie polinucleare indagata consiste in un anello esagonale di ioni disprosio, ciascuno con la medesima sfera di coordinazione, composta da uno ione nitrato e un legante trietanolamina doppiamente deprotonato (**Figura 1.4**). Per via della combinazione dell'accoppiamento antiferromagnetico con l'elevata simmetria del complesso ( $S_6$ ), i momenti magnetici locali su ciascun centro di disprosio si compensano del tutto tra loro, risultando in uno stato fondamentale a momento magnetico assolutamente nullo, a differenza del caso  $Dy_3$ .

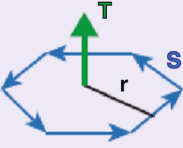
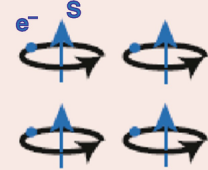
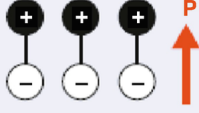
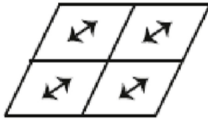
Ulteriori studi su anelli  $Ln_6$  sono poi seguiti al fine di valutare l'impatto che la scelta del

lantanide ha sulle proprietà magnetiche, in particolare il lavoro di Langley *et al.* su complessi esanucleari a ruota a base di Ho, Tb e Er<sup>36</sup>. Emerge come, nel caso delle specie a base di olmio e terbio, sia presente un *ground state* con un momento toroidale non nullo ed un momento magnetico prossimo a zero, mentre nel caso dell'erbio non sia presente un momento di anapolo magnetico. La spiegazione di tale fenomeno è da ricercare nel differente allineamento degli assi di anisotropia magnetica e, di conseguenza, nelle diverse densità di carica elettronica di stato fondamentale. Dato che nel caso di Tb<sup>III</sup> e Ho<sup>III</sup> risultano oblate di natura, la componente  $z$  del tensore  $g$  ( $g_{zz}$ ) giace sul piano della molecola, permettendo alla densità elettronica di essere perpendicolare agli assi  $x$  e  $y$  e minimizzando, così, la repulsione elettrostatica. Per lo ione erbio (III) lo stato fondamentale è prolato e pertanto  $g_{zz}$  di ciascuno ione è disposto perpendicolarmente al piano della ruota, determinando l'assenza di un momento toroidale. Questo lavoro ha altresì messo in luce come la simmetria cristallografica, ovvero il modo in cui le molecole si dispongono e si orientano nel reticolo cristallino, influenzi il modo in cui gli assi locali di anisotropia si posizionano rispetto al piano della molecola. In particolare, una riduzione di simmetria permette un incremento dell'accoppiamento dipolare e, conseguentemente, una migliore stabilizzazione dello stato toroidale.

Il passaggio da singoli anelli a coppie di anelli, connessi tra loro in modo diretto o mediante ioni di varia natura, appare naturale e avente diverse implicazioni, a partire dal caso, forse meno interessante, dell'accoppiamento coplanare di due anelli Ln<sub>3</sub>, in particolare per Ln = Dy. Lo studio di Hewitt e colleghi mette a fuoco sostanziali differenze rispetto ai sistemi *monoanulari*, a partire dal processo di rilassamento della magnetizzazione coinvolto<sup>37</sup>.

Il grafico che descrive la dipendenza dalla temperatura della componente immaginaria della suscettività magnetica  $\chi$ , infatti, presenta due picchi dipendenti dalla frequenza, i quali suggeriscono il coinvolgimento di altrettanti processi di rilassamento, dei quali uno a temperatura maggiore rispetto a quanto riportato per un singolo anello Dy<sub>3</sub>. Il motivo di tale comportamento, secondo gli autori, è dovuto ad un "peculiare cambio nell'anisotropia magnetica" correlato alla connessione tra i due triangoli. Tale legame, allo stesso tempo, "sopprime fortemente" il rilassamento della magnetizzazione tramite *quantum tunneling*<sup>37,38,39</sup>, rendendo così il sistema particolarmente stabile.

Il vantaggio nell'impiego di due anelli va, al contempo, ricercato nell'accoppiamento tra dipoli toroidali, che può portare ad un aumento del momento toroidale collettivo, producendo un ordine ferrotoroidico o antiferrotoroidico. Si tratta di un ordine a lungo raggio di momenti toroidali, equivalente all'interazione ferromagnetica tra dipoli magnetici. Poiché il momento toroida-

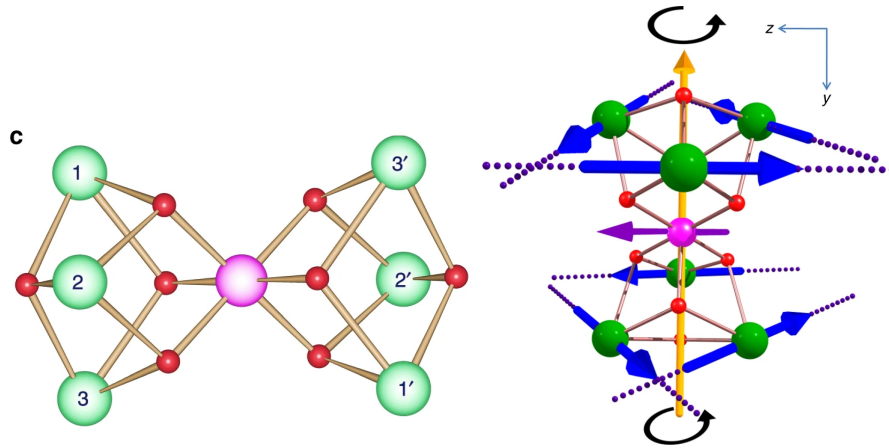
SPACE \ TIME	CHANGE	INVARIANT
CHANGE	a.) Ferrotoroidic 	b.) Ferromagnetic 
INVARIANT	c.) Ferroelectric 	d.) Ferroelastic 

**Figura 1.5:** Tabella con i quattro ordini ferroici primari, con le loro relazioni rispetto alla simmetria temporale e spaziale. (Ref. 27)

le è antisimmetrico rispetto a trasformazioni di parità e di inversione temporale, l'ordinamento ferrotoroidico si porrebbe a completamento del quadro degli ordinamenti ferroici primari della materia, insieme a ferromagnetismo, ferroelettricità e ferroelasticità, schematizzati in **Figura 1.5**.

Vignesh e Soncini hanno riportato l'ottenimento di una specie indicata come  $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Dy}_6^{\text{III}}$ , che presenta uno stato fondamentale ferrotoroidico derivante dall'accoppiamento di due triangoli  $\text{Dy}_3$ <sup>40</sup> (**Figura 1.6**). La presenza di un *ground state* toroidale può essere inferita, come nei precedenti casi, a partire da un *plot* di magnetizzazione isoterma rispetto al campo magnetico applicato, in particolare a partire da un caratteristico tratto sigmoidale evidente a 2K e 3K. Si tratta, tuttavia, di una condizione sufficiente, ma non necessaria alla presenza di un momento toroidale, che suggerisce al contempo un lento rilassamento della magnetizzazione. Tale comportamento viene comunque confermato mediante misurazioni SQUID su cristallo singolo ed in particolare appare accentuato rispetto al sistema  $\text{Dy}_3$  archetipico. Dalle misure di suscettività magnetica ( $\chi_M T$ ) si ricava l'indicazione di uno scambio antiferromagnetico tra gli spin di  $\text{Dy}^{\text{III}}$ , ingrediente fondamentale al fine del raggiungimento di un dipolo toroidale. In caso di perfetta coplanarità degli assi di anisotropia magnetica (dunque con un angolo di  $\theta = 90^\circ$  rispetto all'asse z locale), infatti, si pone l'ottenimento del massimo valore di momento toroidale ottenibile<sup>41,42</sup>. Tale condizione risulta vicina ai dati riportati per il complesso sopra menzionato ed è ulteriormente favorita dal-

la presenza delle interazioni dipolari. L'accoppiamento dipolare intra-anulare è infatti capace di stabilizzare una *spin texture* toroidale su ogni anello (con una disposizione testa-coda degli assi), contrastando la formazione di un momento magnetico per mezzo di un *energy gap* di circa  $4 \text{ cm}^{-1}$ . L'interazione inter-anulare, benchè di intensità minore a seguito delle maggiori distanze coinvolte, svolge un ruolo determinante nella definizione del *ground state* in quanto produce uno *splitting* del doppietto fondamentale, cioè tra lo stato ferrotoroidico (FT) e quello antiferrotoroidico (AFT). Sulla base delle caratteristiche geometriche del sistema, si può assistere ad una stabilizzazione di uno stato o dell'altro, a seconda di quale termine prevale nell'equazione che regola l'accoppiamento dipolare. Ciò ha portato gli autori a concludere come una diminuzione della distanza tra i due anelli triangolari comporti una maggiore stabilizzazione di uno stato fondamentale FT<sup>40</sup>.



**Figura 1.6:** A destra: schema della topologia dei metalli in  $\text{CrDy}_6$ . A sinistra: orientazioni degli assi di anisotropia per il KD fondamentale della molecola. Le frecce nere sottolineano la conrotazione dei momenti toroidali. (Ref. 40)

Gli effetti che gli accoppiamenti dipolari producono in merito alla stabilizzazione di sistemi anulari sono stati successivamente confermati da Hymas e Soncini<sup>43</sup>, particolarmente in relazione alla dimensione degli anelli. Per anelli con un numero dispari di vertici, l'interazione di scambio antiferromagnetica non è sufficiente a inizializzare stati fondamentali toroidali, ma richiede un opportuno design del sistema affinché sia massimizzata l'interazione dipolare<sup>41</sup>.

### 1.3.1 Applicabilità

Gli SMTs sono stati sin da subito oggetti di studio per un possibile loro impiego nel campo della *spintronica*, ovvero dell'elettronica basata sugli spin, nonché del *quantum computing* come qubit

molecolari<sup>22</sup>.

Soncini e Chibotaru espongono le principali motivazioni per l'interesse nella spintronica di magneti non collineari<sup>44</sup>, ricercandole sia nella possibilità di ottenere effetti di *spin switching*<sup>45</sup> sia in quella di poter facilmente produrre qubit molecolari utilizzando campi magnetici. In questo caso si assiste ad un defasamento più rapido a seguito delle interazioni dipolari, benchè tali interazioni tra stati non dipolari (ad esempio, toroidici) siano piuttosto deboli, consentendo, nondimeno, di raggiungere impaccamenti più compatti per dar luogo a geometrie innovative che soffrano meno l'azione di campi dipolari *vaganti*. Inoltre, queste specie risultano stabili a temperatura ambiente, rendendo la loro manipolazione relativamente semplice.

Ma la principale ragione per cui la ricerca continua a spingere verso sistemi toroidali è legata all'effetto magnetoelettrico. Si tratta di un fenomeno per il quale è possibile indurre una magnetizzazione tramite campo elettrico o polarizzazione mediante campo magnetico<sup>46,47,48</sup> e che può essere descritto a partire da una espansione in serie dell'energia libera di Helmholtz, mediante la definizione di un opportuno tensore  $\alpha_{ij}$ . Da ciò si ricava anche come la sua esistenza richiede la simultanea violazione della simmetria spaziale e temporale. Per tale motivo si manifesta in sistemi magneticamente ordinati, nei quali l'ordinamento degli spin non è spazialmente simmetrico - inclusi i sistemi a momento toroidale non nullo<sup>49</sup>. Ciò apre alla realizzazione di metamateriali *multiferroici*, ossia presentanti due o più fasi ferroiche, particolarmente intriganti poichè offrono vie per controllare le proprietà magnetiche (o anche toroidali) tramite correnti elettriche sfruttando questo accoppiamento tra proprietà elettriche e magnetiche.



### 1.3.2 Criticità

Come esposto precedentemente, gli stati toroidali interagiscono con le inhomogeneità di campo magnetico, rendendo le principali tecniche di magnetometria inutili al fine della sua determinazione diretta. In tali circostanze, si cercano le firme indirette dalle quali inferire la presenza di una disposizione di spin non-collineare. Un esempio significativo è rappresentato dai *plot* di magnetizzazione isoterma  $M$  rispetto al campo magnetico  $H$  applicato: la presenza di uno stato toroidico può essere dedotta dal particolare andamento sigmoidale della curva di magnetizzazione. A campi nulli e basse temperature, solo il *ground state* - non-magnetico - risulta popolato, determinando una magnetizzazione quasi nulla. Incrementando l'intensità del campo magnetico, lo *splitting* Zeeman è tale che anche stati eccitati risultano popolati, inducendo un aumento repentino della magnetizzazione. Alternativamente, si potrebbe pensare anche al già menzionato effetto magnetoelettrico, dal quale è possibile ricavare informazioni sempre in maniera indiretta. Ciononostante, tali osservazioni non implicano in maniera univoca la presenza di un momento toroidale, ma possono essere correlate all'insorgere di altri fenomeni. Spaldin *et al.* sottolineano questo aspetto, anche in riferimento all'impiego di particolari tecniche che ricorrano ai raggi X<sup>49</sup>.

Pertanto, la presenza di un anapolo magnetico a livello molecolare deve essere dedotta tramite il *modelling* computazionale, facendo affidamento a calcoli *ab initio*. Quantunque risolutivo, tale approccio è affetto da limitazioni, tra le quali anzitutto si vuole sottolineare quella relativa alla dimensione del sistema oggetto d'esame. La dimensionalità della matrice che descrive lo spazio attivo, ovvero lo spazio delle configurazioni a elettroni spaiati, risulta infatti di difficile gestione anche per gli apparati più potenti quando si coinvolge un elevato numero di ioni lantanidici con altrettanti gusci  $f$  aperti. Una possibile soluzione consiste nello scomporre il sistema in frammenti molecolari a ridotta dimensione, ciascuno centrato su un singolo ione paramagnetico, sostituendo i restanti ioni presenti da equivalenti diamagnetici e/o descrivendoli ricorrendo ai metodi AIMP (*ab initio model potential*)<sup>27</sup>.

L'altra problematica ancora irrisolta che circonda gli SMTs va ricercata nell'assenza di una organica descrizione delle correlazioni *toroido-strutturali* alla base della presenza di stati molecolari toroidici. Manca, cioè, una definizione chiara e coerente delle caratteristiche strutturali che un sistema molecolare deve possedere al fine di esibire la corretta topologia di spin per l'*accensione* di un dipolo toroidale. Le prove raccolte finora circa le geometrie coinvolte e il ruolo dei leganti costituiscono solo dei piccoli tasselli di un mosaico ancora in fase di risoluzione, che si auspica possa trovare completamento anche tramite successivi lavori da parte nostra.

### 1.3.3 Obiettivi

Questo progetto di tesi punta ad indagare, mediante modelli teorici, le due classi di composti ibridi  $3d - 4f$   $\text{Cu}_2\text{Ln}_7$  e  $\text{Cu}_4\text{Ln}_{12}$  (con Ln = Tb, Dy, Gd) recentemente sintetizzate e caratterizzate sperimentalmente da un gruppo di nostri collaboratori<sup>50</sup>. L'obiettivo è quello di ottenere informazioni circa nuove possibili correlazioni *magneto-strutturali* e *toroido-strutturali* in suddetti sistemi. La *ratio* dietro l'interesse verso queste molecole va attribuito alla loro somiglianza verso i sistemi  $\text{CrLn}_6$ <sup>40,51</sup>, nei confronti dei quali differiscono per a) una sovrapposizione *eclipsed* anzichè *staggered* delle unità triangolari e b) l'accoppiamento tra queste unità mediato da uno ione  $4f$  invece che  $3d$ .

Il lavoro verrà condotto ricorrendo a due metodi differenti ma complementari: il primo, da noi realizzato su base elettrostatica, più approssimato ma veloce; il secondo, più esoso di risorse ma molto più accurato, basato sulla teoria MCSCF, *Multi Configurational Self-Consistent Field*. Verranno valutate proprietà come l'orientazione e le componenti del tensore di anisotropia  $g$ , nonché simulate le curve di magnetizzazione e di suscettività magnetica, che forniranno indizi circa i *pattern* di interazione tra gli ioni metallici e quindi sulle proprietà energetiche e magnetiche degli stati quantistici delle molecole studiate. Si cercherà inoltre, ove possibile, di comparare il nostro modello rispetto al calcolo *ab initio* facendo uso dei dati a nostra disposizione, al fine di saggiarne l'efficacia.

# 2

## Fondamenti teorici

*Molecular magnetism may even be one of the most straightforward applications of the quantum mechanics.*

---

Ollivier Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publications, 1993

### 2.1 Struttura elettronica e spettro energetico di singolo ione

Per poter trattare le caratteristiche magnetiche dei complessi di metalli della transizione  $f$ , occorre anzitutto partire da un singolo ione metallico. L'Hamiltoniano che riassume questo sistema si può

rendere come<sup>52</sup>:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i + \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.1)$$

Il primo termine dell'equazione, che indicheremo con  $\mathcal{H}_0$ , rappresenta la parte a elettroni indipendenti, ciascuno dei quali contribuisce in modo additivo con la propria energia cinetica e il potenziale di interazione con il nucleo. Supponendo che gli  $N$  elettroni si muovano in un campo medio prodotto dal nucleo e dagli elettroni stessi, vale

$$\mathcal{H}_0 = \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \mathcal{U}(r_i) \quad (2.2)$$

restituendo per ciascun elettrone una funzione d'onda del tipo idrogenoide.

I restanti due termini, invece, sono attribuibili rispettivamente alle interazioni di spin-orbita (SO,  $\mathcal{H}_1$ ) e alle interazioni interelettroniche ( $\mathcal{H}_2$ ). Entrambi, seppur differenti, possono essere trattati come una perturbazione rispetto all'operatore a elettroni indipendenti.

Data una certa configurazione elettronica  $4f^n$ , questi operatori inducono uno *splitting* in multipletti separati, il quale dipende dall'entità dell'importanza che il termine di repulsione elettronica ha rispetto a quello SO. Nel caso di lantanidi, è il primo quello più influente, facendo sì che l'accoppiamento spin-orbita venga descritto mediante lo schema LS, altrimenti noto come *Russel-Saunders coupling*. In questo quadro, si verifica prima l'accoppiamento tra singoli momenti di spin e momenti angolari, producendo i seguenti momenti totali

$$\mathbf{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (2.3)$$

$$\mathbf{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (2.4)$$

con

$$\mathbf{\Omega} |\Omega, M_\Omega\rangle = \hbar \sqrt{\Omega(\Omega + 1)} |\Omega, M_\Omega\rangle \quad (2.5)$$

$$\Omega_z |\Omega, M_\Omega\rangle = \hbar M_\Omega |\Omega, M_\Omega\rangle \quad (2.6)$$

per  $\mathbf{\Omega} = \mathbf{L}, \mathbf{S}$ .

Successivamente si accoppiano  $\mathbf{L}$  ed  $\mathbf{S}$ , risultando nel momento angolare totale  $\mathbf{J}$  (per i quali

risultano valide le relazioni 2.5 e 2.6). A fronte dell'accoppiamento RS,  $\mathcal{H}_1$  si riscrive come

$$\mathcal{H}_{SO} = \sum_{i=1}^N \zeta(\mathbf{r}_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i = \lambda_{LS} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \quad (2.7)$$

ove  $\lambda_{LS}$  è il termine di accoppiamento RS per un dato multipletto, che è legato a  $\zeta$  tramite la relazione<sup>53</sup>

$$\lambda_{LS} = \pm \frac{\zeta}{2S} \quad (2.8)$$

in cui il segno varia in base al riempimento della shell  $f$ .

A seguito di questi elementi perturbativi è possibile assegnare a ciascuno dei multipletti generati un identificatore noto come simbolo di termine:

$${}^{2S+1}L_J$$

con  $2S + 1$  la molteplicità di spin. Tale simbolo racchiude in sé il numero di tutti i possibili stati presenti in un dato multipletto.

La presenza della sola interazione tra elettroni provoca la formazione di un set di  $(2S + 1)(2L + 1)$  stati degeneri. La comparsa dell'interazione SO induce un'ulteriore splitting del multipletto  ${}^{2S+1}L$  in  $(2J + 1)$  livelli  ${}^{2S+1}L_J$  di eguale energia, ciascuno identificato da un valore di  $M_J$ . Tali energie hanno la forma

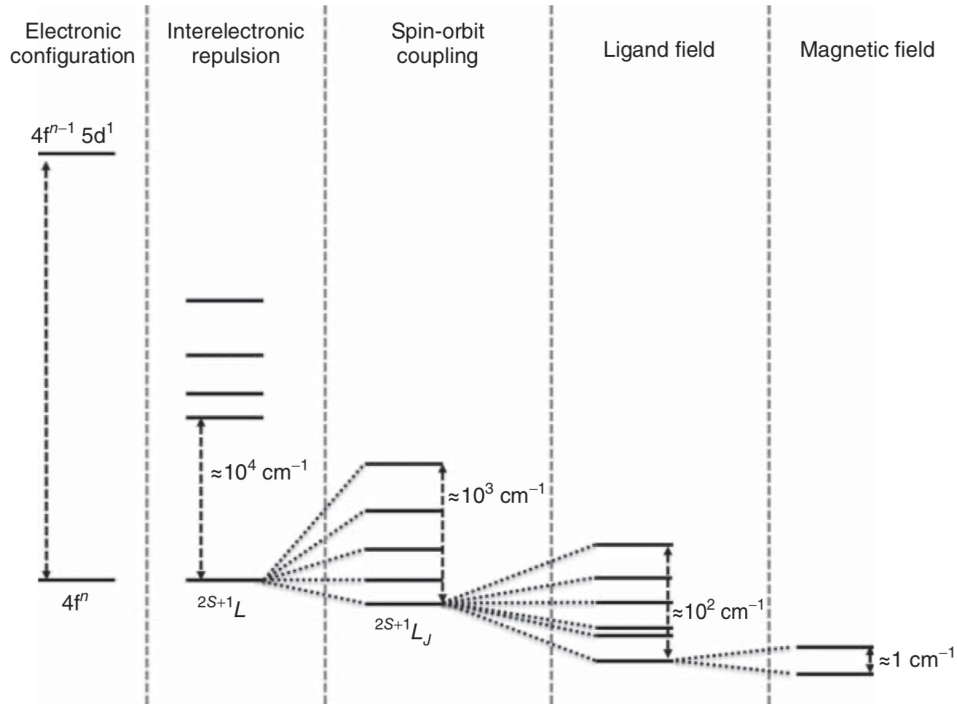
$$E(J) = \frac{\lambda}{2} [J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)] \quad (2.9)$$

con il gap tra due stati  $J$  e  $J + 1$  pari a

$$\Delta E_{J,J+1} = \lambda_{LS}(J + 1) \quad (2.10)$$

Questo implica che, se  $\lambda$  ha segno negativo ( $n > 7$ ), allora gli stati a più bassa energia sono quelli a  $J$  maggiore, viceversa con  $\lambda$  positivo. Si tratta di una delle note regole di Hund per la determinazione del termine di GS per un sistema atomico, che prevedono che lo stato a minore energia sia quello caratterizzato *in primis* dal massimo valore di  $S$  ed *in secundis* dal massimo valore di  $L$ .

La degenerazione di un multipletto  ${}^{2S+1}L_J$  può essere in seguito rimossa per effetto di perturbazioni esterne come un campo magnetico o un campo dei leganti. La **Figura 2.1** mostra la struttura elettronica di un generico ione lantanidico sottoposto a perturbazioni via via più deboli: gli effetti principali sono dovuti alle interazioni coulombiane e all'accoppiamento SO.



**Figura 2.1:** Schema dei livelli energetici di un generico ione lantanidico, sottoposto a perturbazioni via via più deboli. Da notare gli ordini di grandezza degli splitting. (Ref. 52)

## 2.2 Anisotropia magnetica e doppietti di Kramer

Se la sfera di coordinazione di uno ione non è più vuota o è riempita dai leganti secondo una simmetria inferiore a quella sferica, le energie degli orbitali  $4f$  si splittano a seguito del campo elettrostatico prodotto dai leganti, parimenti a ciò che succede nel caso dei multipletti  $2S+1L_J$ . Ciò è ascrivibile all'abbassamento della simmetria del sistema ed è ben spiegato all'interno del quadro della Teoria del Campo Cristallino di Bethe<sup>54</sup>, che descrive l'effetto dei leganti mediante l'operatore  $\mathcal{U}_{CF}$  - somma degli operatori monoelettronici per tutti gli elettroni  $4f$  del lantanide - definito come

$$\mathcal{U}_{CF} = -e \sum_{j=1}^N \mathcal{U}_j = -e \sum_{j=1}^N \int \frac{\rho(R)}{|R - r_j|} dR \quad (2.11)$$

dove  $\rho(R)$  rappresenta la densità di carica dei leganti, agente a distanza  $r_j$  dal  $j$ -esimo elettrone<sup>52</sup>.

Risulta, tuttavia, conveniente ai fini dei nostri intenti, esprimere l'Hamiltoniano di campo cristallino in una forma approssimata, come forma quadratica degli operatori di spin (approccio

*Spin-Hamiltonian*, di seguito SH)<sup>55</sup>:

$$\mathcal{H}_{CF} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} \quad (2.12)$$

con  $\mathbf{D}$  un tensore reale e simmetrico. Manipolando correttamente l'espressione e ricordando quanto asserito in 2.6, si perviene ad una forma di questo genere:

$$\mathcal{H}_{CF} = D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (2.13)$$

con  $D = D_{zz} - \frac{1}{2}D_{xx} - \frac{1}{2}D_{yy}$ ,  $E = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy})$ . Segue che  $D = 0$  per  $D_{xx} = D_{yy} = D_{zz}$ , condizione che vale in condizioni di simmetria cubica. In simmetria assiale solo  $D_{xx}$  e  $D_{yy}$  sono eguali e la 2.13 si riscrive come

$$\mathcal{H}_{CF} = DS_z^2 \quad (2.14)$$

L'Hamiltoniano restituisce l'importante risultato che un multipletto  $(2S+1)$  subisce splitting anche in assenza di un campo magnetico esterno: si parla di *Zero Field Splitting* (ZFS). Gli autovalori di questo Hamiltoniano, ovvero le energie dei livelli splittati, sono pari a

$$E(M_S) = D(M_S)^2 - S(S+1)/3 \quad (2.15)$$

Emerge dunque, a questo livello di approssimazione, come l'energia sia una funzione pari in  $M_S$  e gli stati individuati da una coppia  $\pm M_S$  sono degeneri<sup>55</sup>. Questo fenomeno è frutto della simmetria per inversione temporale e le coppie di stati degeneri prendono il nome di *doppietti di Kramer* (KD)<sup>56</sup>. La degenerazione del KD viene rimossa per  $S$  interi, mentre permane per spin semi-interi.

Il valore di  $D$  può essere sia positivo che negativo: nel primo caso i livelli con  $|M_S|$  minore sono i più stabili, nel secondo sono gli stati con  $|M_S|$  più elevato ad essere più bassi in energia. Valori positivi di  $D$  corrispondono a anisotropia magnetica di *easy-plane* (lett. di piano facile), valori minori di zero sono invece indicativi di una anisotropia magnetica di asse facile, per la quale si fa solitamente riferimento ad una magnetizzazione altamente parallela all'asse  $z$ <sup>55</sup>.

La forma dell'Hamiltoniano di campo cristallino riportata in 2.12 è quella più semplice, ma può essere in realtà espansa in serie su termini di grado pari più elevato per descrivere in maniera più accurata i livelli energetici. Non è necessario, fortunatamente, prolungare la serie all'infinito, ma è sufficiente includere termini di grado  $N = 2, 4, 6, \dots, 2S$ . Al fine di semplificare il problema,

si sfrutta la simmetria della molecola, utilizzando i cosiddetti operatori di Stevens:

$$\mathcal{H}_{CF} = \sum_{N,k} B_N^k \mathbf{O}_N^k \quad (2.16)$$

con  $k$  intero che soddisfa la relazione

$$-N \leq k \leq +N \quad (2.17)$$

Gli operatori di Stevens  $\mathbf{O}_N^k$  sono operatori equivalenti al potenziale di campo cristallino e i valori di  $k$  dipendono dal gruppo puntuale di simmetria della molecola considerata.

## 2.3 Proprietà magnetiche

### 2.3.1 Grandezze fondamentali

Come accennato nella precedente sezione, la rimozione della degenerazione di un multipletto  $J$  può avvenire attraverso l'applicazione di un campo magnetico esterno  $\vec{B}$ . Per un sistema classico, l'interazione di un sistema con  $\vec{H}$  è descritta da

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2.18)$$

in cui  $\vec{\mu}$  è il momento magnetico del campione. L'analogo operatore quantistico ha la medesima forma, ma il vettore momento magnetico è sostituito dal relativo operatore:

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_l + \hat{\mu}_s = \mu_B(\mathbf{L} + g_0\mathbf{S}) \quad (2.19)$$

in cui  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$  è il magnetone di Bohr e  $g_0 = 2.0023$  è il *g-factor* elettronico, determinato da effetti relativistici. Dalla formula si nota come il momento magnetico di un atomo consti di due contributi, uno orbitale ed uno assiale: il primo emerge da una trattazione semiclassica degli elettroni, i quali con il loro moto attorno al nucleo rappresentano delle spire percorse da corrente; il secondo, invece, è un contributo puramente quantistico. Tale formula può essere semplificata



ricorrendo all'operatore di momento angolare totale  $\mathbf{J}$ , ricorrendo al teorema di Wigner-Eckart:

$$\hat{\mu} = -g_J \mu_B \mathbf{J} \quad (2.20)$$

in cui  $g_J$  è il fattore g di Landè:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.21)$$

Per lo ione disprosio (III) libero, ad esempio, allo stato fondamentale  ${}^6H_{15/2}$ , si trova  $|\vec{\mu}| = 10\mu_B$

Si può dunque calcolare l'autovalore dell'Hamiltoniano di interazione con il campo magnetico

$$\mathcal{H}_{Ze} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = g_J \mu_B M_J \quad (2.22)$$

supponendo che il campo magnetico sia diretto solamente lungo l'asse  $z$  e che gli autovalori dell'operatore  $J_z$  rispettino la condizione 2.6:

$$E_M = g_J \mu_B B M_J \quad (2.23)$$

Questo semplice modello funge da base per la definizione delle altre grandezze fondamentali del magnetismo, a cominciare dalla magnetizzazione,  $\mathbf{M}$ , quella grandezza che esprime la densità di momenti magnetici per unità di volume e che è legata al campo magnetico secondo la seguente relazione:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{B} \quad (2.24)$$

Tale uguaglianza esprime generalmente una relazione vettoriale in cui  $\mathbf{M}$  e  $\mathbf{B}$  sono due vettori mentre  $\chi_m$  è la suscettività magnetica, nella forma di un tensore di secondo rango simmetrico. Tale relazione è valida a campi magnetici deboli, per i quali la suscettività magnetica risulta indipendente dal campo. La relazione si può quindi generalizzare nella forma:

$$\chi_{ij} = \frac{\partial M_i}{\partial H_j} \quad (2.25)$$

Il modello più generale e allo stesso tempo comprensivo per la descrizione della suscettività magnetica è quello proposto da Van Vleck<sup>57</sup>, che descrive la suscettività magnetica a partire dalla

sua definizione statistica, ricorrendo all'energia libera di Helmholtz  $F$ :

$$\chi_{ij} = N_A \left( \frac{\partial^2 F}{\partial B_i \partial B_j} \right)_0 = \frac{N_A}{Z_0} \sum_n e^{\beta E_n^0} \left[ \beta \sum_{\nu\nu'}^{N_n} \langle n\nu | \hat{\mu}_\alpha | n\nu' \rangle \langle n\nu' | \hat{\mu}_\beta | n\nu \rangle + \sum_{m \neq n} \sum_{\nu\mu}^{N_n N_m} \frac{\langle n\nu | \hat{\mu}_\alpha | m\mu \rangle \langle m\mu | \hat{\mu}_\beta | n\nu \rangle}{E_m^0 - E_n^0} \right] \quad (2.26)$$

Si tratta di una formula piuttosto articolata, in quanto atta a descrivere un qualsiasi elemento del tensore  $\chi_{ij}$  e non soltanto le componenti *on-diagonal*. Si nota anzitutto come si tratti di una distribuzione di Boltzmann, in cui la funzione di partizione è  $Z_0 = \sum_{n=1}^M N_n e^{-\beta E_n^0}$ , che viene ponderata per il numero  $N_n$  di stati degeneri  $\nu$  appartenenti a un dato *manifold* con numero quantico  $M$  e con energia  $E_n^0$ , ossia l'autovalore dell'Hamiltoniano che descrive lo stato del sistema in assenza di campo magnetico.

Il più importante dettaglio inerente alla relazione definita riguarda la coesistenza di due contributi alla suscettività magnetica: il primo, dipendente dalla temperatura, è la generalizzazione del contributo di Curie al paramagnetismo, che sotto le opportune ipotesi si può ricondurre alla forma ottenuta da Brillouin

$$\chi_{Curie} = \frac{M}{H} = \frac{N g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} \quad (2.27)$$

Il secondo termine, al contrario, è indipendente dalla temperatura ed è sempre positivo e pertanto indicato come *Temperature Independent Paramagnetism* (TIP) e, come lascia intuire la sua struttura, si tratta del paramagnetismo dovuto all'*admixing* tra lo stato fondamentale e stati eccitati non termicamente popolati (per cui, dunque,  $E_m^0 - E_n^0 \ll k_B T$ ). Si tratta, tuttavia, di un termine piccolo in confronto al precedente, ma che nel caso di specie *virtualmente* diamagnetiche riesce a spiegarne meglio il comportamento.

### 2.3.2 Momento toroidale

Occorre adesso definire il momento toroidale in modo specifico, ricorrendo anche al relativo formalismo matematico. A tal fine, la *review* di Spaldin, Fiebig e Mostovoy<sup>49</sup> ci viene in soccorso e qui ne presenteremo alcuni passaggi chiave.

Si fa uso, anzitutto, della definizione di potenziale vettore mediato nel tempo:

$$\langle \mathbf{A}(\mathbf{R}) \rangle = \frac{1}{c} \int \frac{\langle \mathbf{j}(\mathbf{r}) \rangle}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} = \frac{1}{c} \left\langle \sum_a \frac{q_a \mathbf{v}_a}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}|} \right\rangle \quad (2.28)$$

in cui

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \sum_a q_a \mathbf{v}_a \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_a)$$

è la densità di corrente prodotta da un insieme di cariche  $q_a$  che occupano le posizioni  $\mathbf{r}_a$ . Espandendo in serie di multipoli (con  $R \neq 0$ ) si ottiene:

$$\langle \mathbf{A}(\mathbf{R}) \rangle = \frac{1}{c} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left\langle \sum_a q_a \mathbf{v}_a \left( \mathbf{r}_a \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right) \frac{1}{R} \right\rangle \quad (2.29)$$

Il termine di ordine 0 è identicamente uguale a zero, riflettendo così l'assenza di monopoli magnetici, mentre il termine di primo ordine esprime il potenziale vettore in funzione del momento di dipolo magnetico:

$$\langle \mathbf{A} \rangle_d^{(1)} = - \left[ \mathbf{M} \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \frac{1}{R} \right]$$

con

$$\mathbf{M} \propto \left\langle \sum_a q_a [\mathbf{r}_a \times \mathbf{v}_a] \right\rangle$$

Il termine di secondo ordine è esprimibile in funzione di un tensore il quale può essere scomposto in un elemento simmetrico, relativo al momento di quadrupolo magnetico, ed uno antisimmetrico, associato al momento di anapolo magnetico,  $\boldsymbol{\tau}$ , che ha la seguente scrittura:

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{1}{6c} \left\langle \sum_a q_a [\mathbf{r}_a \times [\mathbf{r}_a \times \mathbf{v}]] \right\rangle = \frac{1}{10c} \left\langle \sum_a \mathbf{r}_a (\mathbf{r}_a \cdot \mathbf{j}_a) - 2r_a^2 \mathbf{j}_a \right\rangle = \frac{1}{10c} \int [(\mathbf{j} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - 2r^2 \mathbf{j}] d\mathbf{r} \quad (2.30)$$

in cui l'ultima uguaglianza è vera per una densità continua di corrente. Passando alle correnti di spin, il momento toroidale si scrive come

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{1}{2} g \mu_B \left\langle \int [\mathbf{r} \times \mathbf{S}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \right\rangle \quad (2.31)$$

e poichè, nel caso di sistemi molecolari gli spin sono localizzati, si ottiene la seguente uguaglianza:

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{1}{2} g \mu_B \sum_a [\mathbf{r}_a \times \mathbf{S}_a] \quad (2.32)$$

dalla quale si evince come il momento toroidale possa assumere il valore di un *momento di momenti magnetici*.

Supponendo poi di voler calcolare l'energia di interazione di un certo sistema di spin con

il campo magnetico, si può pensare all'Hamiltoniano riportato in 2.22 ponendo semplicemente  $\mu = \mu_s = g_0 \mu_B \mathbf{S}$ . Procedendo con una espansione in serie di gradienti del campo magnetico, il termine di interazione relativo al momento  $\tau$  ha la forma<sup>25</sup>

$$\mathcal{H}_{tor} = -[\boldsymbol{\tau} \cdot (\nabla \times \mathbf{B})] \quad (2.33)$$

che evidenzia come il momento toroidale non interagisca con campi magnetici uniformi, ma solo con le inomogeneità di campo e dunque costituendo una proprietà da sfruttare nella realizzazione di sistemi che richiedono una elevata coerenza magnetica.

# 3

## Materiali e metodi

La struttura elettronica dei sistemi  $\text{Cu}_2\text{Ln}_7$  e  $\text{Cu}_4\text{Ln}_{12}$ , dalla quale dipende la struttura magnetica, esibisce una complessità non indifferente, che richiede l'impiego di metodi diversi e complementari, al fine di ottenere risultati compatibili con la realtà sperimentale a fronte di una spesa computazionale quanto più ridotta possibile.

### 3.1 Approccio elettrostatico

Il punto di partenza della nostra indagine va collocato nel lavoro di Chilton e Soncini circa la descrizione degli assi di anisotropia magnetica in complessi di  $\text{Dy}^{\text{III}}$ <sup>58</sup>. Vale la pena riportare di seguito le premesse e i risultati cui gli autori sono pervenuti, al fine di fornire un quadro completo del *background* teorico alla base del lavoro da noi svolto.

In base a risultati quantomeccanici, il GS dello ione disprosio (III) in complessi a bassa simmetria è un KD fortemente assiale, per il quale il valore del *g-tensor* è prossimo al valore osservato per i livelli Stark  $m_J = \pm \frac{15}{2}$  del multipletto  ${}^6\text{H}_{15/2}$ . Ciò implica che la funzione d'onda polielettronica di stato fondamentale si possa scrivere, con buona approssimazione, sulla base delle funzioni

atomiche  $\psi_{\pm}(\alpha, \beta)$  relative al doppietto  $m_J = \pm \frac{15}{2}$ , dove  $\alpha$  e  $\beta$  sono angoli descrittori dell'orientazione dell'asse di quantizzazione rispetto al potenziale di campo cristallino  $V_{CF}$  descritto dai leganti. Minimizzando variazionalmente l'energia associata

$$E_{\pm 15/2}(\alpha, \beta) = \langle \psi_{\pm}(\alpha, \beta) | V_{CF} | \psi_{\pm}(\alpha, \beta) \rangle \quad (3.1)$$

è possibile ricavare i valori di tali angoli e, di conseguenza, del  $g$ -tensor GS.

Sulla base del lavoro di Sievers<sup>59</sup>, si possono esprimere le  $\psi_{\pm}(\alpha, \beta)$  in funzione di una densità di carica  $\rho(\theta, \phi)$  ( $\theta$  e  $\phi$  angoli polari nel sistema del campo cristallino) la quale, assumendo che descriva unicamente la distribuzione spaziale degli elettroni 4f (ovvero assumendo che questi non si ibridizzino con nessun altro orbitale atomico o molecolare in maniera apprezzabile), può essere scritta come ... può essere scritta come combinazione lineare di tre armoniche sferiche  $Y_{m,0}(\theta, \phi)$  con  $m = 2, 4, 6$ . Nel caso di Dy (III) è possibile approssimare  $\rho(\theta, \phi)$  solamente con il termine  $m = 2$  relativo ad una distribuzione quadrupolare senza commettere errori significativi nella descrizione (comunque approssimata) dell'interazione con la carica dei leganti. Comunque la si approssimi, la densità elettronica di uno stato puro  $+/-15/2$  risulta in una distribuzione oblatata di  $\rho$  (in particolare, un ellissoide oblatato nel caso dell'approssimazione quadrupolare).

L'integrale di energia elettrostatica

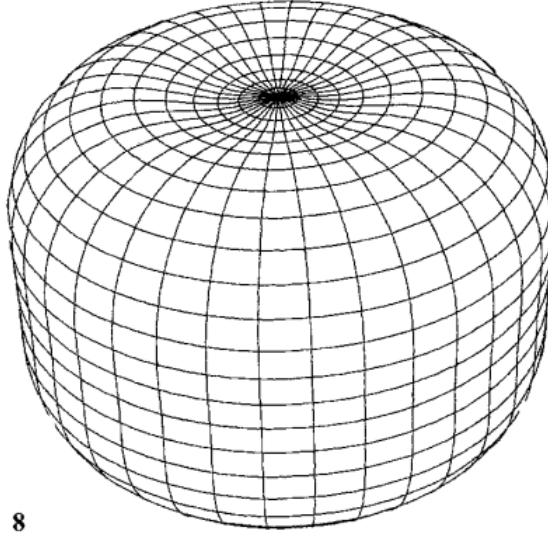
$$\int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\phi=0}^{2\pi} V_{CF}(\theta, \phi) \rho(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \quad (3.2)$$

descrive esattamente  $E_{\pm 15/2}(\alpha, \beta)$ .

L'aspetto degno di nota di questo approccio risiede nella costruzione del potenziale di campo cristallino  $V_{CF}$ . Tale potenziale elettrostatico si suppone essere primariamente determinato dai leganti carichi che circondano lo ione lantanidico. Per descrivere tali leganti, si può utilizzare un semplice ma non banale modello Valence Bond (VB), per cui la carica di un legante risulta delocalizzata come ibrido di risonanza, il quale può essere considerato una somma pesata sulle varie strutture stabili di Lewis. Le cariche parziali così determinate sono poi posizionate nello spazio sulla base della struttura a raggi X della molecola. Il potenziale  $V_{CF}$  è pertanto pari a

$$V_{CF}(\theta, \phi) = \sum_{k=2,4,6} \sum_{m=-k}^k \frac{4\pi(-1)^m}{2k+1} \langle r^k \rangle Y_{k,m}(\theta, \phi) \cdot \sum_n \frac{q_n Y_{k,m}(\theta_n, \phi_n)}{R_n^{k+1}} \quad (3.3)$$

in cui  $(R_n, \theta_n, \phi_n)$  sono le coordinate sferiche dell' $n$ -esima carica e  $Y_{k,m}(\theta, \phi)$  è una generica



**Figura 3.1:** Densità di carica elettronica dello ione  $Dy^{3+}$  per  $KD = \pm 15/2$ . (Ref. 59)

armonica sferica nella forma

$$Y_{k,m}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2k+1}{4\pi} \frac{(k-m)!}{(k+m)!}} P_k^m(\cos \theta) \exp(im\phi) \quad (3.4)$$

Come evidenziato dagli autori,  $\rho_{\pm 15/2}^{(\alpha,\beta)}(\theta, \phi)$  può essere approssimata nella forma di uno sferoide oblato (**Figura 3.1**), corrispondente ad un contributo dominante di  $Y_{2,0}(\theta, \phi)$  nella serie riportata in (3.3).

La minimizzazione dell'energia di interazione elettrostatica dello ione lantanidico con il potenziale di campo cristallino definito in (3.3) restituisce l'orientazione degli assi di anisotropia.

Tuttavia, appare doveroso specificare come tale modello si applichi perfettamente allo ione disprosio (III) e solo quando il suo stato fondamentale risulti un KD fortemente dominato dalla componente  $m_J = \pm 15/2$ . Nel caso in cui il GS di un dato ione dovesse presentarsi, invece, come *admixing* di più termini del multipletto  $M_J = 15/2$ , allora il risultato ottenuto si discosterà maggiormente da quanto ricavato ai metodi *ab initio*. In ogni caso, non viene persa la capacità predittiva, che consente di fare assunzioni valide e che può restituire stime coerenti col dato sperimentale. Il modello può essere esteso anche a ioni a distribuzione di carica oblata che non siano bistabili, come  $Tb^{III}$ , seppur con qualche aggiustamento.

Per quel che concerne il nostro lavoro, è stata impiegata una trasposizione del software MA-

GELLAN, sviluppato da Chilton e colleghi<sup>58</sup>, in codice Mathematica, che ne ha permesso un facile utilizzo.

## 3.2 Interazioni magnetiche

L'approccio elettrostatico fin ora discusso ha fornito informazioni circa i singoli ioni lantanidici, ma nulla in merito alle proprietà magnetiche dell'intera molecola. A questo fine, è necessaria l'analisi dello spettro energetico delle molecole oggetto d'esame, Nondimeno, ancor prima di definire il corretto operatore Hamiltoniano, va determinato il numero e la natura dei possibili stati di base su cui rappresentare l'Hamiltoniano, ovvero gli stati che meglio descrivono il sottospazio esplorato dal sistema alle basse energie rilevanti per l'esistenza di eccitazioni toroidali, dato da tutte le possibili configurazioni di spin degli  $n$  ioni  $\text{Ln}^{\text{III}}$  e degli  $m$  ioni rame. Nel caso in cui  $\text{Ln} = \text{Dy}$ , il problema è semplificato in virtù di alcune considerazioni di simmetria.

Per via di uno stato fondamentale fortemente quantizzato lungo la componente  $z$  del tensore di anisotropia, l'operatore  $\hat{S}$  di spin si assume abbia solamente componente lungo l'asse  $z$  locale. In altri termini, lo spin degli ioni disprosio può essere trattato in senso "classico", e cioè avente due soli possibili valori (in questo caso  $M_S = \pm 5/2$ ). Ciò implica la possibilità di descrivere l'insieme di questi ioni come un *array* di  $n$  nodi di un reticolo Ising, ciascuno dei quali può trovarsi alternativamente nello stato  $+1$  o nello stato  $-1$ .

Pertanto, tenendo conto inizialmente dei soli ioni Dy, il numero di stati possibili è  $2^n$ , ciascuno corrispondente ad una specifica  $n$ -upla di valori riferita a una data configurazione Ising. L'aggiunta degli ioni Cu provoca uno *splitting* in  $2^m$  ulteriori sottostati, ciascuno correlato ad una data combinazione degli  $m$  spin con  $M_S = \pm 1/2$ , per un totale di  $2^{n+m}$  livelli energetici totali.

Per ognuno di tali stati, si definisce quindi un opportuno Hamiltoniano *modello*

$$\mathcal{H}_{int} = \mathcal{H}_{exc} + \mathcal{H}_{dip} \quad (3.5)$$

in condizioni di campo magnetico esterno nullo.

$\mathcal{H}_{exc}$  è relativo all'interazione di scambio che, nella sua forma più generale, può essere scritta come

$$\mathcal{H}_{exc} = -J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{D}_{ij} \cdot \mathbf{S}_j + \mathbf{d}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (3.6)$$



in cui il primo termine descrive lo scambio isotropo, il secondo termine uno scambio anisotropo e il terzo termine rappresenta uno scambio antisimmetrico, che descrive l'interazione di Dzyaloshinskii-Moriya<sup>48</sup>. Nella maggior parte dei casi l'interazione isotropa è considerata dominante, a fronte delle rimanenti due che vengono trattate come perturbazioni. L'operatore così definito, che prende il nome di Hamiltoniano di Heisenberg, va poi esteso a tutte le possibili coppie distinte  $(i, j)$  di spin primi vicini, risultando in:

$$\mathcal{H}_{exc} = - \sum_{i < j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (3.7)$$

Alla luce di questo modello, l'energia di interazione varia al variare dei mutui valori di  $S$  nella coppia di atomi primi vicini, ma anche al variare della costante  $J$ , che chiameremo costante di scambio. Per valori di  $J$  maggiori di zero, l'interazione di scambio è definita ferromagnetica; al contrario, per  $J < 0$ , si parla di scambio antiferromagnetico.

Per lo scambio Dy-Dy l'operatore si semplifica ulteriormente nella forma di Ising<sup>60</sup>:

$$\mathcal{H}_{exc}^{Dy-Dy} = - \sum_{i < j}^n J_{ij}^{Dy-Dy} S_i S_j \quad (3.8)$$

in cui sono presenti esclusivamente prodotti tra scalari.

Per le coppie Cu-Cu lo scambio è invece ben descritto dal seguente Hamiltoniano di Heisenberg:

$$\mathcal{H}_{exc}^{Cu-Cu} = - \sum_i^N J^{Cu-Cu} \mathbf{S}_{I_i} \cdot \mathbf{S}_{II_i} \quad (3.9)$$

In questo caso, si assume che tale interazione si manifesti esclusivamente tra coppie di ioni sufficientemente vicini ed il cui numero è pari a quello delle unità  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$  che è possibile identificare, con la conseguenza che il valore di  $N$  è pari ad uno o due.

La definizione dell'operatore di scambio per l'interazione tra ioni Cu(II) e Dy(III), invece, si è dimostrata più complessa a seguito della libera fluttuazione dello spin degli ioni rame, avente modulo  $S = \frac{1}{2}$ , che è invece descritto attraverso le matrici di Pauli

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

L'operatore  $\mathcal{H}_{exc}^{Dy-Cu}$  si presenta in una forma differente rispetto alle altre interazioni di scambio,

a seguito della ridefinizione di  $\mathbf{S}_{Dy}$ .

Al fine di semplificare il calcolo, infatti, si è scelto di sostituire lo spin di ciascuno ione di disprosio con il momento di dipolo magnetico associato (operazione possibile per via delle note relazioni tra spin e dipolo magnetico), trasformando una interazione tra spin in una interazione tra  $\mathbf{S}_{Cu}$  ed il momento magnetico risultante degli ioni disprosio più vicini al centro di rame, in una forma matematica che potrebbe ricordare l'interazione Zeeman.

Il numero di ioni Dy da considerare per ciascuno ione Cu è ricavato da semplici considerazioni di carattere geometrico, relative alla distanza, ed è pari a tre. In particolare, sono inclusi l'atomo al centro di ciascun cluster/sottocluster e i primi vicini rivolti verso l'uno o l'altro ione Cu.

Se, per definizione vale:

$$\vec{M} = \sum_{j=1}^3 \vec{\mu}_j \quad (3.10)$$

allora

$$\mathcal{H}_{exc}^{Dy-Cu} = - \sum_{i=1}^m J^{Dy-Cu_i} \left( \frac{1}{2} \sigma_{Cu_i} \otimes \mathbf{I}_m \right) \cdot \vec{M}_i \quad (3.11)$$

dove la somma corre sugli  $m$   $Cu_i$  presenti. Il termine

$$\sigma_{Cu_i} \otimes \mathbf{I}_m \quad (3.12)$$

corrispondente al prodotto esterno tra l'operatore di spin  $S_{Cu_i}$  e la matrice identità di ordine  $m$  permette di lavorare in funzione della base comune agli spin di rame presenti, cioè nella base  $|\mathbf{S}_{Cu_1}, \dots, \mathbf{S}_{Cu_m}\rangle$ . Alla luce di tali considerazioni, l'Hamiltoniano totale di scambio che si ottiene, includendo anche tutte le operazioni atte a esprimere le varie componenti nella corretta base, è:

$$\mathcal{H}_{exc} = \mathcal{H}_{exc}^{Dy-Dy} + \mathcal{H}_{exc}^{Dy-Cu} + \mathcal{H}_{exc}^{Cu-Cu} \quad (3.13)$$

L'Hamiltoniano che descrive, invece, l'accoppiamento dipolare di ioni paramagnetici, nell'approssimazione di dipolo puntuale è:

$$\mathcal{H}_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{ij} \frac{\mathbf{M}_i \cdot \mathbf{M}_j}{|\mathbf{R}_{ij}|^3} - 3 \frac{(\mathbf{M}_i \cdot \mathbf{R}_{ij})(\mathbf{M}_j \cdot \mathbf{R}_{ij})}{|\mathbf{R}_{ij}|^5} \quad (3.14)$$

dove  $\mu_0$  è la permeabilità magnetica nel vuoto,  $\mathbf{M}_i$  è il momento magnetico dello ione  $i$ -esimo ed  $\mathbf{R}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  è il vettore posizione che connette lo ione nel sito  $i$  allo ione nel sito  $j$ .

Il momento magnetico vale, nel caso dell' $i$ -esimo ione disprosio  $\mathbf{M}_i = \mu_B \bar{\mu} m_i \mu_i$ , in cui  $\mu_B$  è il

magnetone di Bohr,  $\bar{\mu}$  è il valore medio del momento magnetico di uno ione Dy(III) allo stato fondamentale ed è  $\bar{\mu} \sim 10$ ,  $m_i$  è il numero quantico associato a  $\mathbf{S}_z$  e  $\mu_i$  è il vettore che identifica l'asse di anisotropia magnetica dell' $i$ -esimo ione disprosio. Nel caso degli ioni rame vale  $\mathbf{M}_{Cu} = \mu_B g \mathbf{S}_{Cu}$ , con  $g$  il fattore  $g$  di ione libero e  $\mathbf{S}_{Cu}$  l'operatore di spin per lo ione rame, espresso in funzione delle matrici di Pauli precedentemente menzionate, le quali implicano l'espressione dell'operatore  $\mathcal{H}_{dip}$  nella corretta base vettoriale.

Il modello così descritto rappresenta, dunque, il fondamento dell'analisi teorica dei sistemi oggetto di studio, nonché la chiave interpretativa dei dati sperimentali raccolti.

### 3.3 Metodi *ab initio*

Il secondo pilastro portante dell'impianto metodologico da noi adottato risulta il calcolo *ab initio*, stante ad indicare la totale assenza di parametri empirici (o quasi-empirici) nella risoluzione dell'equazione di Schrödinger polielettronica descrivente il sistema. Corre l'obbligo segnalare come il metodo di Hartree-Fock, che si basa sulla ricerca iterativa degli autostati dell'operatore di Fock, per quanto datato sia, rappresenta in queste sedi un utile strumento per comprendere i metodi da noi usati. L'operatore di Fock viene infatti derivato dall'Hamiltoniano relativo a  $N$  elettroni isolati che risentono di un potenziale nucleare e corretto per un termine che tiene conto dell'interazione interelettronica in termini di campo medio. La funzione d'onda sulla cui base minimizzare l'energia (intesa come autovalore dell'operatore di Fock poc'anzi definito) è espressa nella forma del determinante di Slater, ossia come prodotto antisimmetrizzato (per tenere conto del principio di esclusione di Pauli) di uno o più *spin-orbitali*, ossia funzioni

$$\psi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{r}, \sigma)$$

ottenute dal prodotto di una parte spaziale per una parte di spin.

Suddetto determinante è quindi espresso nella forma:

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(1) & \psi_{k_2}(1) & \dots & \psi_{k_N}(1) \\ \psi_{k_1}(2) & \psi_{k_2}(2) & \dots & \psi_{k_N}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{k_1}(N) & \psi_{k_2}(N) & \dots & \psi_{k_N}(N) \end{vmatrix} \quad (3.15)$$

ove  $i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$  e  $k_i = \{n_i, l_i, m_i, s_i\}$ .

Ognuno di questi determinanti, pertanto, contiene l'informazione circa l'occupazione di ogni spin-orbitale da parte di un dato elettrone del sistema: tiene conto, cioè, di una specifica *configurazione* (CSF, *Configuration State Function*, adattata sugli spin).

Non sempre però è sufficiente un singolo determinante, ma si rende necessaria una loro combinazione lineare, ad esempio nel caso in cui il sistema è dominato da diverse configurazioni. Si parla, in tal caso, di approcci MCSCF, *Multiconfigurational Self-Consistent Field*, ove la dicitura *self-consistent field* (campo autoconsistente) indica che ad essere ottimizzati non sono solo i coefficienti di espansione della funzione d'onda sulla base delle diverse configurazioni (ovvero i determinanti di Slater), ma anche i coefficienti LCAO di espansione degli MO sulla base atomica AO. Poiché i coefficienti LCAO determinano un problema variazionale non-lineare, proprio come nel caso del singolo determinante di Slater, la loro ottimizzazione definisce dei problemi agli autovalori con Hamiltoniani monoelettronici che dipendono essi stessi dai coefficienti LCAO, definendo quindi un problema iterativo.

Volendo addentrarci nei dettagli matematici, la funzione d'onda è resa come

$$|\boldsymbol{\kappa}, \mathbf{C}\rangle = \exp(-\hat{\kappa}) \sum_i C_i |i\rangle \quad (3.16)$$

ed è costruita ottimizzando variazionalmente il valore di aspettazione dell'energia

$$E = \min_{\boldsymbol{\kappa}, \mathbf{C}} \frac{\langle \boldsymbol{\kappa}, \mathbf{C} | \hat{H} | \boldsymbol{\kappa}, \mathbf{C} \rangle}{\langle \boldsymbol{\kappa}, \mathbf{C} | \boldsymbol{\kappa}, \mathbf{C} \rangle} \quad (3.17)$$

rispetto ai parametri dell'operatore di rotazione degli orbitali  $U = \exp(-\hat{\kappa})$  e ai coefficienti  $C_i$ <sup>61</sup>.

L'aspetto su cui è necessario soffermarsi è ovviamente relativo alla scelta dello spazio delle configurazioni. L'idea ad oggi maggiormente di successo per generare automaticamente tali configurazioni consiste nell'operare, sulla base della conoscenza chimica e/o fisica del sistema studiato, una partizione della base monoelettronica, ovvero degli orbitali molecolari, in tre sottospazi, con differenti vincoli rispetto alla loro occupazione elettronica, da rispettarsi in tutte le configurazioni elettroniche generate da tali occupazioni.

Nel caso di calcoli a *spazio attivo completo* (CAS) si individuano tre tipi di orbitali:

- inattivi, i quali sono doppiamente occupati in tutte le configurazioni;
- attivi, senza restrizione sull'occupazione;
- secondari, non occupati per qualsiasi configurazione.

L'approccio scelto in questo lavoro è quello RAS, *Restricted Active Space*, che impone un'ulteriore partizione degli orbitali attivi in tre categorie:

- RAS1, con un limite superiore sulle buche possibili per ciascuna configurazione;
- RAS2, senza alcuna restrizione, che rappresenta l'equivalente dello spazio attivo nel caso di funzioni d'onda di tipo CAS;
- RAS3, con un massimo di elettroni possibili.

Il grande vantaggio di tale metodo sta nella possibilità di scegliere i CSF più rilevanti per descrivere lo stato di interesse della molecola, che sia per descrivere una reazione chimica o per ricavare determinate proprietà tenendo conto anche di stati eccitati, quale è il nostro caso. Ciò consente di esplorare un più ampio spazio di configurazioni rispetto ad un metodo CASSCF (recuperando, in tal modo, anch'egli gli effetti di correlazione dinamica tra gli elettroni), riducendo al contempo il costo computazionale richiesto<sup>62</sup>, che oltretutto risulta indipendente dal numero di orbitali inattivi<sup>63</sup>.

Al fine di realizzare questo tipo di calcoli, è stato impiegato il programma *opensource* OpenMolcas, largamente impiegato nel settore, nella sua versione 23.02<sup>64,65</sup>. La disponibilità d'uso di tale software è stata concessa da parte del CINECA attraverso le sue risorse di calcolo HPC (*High Performance Computing*), in particolare sulla macchina "Galileo".

Prima di entrare nel merito del metodo adoperato, è doveroso sottolineare la complessità applicativa, che nasce dalla necessità di definire, ad ogni interazione del calcolo, i corretti parametri di input da fornire al programma, avendo ben chiara la chimica del sistema studiato.

Il punto di partenza del calcolo consiste nella realizzazione di un input contenente tutte le informazioni strutturali pertinenti il sistema trattato, ovvero le coordinate degli atomi presenti nella molecola. Sarà così possibile, per il software, estrapolare tutte le informazioni necessarie al calcolo, sulla base di specifiche opportunamente riportate. Ciononostante, la complessità strutturale delle molecole qui indagate, determina un problema d'ordine tecnico, legato alle risorse di calcolo da impiegarsi. Il grande numero di atomi (e dunque di elettroni), infatti, determina una dimensionalità tale da rendere il calcolo impraticabile. Una suddivisione in frammenti di minore dimensione, ciascuno centrato su un dato ione lantanidico presente, appare così necessaria, mentre restanti ioni metallici circostanti vengono sostituiti da ioni di medesima carica ma diamagnetici, al fine di poter calcolare le proprietà magnetiche di singolo ione. Nel caso di Ln<sup>3+</sup> la scelta è ricaduta su Lu<sup>3+</sup>, mentre Zn<sup>2+</sup> è stato inserito al posto di Cu<sup>2+</sup>.

Le strutture dei complessi  $3d - 4f$  da noi esaminati sono state già definite mediante misure XRD da parte dei nostri collaboratori<sup>50</sup>. Per la definizione di ciascun frammento, è stato necessario

apportare delle modifiche ai file di struttura. La prima e più importante riguarda la corretta individuazione di ogni frammento. Per farlo, sono stati anzitutto inclusi gli ioni metallici entro la prima o seconda sfera di coordinazione, insieme ai vari leganti ad essi connessi. In particolare, alcuni leganti sono stati modificati, al fine di ottenere strutture chimicamente coerenti, sebbene non esattamente identiche alla condizione reale. Un esempio in tal senso è costituito dai leganti  $\text{teaH}^{2-}$  (tea= trietanolammina), i quali sono stati più o meno adattati a seconda del tipo di centro metallico considerato.

I file di struttura erano altresì mancanti di diversi atomi di idrogeno. Nel caso di  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$  erano totalmente assenti gli atomi di idrogeno dei diversi gruppi  $\text{OH}^-$  costituenti il *core* del cluster polimetallico, insieme a quelli relativi alle molecole di acqua di cristallizzazione. Per  $\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$ , solo questi ultimi non erano presenti nel file a nostra disposizione. Mediante il programma Mercury è stato dunque possibile manipolare la struttura di queste molecole ed aggiungere gli atomi mancanti. Tuttavia, trattandosi di aggiunte successive, la loro posizione non è vincolata in alcun modo dalla struttura preesistente: pur presentando la corretta connettività, le coordinate spaziali non erano consistenti con il resto.

Pertanto, mediante il software Avogadro e la sua funzione di ottimizzazione, è stato possibile rendere le posizioni degli atomi aggiunti coerenti con l'intorno chimico. Tale funzione si basa su calcoli di meccanica molecolare, che richiedono un opportuno *force field*, ovvero specifiche forme funzionali e parametri che servono a determinare l'energia potenziale di un sistema di particelle. Nel presente caso, la scelta è ricaduta sull'opzione di *default* del programma, ossia UFF (*Universal Force Field*)<sup>66</sup>, che può riprodurre la maggior parte delle proprietà strutturali attraverso tutta la tavola periodica. Per la ricerca del minimo della ipersuperficie di potenziale si è optato per l'algoritmo del gradiente coniugato, preferito allo *steepest descent* per via della maggiore efficienza in prossimità del punto di minimo. L'ottimizzazione di geometria non ha invece coinvolto gli atomi preesistenti, che sono stati posti come vincoli nel calcolo della struttura. Questa precisa scelta viene da noi motivata a partire dal fatto che le posizioni degli atomi risultano fissate a partire da misure di diffrazione e quindi non richiedano ulteriore variazione.

Le coordinate in questo modo definite costituiscono la parte principale del primo input destinato ad OpenMolcas, nello specifico al modulo SEWARD. Lo scopo di tale modulo è il calcolo di tutti gli integrali necessari alla rappresentazione matriciale dell'Hamiltoniano del problema e quindi, in ultima analisi, alla determinazione della funzione d'onda della funzione d'onda polielettronica: integrali di *overlap*, di energia cinetica, di attrazione nucleare e di repulsione interelettronica. Il programma, al fine di ridurre il costo computazionale, ricorre alla decomposizione

di Cholesky degli integrali bieletronici, al fine di ridurre il costo computazionale associato<sup>67</sup>.

L'importanza assunta da SEWARD va altresì ricercata nel calcolo degli effetti relativistici, rilevanti nel caso di elementi pesanti quali i lantanidi. A tale fine il programma ricorre al calcolo di singoli Hamiltoniani monoelettronici ricorrendo alla trasformazione Douglas-Kroll della funzione di Dirac per l'elettrone, dai quali poi ricavare l'operatore polieletronico. Tale trasformazione è in seguito sfruttata per il calcolo dell'interazione spin-orbita (SO), il cui operatore è espresso, nella forma di Breit-Pauli, come

$$\mathcal{H}_{BP}^{SO} = \frac{e^2\hbar}{2m^2c^2} \left[ \sum_i \sum_\alpha Z_\alpha s_i \left( \frac{\mathbf{r}_{i\alpha}}{r_{i\alpha}^3} \times \mathbf{p}_i \right) - \sum_{i \neq j} \left( \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} \times \mathbf{p}_i \right) \cdot (\mathbf{s}_i + 2\mathbf{s}_j) \right] \equiv \sum_i \mathcal{H}^{SO}(i) + \sum_{i,j} \mathcal{H}^{SO}(i,j) \quad (3.18)$$

ove  $s_i$  è un opportuno operatore di spin,  $Z_\alpha$  denota la carica nucleare dell' $\alpha$ -esimo nucleo,  $|\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  la distanza tra gli elettroni  $i$  e  $j$  e  $\mathbf{p}_i = -i\nabla_i$  l'operatore momento per l' $i$ -esimo elettrone<sup>68</sup>.

La formula mette bene in evidenza la scomposizione in un termine monoelettronico e in un termine bieletronico, il quale ai fini dei soli effetti relativistici scalari viene generalmente trascurato, per quanto acquisti rilevanza, come riportato da Nakajima e Hirao<sup>69</sup>, ad esempio nel caso del calcolo delle proprietà magnetiche. Il software da noi impiegato effettua il calcolo di questo Hamiltoniano SO ricorrendo all'approssimazione di campo medio proposta da Hess<sup>68</sup> e implementata tramite il programma AMFI (*Atomic Mean Field Integral* realizzato da Schimmelpfenning<sup>70</sup>). Nella fattispecie, viene definito un operatore SO monoelettronico *Fock-type*, cioè basato su una descrizione media delle interazioni:

$$\mathbf{H}_i^{MF} j = \langle i | \mathcal{H}^{SO}(1) | j \rangle + \frac{1}{2} \sum_k \mathbf{n}_k \{ \langle ik | \mathcal{H}^{SO}(1,2) | jk \rangle - \langle ik | \mathcal{H}^{SO}(1,2) | kj \rangle - \langle ki | \mathcal{H}^{SO}(1,2) | jk \rangle \} \quad (3.19)$$

con  $\mathbf{n}_k$  il numero di occupazione.

Un altro parametro richiesto da SEWARD è la definizione dell'opportuno *basis set*, ovvero quell'insieme di funzioni analitiche monoelettroniche su cui espandere gli orbitali molecolari (MO) nella forma

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \sum_\mu C_{\mu p} \chi_\mu \quad (3.20)$$

i cui prodotti antisimmetrizzati concorrono a costruire la funzione d'onda. Ciascuna funzione di questo insieme, rispondente ad una serie di requisiti, è generalmente espressa come prodotto di

una parte radiale e di una parte angolare:

$$\chi(\mathbf{r}, \theta, \phi) = R(\mathbf{r})Y(\theta, \phi) \quad (3.21)$$

La parte angolare risulta *universale*, cioè presente nella medesima forma in tutte le possibili funzioni atomiche di base, data la sua indipendenza dal tipo di potenziale centrale<sup>71</sup>; al contrario, la parte radiale può assumere differenti forme funzionali. Nel caso relativo ai nostri calcoli il set base impiegato è il cosiddetto set di orbitali atomici *naturali* (*Atomic Natural Orbitals*, ANO). Gli ANO non sono altro che le autofunzioni della matrice densità monolettronica

$$\rho(x_1, x'_1) = N \int dx_2 \dots \int dx_N \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x'_1, x_2, \dots, x_N) \quad (3.22)$$

(con N numero totale di elettroni) espressa in funzione degli stessi ANO:

$$\rho(x, x') = \sum_s \mathbf{n}_s \phi_s(x) \phi_s^*(x') \quad (3.23)$$

I coefficienti  $\mathbf{n}_s$ , autovalori della matrice densità rappresentano la probabilità di trovare un elettrone nello spin-orbitale naturale  $\phi_s$  e sono detti numeri di occupazione. Le funzioni  $\phi_s$  sono a loro volta combinazioni lineari di altri orbitali realizzate da una trasformazione unitaria. Generalmente, la scelta ricade su set di tipo Gaussiano (GTO, *Gaussian-type orbitals*), ovvero su orbitali la cui parte radiale contiene un termine di distribuzione gaussiana  $\exp(-\alpha r^2)$ . In particolar modo, gli ANO sono definiti sulla base di GTOs *contratti*, cioè costruiti come combinazioni lineari fissate di GTOs. Il motivo è da ricercare nel grande numero di gaussiane richieste per rappresentare uno stato fondamentale, che pone un problema non tanto nel calcolo degli integrali quanto in quello della funzione d'onda. Tenendo infine conto degli effetti relativistici sulla base di (3.19), si perviene alla effettiva formulazione dei set di base impiegati nel calcolo, indicati sotto la sigla di ANO-RCC<sup>72</sup>.

Benchè all'apparenza una descrizione *all electrons* possa sembrare appetibile, a seguito di una modellizzazione molto accurata della funzione d'onda, risulta una via di difficile applicazione nel caso di sistemi di dimensione elevata e dunque esosi di risorse, quale è il nostro caso. Onde ottenere risultati accurati in tempi brevi su frammenti molecolari grandi, si è scelto di trattare gli ioni assunti come diamagnetici mediante l'approccio ECP, *Effective Core Potential*. Si tratta di una tecnica vantaggiosa che riduce notevolmente la complessità computazionale e che consiste nella sostituzione degli elettroni di *core* con un potenziale *efficace* agente sugli elettroni di valenza



descritto da un opportuno operatore che, nei set da noi scelti, è descritto secondo l'approccio AIMP, *Ab Initio Model Potential*<sup>73</sup>.

Il passo successivo è costituito dal modulo RASSCF, i cui parametri generali sono stati definiti mediante (3.17) e (3.18), ma i cui parametri di input discuteremo qui rapidamente. Il programma richiede infatti di specificare la carica globale del frammento, il numero di elettroni attivi e di orbitali attivi, nonché il valore della molteplicità di spin ( $2S + 1$ ). A partire da quest'ultimo valore è poi richiesto il calcolo delle *CI roots*, ovvero il numero di possibili stati (microstati) relativi ad un dato multipletto di spin. Al fine di descrivere le proprietà di singolo ione nel modo più accurato possibile, il calcolo RASSCF è stato eseguito sia sugli stati a geometria di spin di stato fondamentale sia su geometrie di spin eccitato: nel caso di  $Dy^{3+}$ , sono stati considerati tutti gli stati di sestetto e quelli di quartetto, rispettivamente pari a 21 e 224<sup>74</sup>. Il programma esegue il calcolo in maniera iterativa, fino a che non raggiunge la soglia di convergenza di alcuni specifici parametri. Per velocizzare le operazioni, l'input relativo alla geometria di spin eccitato è stato fornito a partire dall'output del multipletto GS giunto a convergenza. Le funzioni d'onda RAS costituiscono l'input per il modulo RASSI, *Ras State Interaction*, avente lo scopo di calcolare elementi di matrice dell'Hamiltoniano e di altri operatori mediante una base di funzioni d'onda RASSCF, nonché quello di definire una opportuna matrice di interazione spin-orbita tra gli stati<sup>75</sup>. In questo modo, gli autovalori di multipletto sono resi tramite una espressione del tipo

$$\Psi_i = \sum_{rSM} c_{i,rSM}^{RASSI} \Psi_{rSM}^{RASSCF} \quad (3.24)$$

in cui l'indice  $i$  corre sui possibili multipletti ed  $r$  numerava soluzioni a medesimo  $S$ , mentre i coefficienti di mescolamento  $c_{i,rSM}^{RASSI}$  sono gli autovalori della matrice di interazione spin-orbita.

Il protocollo SINGLE ANISO conclude l'iter di calcolo, valutando in maniera non-perturbativa gli Hamiltoniani di spin efficace e le proprietà magnetiche di singolo ione in modo completamente *ab initio*. L'approccio di spin efficace o *pseudospin* consente di trattare in maniera efficace un certo gruppo di livelli che risultano degeneri in assenza di campo magnetico esterno, definendo un opportuno operatore  $\tilde{S}$  tale che la degenerazione di un dato gruppo di livelli coinvolti sia pari a  $(2\tilde{S} + 1)$ . Nello specifico caso di uno ione  $Dy^{3+}$ , il quale è rappresentato da un KD isolato, lo pseudospin ha valore  $\tilde{S} = \frac{1}{2}$ . Come ricordano Chibotaru e Ungur,<sup>76</sup> poichè le proprietà magnetiche sono generalmente prodotte a seguito di una interazione Zeeman con un campo magnetico esterno, la loro determinazione richiede solamente la conoscenza degli elementi di matrice dell'operatore momento magnetico totale. Questo operatore, sotto le corrette ipotesi al contorno,

assume la forma SH

$$\hat{\mu} = -\mu_B \mathbf{g} \cdot \tilde{\mathbf{S}} \quad (3.25)$$

con l'Hamiltoniano Zeeman

$$\hat{\mathbf{H}}_{Zee} = \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \tilde{\mathbf{S}} \quad (3.26)$$

Il programma è dunque capace di restituire importanti informazioni:

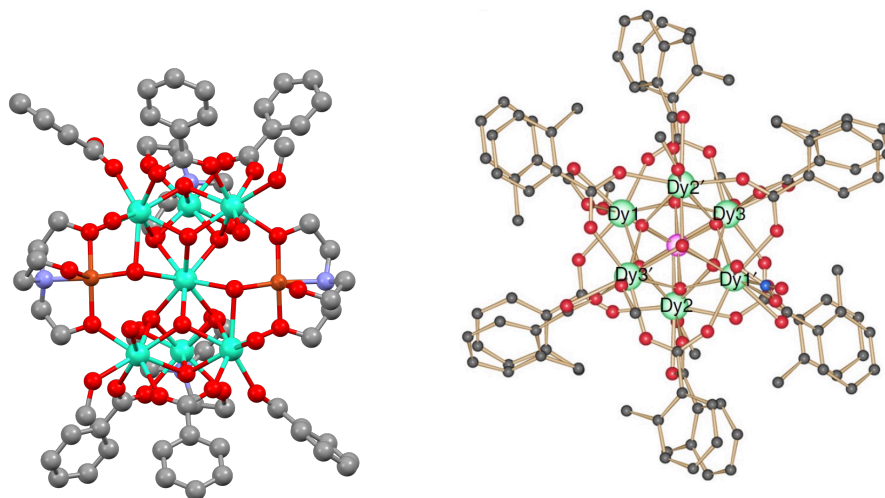
- il tensore  $\mathbf{g}$  di anisotropia magnetica, insieme agli assi magnetici principali;
- gli assi di anisotropia magnetica a partire dal tensore ZFS  $\mathbf{D}_{\alpha,\beta}$ ;
- i parametri di *crystal field ab initio* per il multipletto di stato fondamentale dello ione lantanidico scelto;
- le proprietà magnetiche statiche, tra cui il tensore di suscettività magnetica di Van Vleck  $\chi_{\alpha\beta}(T)$  e la funzione di suscettività magnetica della polvere (ovvero mediata su tutte le possibili orientazioni del tensore).

Il calcolo *ab initio*, alla luce di quanto esaminato, è pertanto in grado di produrre una mole non indifferente di dati recanti informazioni preziose al fine della comprensione dei sistemi analizzati.

# 4

## Risultati e discussione

In questo capitolo riportiamo i risultati ottenuti dal calcolo utilizzando i modelli e i metodi ab-initio precedentemente esposti. L'indagine si è concentrata su due molecole,  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$  e  $\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$ , di cui la prima (significativamente più piccola) è formalmente associabile ad un frammento della seconda. L'indagine da noi svolta si basa su un approccio sinergico di due metodi: il primo, più approssimativo ma efficace nel carpire le proprietà salienti del sistema, che si basa su modello elettrostatico per la determinazione degli assi di anisotropia magnetica interfacciato con un Hamiltoniano modello plasmato sulla molecola da studiare; il secondo, basato sulla diretta risoluzione dell'equazione di Schrödinger polielettronica di singolo ione, che restituisce in modo (quasi) esatto le proprietà di nostro interesse. In questo modo è stato possibile combinare efficienza computazionale e accuratezza dei risultati.



**Figura 4.1:** A sinistra: struttura di  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ . A destra: struttura di  $\text{CrDy}_6$ .

## 4.1 $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$

### 4.1.1 Assi di anisotropia

La nostra indagine parte dal complesso eterometallico 3d-4f  $[\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{Ln}_7^{\text{III}}(\text{OH})_{10}(\text{teaH}^{2-})_2(\text{teaH}_3)_2(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{Cl})_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ , qui abbreviato a  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ , la cui struttura è riportata in **Figura 4.1** (sinistra), e che consiste in prima approssimazione di due unità triangolari  $\text{Dy}_3$  (come noto, unità particolarmente idonee ad ospitare un momento toroidale), connesse attraverso un Dy centrale, e due ioni  $\text{Cu}(\text{II})$  posizionate lateralmente. Il complesso è stato sintetizzato e caratterizzato nel laboratorio del nostro collaboratore Prof. Keith Murray presso la Monash University (Melbourne, Australia)<sup>50</sup>. A fianco di  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ , in **Figura 4.1** (destra), riportiamo anche la struttura del un complesso eterometallico 3d – 4f  $\text{CrDy}_6$  sintetizzato nello stesso gruppo, e nel quale il nostro gruppo di ricerca ha per primo identificato l'esistenza di due momenti toroidali accoppiati in configurazioni ferrotoroidiche (FT, vortici toroidali con-rotanti) ed antiferrotoroidiche (AFT, vortici toroidali contro-rotanti)<sup>40</sup>. Riportiamo le due strutture una accanto all'altra perché in entrambe sono formalmente presenti due unità  $\text{Dy}_3$  accoppiate da altri ioni, mostrando sia alcune marcate affinità strutturali, ma anche alcune differenze altrettanto marcate come evidente da **Figura 4.1**: (i) i due triangoli sono in configurazione eclissata in  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$  mentre sono *staggered* in  $\text{CrDy}_6$  (ii) in  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$  ad accoppiare i due triangoli abbiamo principalmen-

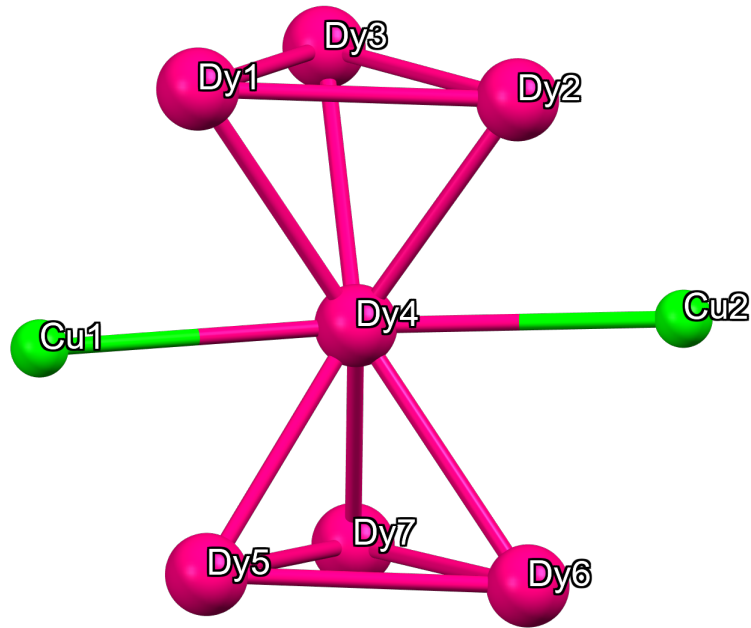
te un altro ione Dy(III) fortemente anisotropo, mentre in CrDy<sub>6</sub> abbiamo uno ione 3d, il Cr(III), la cui anisotropia magnetica è trascurabile rispetto a quella di Dy(III). Sarà dunque interessante comparare il comportamento toroidico di Cu<sub>2</sub>Dy<sub>7</sub> con quello dell'affine ma diverso CrDy<sub>6</sub>.

Come accennato, per caratterizzare le proprietà toroidali di un complesso è necessario innanzitutto determinare gli assi di anisotropia, e in seconda istanza, l'accoppiamento magnetico fra gli ioni magneticamente anisotropi. Il metodo precedentemente illustrato, e che qui si è scelto di adoperare, si basa su un modello puramente elettrostatico che descrive le caratteristiche salienti di anisotropia magnetica in funzione della distribuzione oblata di carica elettronica 4f associata ad uno stato  $|M_J| = 15/2$  dello ione Dy(III), interagente col campo cristallino. Quest'ultimo è stato di volta in volta costruito individuando le posizioni degli atomi appartenenti ai leganti coordinati che sono provvisti di carica formale non nulla, rispetto allo ione Dy scelto come riferimento. Dalla minimizzazione dell'energia di repulsione elettrostatica leganti-4f in funzione degli angoli che descrivono l'orientazione dell'asse dell'elissoide oblato di carica 4f (cilindricamente simmetrico per uno stato  $|M_J| = 15/2$ ), si ricava la coppia di angoli ( $\alpha$  e  $\beta$ ) relativa al doppietto di Kramers di stato fondamentale e corrispondente rispettivamente alla coppia di angoli polari ( $\phi$ ,  $\theta$ ) nel sistema di coordinate fissato con la molecola. Si rammenta, altresì come questo sia solamente un calcolo approssimato, che si basa sulla assunzione che ciascuno ione disprosio si trovi in uno stato con  $M_J = \pm 15/2$  del multipletto di stato fondamentale. Sarà compito dei calcoli *ab initio* appurare le orientazioni senza far ricorso ad approssimazione alcuna, restituendo un dato più vicino al reale.

I risultati ottenuti sono riassunti nella **Tabella 4.1**, ma per dare loro un senso compiuto è necessario riportarli all'interno di un grafo riprodotto la molecola, utilizzando i dati di struttura ottenuti da alcuni nostri collaboratori. Nello specifico, si è scelto di riportare le componenti dei versori onde evitare ambiguità con gli angoli

Nella **Figura 4.3** (sinistra) riportiamo una prima immagine raffigurante la specie Cu<sub>2</sub>Dy<sub>7</sub> da una prospettiva "frontale", alla quale sono stati aggiunti gli assi di anisotropia da noi calcolati. A fianco, sempre in **Figura 4.3** (destra), riportiamo anche gli assi di anisotropia trovati in CrDy<sub>6</sub><sup>40</sup>.

Appare immediatamente evidente da questo confronto visuale che nel caso di Cu<sub>2</sub>Dy<sub>7</sub> ci troviamo di fronte ad una struttura magnetica completamente differente. In CrDy<sub>6</sub> infatti, gli assi di anisotropia sono molto ordinati e simmetricamente disposti, a definire quasi perfettamente i piani dei due triangoli Dy<sub>3</sub> e le tangenti alle circonferenze circoscritte alle unità Dy<sub>3</sub>. In altre parole, gli assi da soli sembrano essere sufficienti a suggerire immediatamente l'esistenza di due momenti toroidali afferenti alle unità Dy<sub>3</sub>.



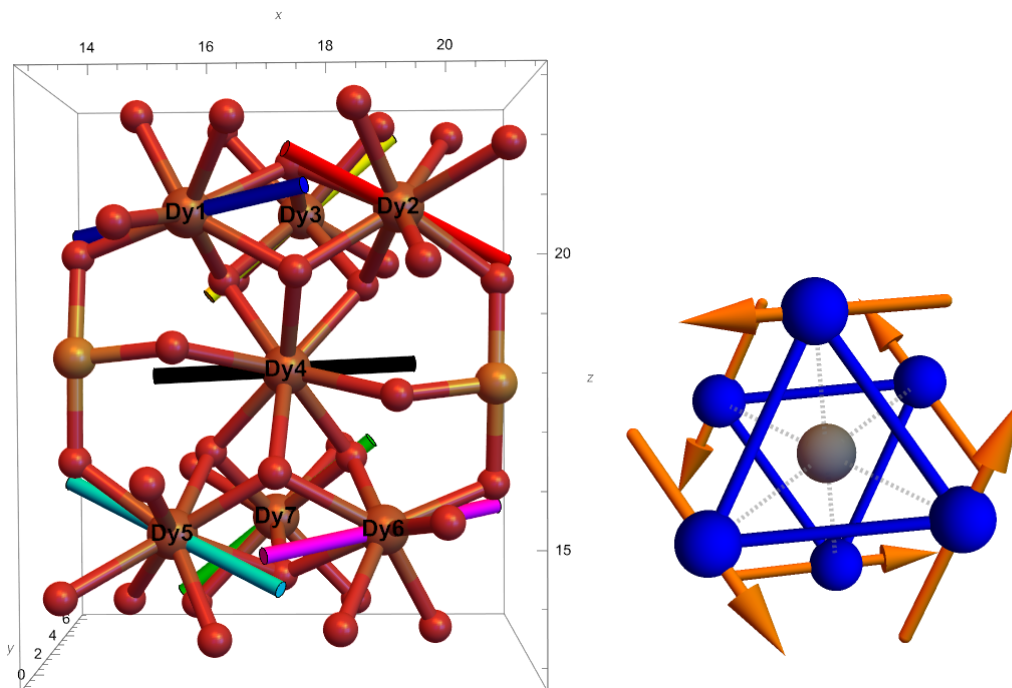
**Figura 4.2:** Core metallico di  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$  (Ref. 50)

Atomo	$x$	$y$	$z$
Dy1	0.864808	-0.473490	0.167076
Dy2	0.816268	0.418816	-0.397870
Dy3	0.727859	0.235700	0.643946
Dy4	0.965453	0.258416	0.033487
Dy5	-0.80565	0.486538	0.337957
Dy6	0.865635	0.483943	0.128354
Dy7	0.761286	-0.165312	0.626989

**Tabella 4.1:**  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ : versori degli assi di anisotropia rispetto al sistema di riferimento della molecola.

Al contrario, in  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ , gli assi sono significativamente più disordinati. Osservando attentamente, infatti, è possibile notare come gli assi dei centri Dy1, Dy2 e Dy4 presentino una disposizione anulare con un buon grado di coplanarità e tangenzialità rispetto al piano individuato da questi tre atomi. Parimenti, lo stesso discorso si estende alla terna Dy5, Dy6 e Dy4.

Si è quindi portati a pensare che nelle opportune condizioni, sia possibile ottenere uno stato in cui gli assi dei cinque ioni menzionati si avvolgano secondo uno schema a "8", in cui due anelli con momento toroidale non nullo (e diretto quasi perpendicolarmente al piano di osser-

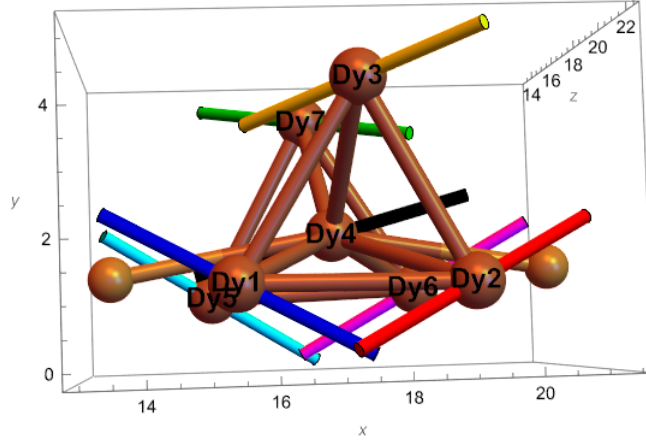


**Figura 4.3:** A destra: assi di anisotropia di  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ , veduta frontale. A sinistra: assi di anisotropia di  $\text{CrDy}_6$ , veduta dall'alto. In entrambi i casi è rappresentato solo il core metallico

vazione) risultano accoppiati mediante lo ione disprosio centrale presente. Allo stesso tempo, ciò porterebbe a escludere una *conrotatorietà* dei momenti toroidali associati ai due anelli, che dunque presenterebbero un accoppiamento antiferrotoroidico, contrariamente a quanto visto in sistemi simili<sup>37</sup>.

Desta attenzione anche la vista della molecola lungo l'asse perpendicolare ai piani dei triangoli collocati sopra e sotto lo ione  $\text{Dy}_4$  centrale (**Figura 4.4**). Si può apprezzare come su questi piani siano presenti due ioni dall'allineamento promettente ( $\text{Dy}_1$  e  $\text{Dy}_2$  sopra,  $\text{Dy}_5$  e  $\text{Dy}_6$  sotto), mentre il terzo ha una componente perpendicolare al piano non indifferente. È lecito pensare che si possa avere un contributo non nullo al momento toroidale, sebbene ragionevolmente più piccolo.

L'Hamiltoniano ha la forma descritta in precedenza (paragrafo 3.2) ed è dato da un termine di scambio ed uno di accoppiamento dipolare tra momenti magnetici. Si tratta tuttavia, di una definizione parametrica, poichè le costanti di scambio non risultano specificate. Si tratta di  $J^{\text{Dy}-\text{Dy}}$ ,  $J^{\text{Dy}-\text{Cu}}$  e  $J^{\text{Cu}-\text{Cu}}$ , che possono essere ottenute per fitting a partire dai dati sperimentali ottenuti dai nostri collaboratori, più precisamente i dati di magnetizzazione.



**Figura 4.4:** Assi di anisotropia all'interno della molecola di  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ , veduta dall'alto.

## 4.1.2 Magnetizzazione

La corretta descrizione della magnetizzazione ( $M$ ) richiede, *in primis*, l'aggiunta del termine Zeeman all'Hamiltoniano di interazione da noi definito:

$$\mathcal{H}_{Zee} = \mu_B \bar{\mu} \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot \vec{B} + \mu_B g \sum_{j=1}^m \mathbf{S}_j \cdot \vec{B} \quad (4.1)$$

ove il primo termine è associato ai soli ioni disprosio ed il secondo ai soli ioni rame.

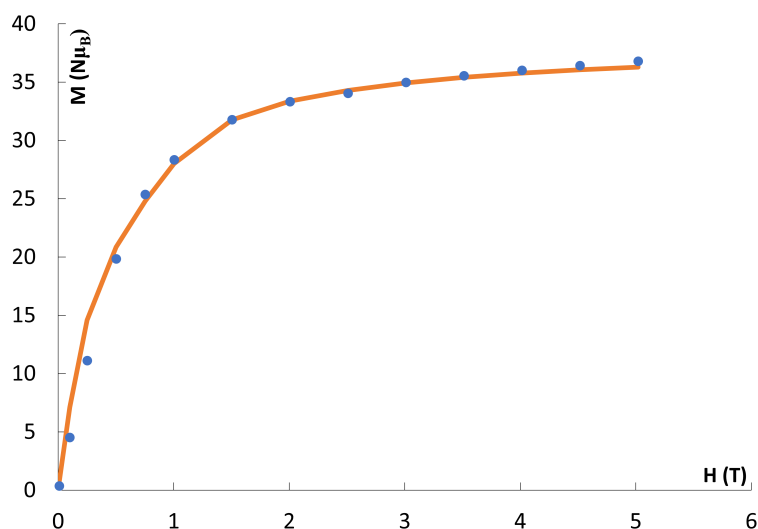
$M$  viene calcolata ricorrendo alla sua definizione statistica sulla base delle somme di Boltzmann, in equilibrio termodinamico:

$$M_{dir}(\theta, \phi, B, T, J^{Dy-Dy}, J^{Cu-Dy}, J^{Cu-Cu}) = \frac{\sum_t |\vec{\mu}| \text{Tr} [\vec{\mu} \cdot \mathbf{n}_{dir} e^{-\beta(\mathcal{H}_t^{int} + \mathcal{H}_t^{Zee})}]}{\sum_t \text{Tr} e^{-\beta(\mathcal{H}_t^{int} + \mathcal{H}_t^{Zee})}} \quad (4.2)$$

con  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ . Al numeratore la somma viene pesata per il valore del momento magnetico di ciascuno stato incluso nella sommatoria, per un totale di  $2^{n+m}$  stati, con  $n$  numero degli ioni disprosio ed  $m$  il numero degli ioni rame. Quanto ottenuto, tuttavia, corrisponde al calcolo della magnetizzazione nell'ipotesi in cui le molecole avessero tutte la medesima orientazione. Va quindi integrata la funzione di magnetizzazione sulla superficie di una sfera unitaria, che descrive il continuo di orientazioni possibili. L'integrazione di una simile funzione è un calcolo molto dispendioso e, per questo motivo, si è sfruttata la tecnica della quadratura di Lebedev. In sintesi, la sfera viene scomposta in un insieme discreto più o meno fitto di punti in corrispondenza dei quali viene calcolato

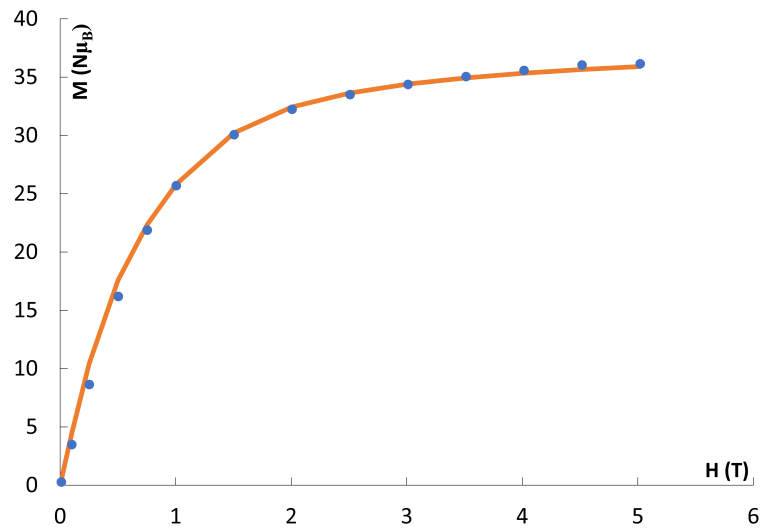


il valore della funzione da integrare<sup>77</sup>. La funzione di magnetizzazione mediata sulle orientazioni viene infine calcolata sui punti sperimentali, aggiustando di volta in volta i parametri da noi fissati per conseguire il massimo accordo, e per temperature differenti. Facendo un fitting delle tre costanti di scambio che compaiono negli Hamiltoniani delle eq. 3.8, 3.9 e 3.11, otteniamo un ottimo accordo con l'esperimento per i valori  $J^{Dy-Dy} = -0.07 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J^{Dy-Cu} = -0.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J^{Cu-Cu} = 5 \text{ cm}^{-1}$ . Nelle **Figure 4.5-4.10** sono state riportate le curve teoriche di magnetizzazione rispetto ai valori sperimentali.

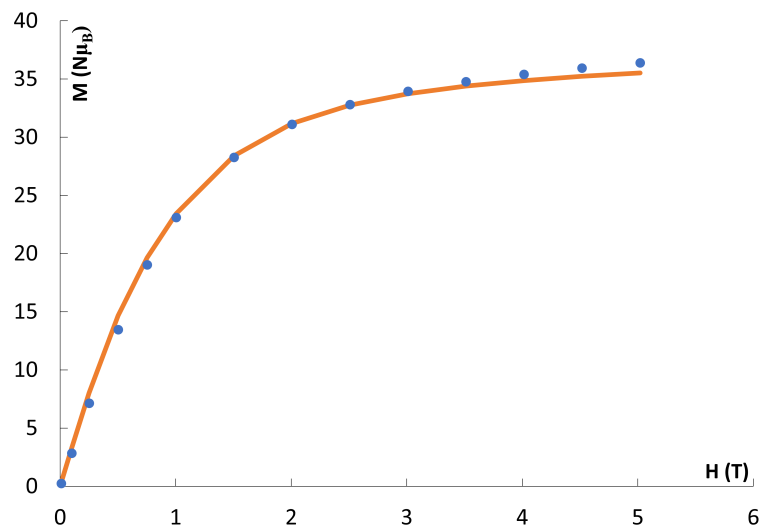


**Figura 4.5:** Curva teorica di magnetizzazione molare isotropicamente mediata per simulare l'esperimento su polveri, in unità di  $\mu_B$ , in funzione del campo magnetico esterno.  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ , 2K. I punti rappresentano il dato sperimentale.

Si osserva un ottimo accordo tra i due set di misure, anche se si può scorgere una lieve sovrastima a campi bassi e una piccola sottostima per campi alti. Questi scostamenti trovano spiegazione compiuta nel modo in cui gli stati di singolo contribuiscono alla magnetizzazione. Per basse temperature o bassi campi si attende una risposta maggiore da parte degli stati a più bassa energia, mentre ad elevati valori di temperatura e di campo è predominante il peso degli stati eccitati. Poiché il nostro modello assume che gli ioni disprosio siano fermi in uno stato fondamentale  $\pm 15/2$ , a basse temperature si sovrastima la magnetizzazione a seguito della possibile presenza di ioni disprosio in stati diversi da  $M_J = \pm 15/2$ , che possiedono un momento magnetico minore. A campi alti, al contrario, si trascura l'effetto degli stati eccitati. Nel nostro caso si potrebbe assumere che, viste le basse temperature alle quali i dati sono stati acquisiti, il contributo degli stati eccitati rimanga contenuto, seppur crescente all'aumentare del campo.

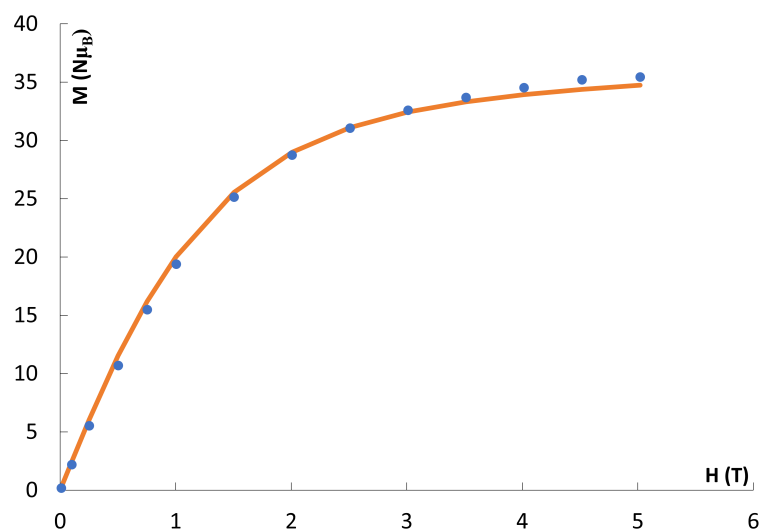


**Figura 4.6:** Curva teorica di magnetizzazione molare isotropicamente mediata per simulare l'esperimento su polveri, in unità di  $\mu_B$ , in funzione del campo magnetico esterno.  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ , 3K. I punti rappresentano il dato sperimentale.

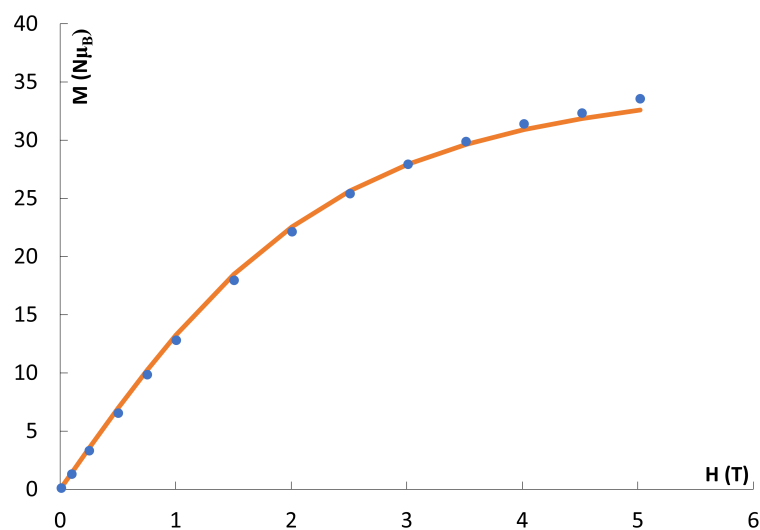


**Figura 4.7:** Curva teorica di magnetizzazione molare isotropicamente mediata per simulare l'esperimento su polveri, in unità di  $\mu_B$ , in funzione del campo magnetico esterno.  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ , 4K. I punti rappresentano il dato sperimentale.

Per ogni valore di temperatura le curve calcolate sono state tre, cambiando di volta in volta il numero delle costanti di accoppiamento presenti (e dunque il tipo di scambi "attivi") al fine di valutarne il peso nella descrizione delle interazioni magnetiche. Riportando il caso della simula-

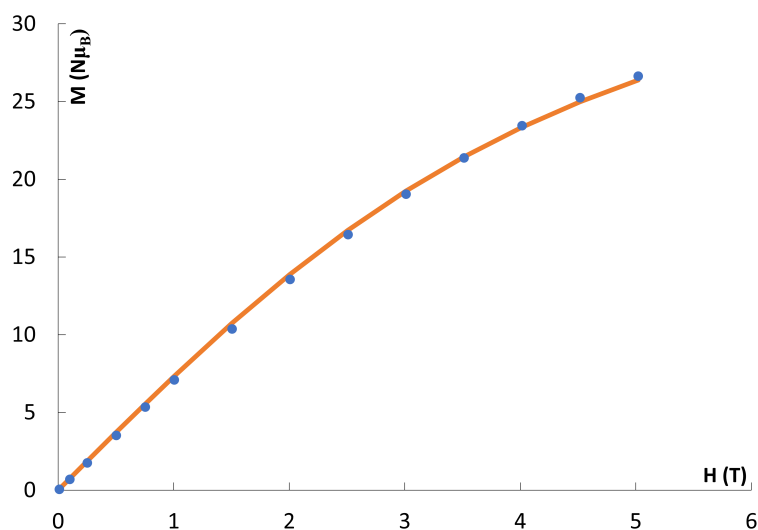


**Figura 4.8:** Curva teorica di magnetizzazione molare isotropicamente mediata per simulare l'esperimento su polveri, in unità di  $\mu_B$ , in funzione del campo magnetico esterno.  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ , 5.5K. I punti rappresentano il dato sperimentale.



**Figura 4.9:** Curva teorica di magnetizzazione molare isotropicamente mediata per simulare l'esperimento su polveri, in unità di  $\mu_B$ , in funzione del campo magnetico esterno.  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ , 10K. I punti rappresentano il dato sperimentale.

zione della curva di magnetizzazione alla temperatura di 2K a titolo di esempio (**Figura 4.11**, si può concludere non sorprendentemente asserendo che l'interazione vicendevole tra ioni disprosio sia dominante, non solo per il grande numero di centri coinvolti, ma anche per le distanze



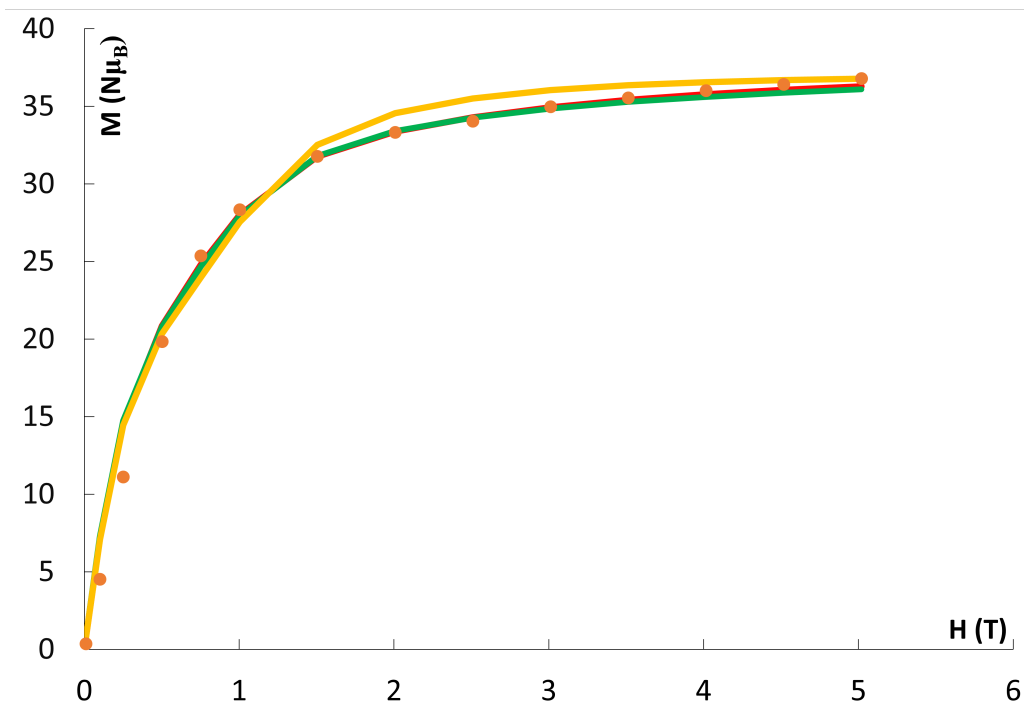
**Figura 4.10:** Curva teorica di magnetizzazione molare isotropicamente mediata per simulare l'esperimento su polveri, in unità di  $\mu_B$ , in funzione del campo magnetico esterno.  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ , 20K. I punti rappresentano il dato sperimentale.

medie coinvolte, che rimangono contenute. La costante  $J^{\text{Cu}-\text{Dy}}$  ha un impatto piccolo ma determinante, che affina la traiettoria della curva, a prova del fatto che l'interazione tra i due elementi sia piccola ma con un peso non facilmente trascurabile. La costante di accoppiamento  $J^{\text{Cu}-\text{Cu}}$ , malgrado il suo valore sia intrinsecamente elevato, non determina un effetto tangibile, probabilmente in seguito al rapido decadimento dello scambio all'aumentare della distanza.

Per concludere, una rapida nota ai segni delle costanti da noi individuate. Sia  $J^{\text{Dy}-\text{Dy}}$ , sia  $J^{\text{Cu}-\text{Dy}}$  sono minori di zero e, in base alla convenzione sui segni da noi adottata, il segno meno delle costanti lascerebbe intuire la presenza di una interazione di scambio antiferromagnetico. Si tratta di un dettaglio non da poco, alla luce dei legami che ha la geometria di un dato anello con l'insorgere di comportamenti toroidali. In particolare, un accoppiamento antiferromagnetico fra ioni Dy all'interno di una stessa struttura triangolare, favorisce la formazione del momento toroidale. Più difficile è valutare, a priori del calcolo del momento toroidale, l'effetto di un accoppiamento antiferromagnetico Cu-Dy.

### 4.1.3 Spettro energetico

Il valore delle costanti di accoppiamento era l'informazione mancante per poter ricostruire lo spettro energetico della molecola e calcolare i valori di alcune proprietà notevoli, ovvero il momento



**Figura 4.11:** Confronto tra le curve di magnetizzazione a 2K al variare del numero di parametri inseriti:  $(J^{Dy-Dy}, J^{Cu-Dy}, J^{Cu-Cu})$  per la curva rossa,  $(J^{Dy-Dy}, J^{Cu-Dy})$  per la curva verde,  $(J^{Dy-Dy})$  per la curva gialla. In arancio i punti sperimentali.

magnetico (calcolato secondo l'eq. 2.20) ed il momento toroidale (calcolato secondo la 2.32) associati ad ogni singolo stato. Tali proprietà sono state valutate assumendo che il momento magnetico di ciascuno ione disprosio sia all'incirca pari a  $10\mu_B$ . Si tratta di una approssimazione sensata, avendo assunto che gli ioni si trovino in uno stato puro  $\pm 15/2$  (con  $g_{zz} = 20$  e  $\mu = g_{zz}/2$ ). Inoltre, i valori calcolati del momento toroidale sono riferiti ad un sistema di riferimento traslato e avente l'origine nella posizione occupata dall'atomo chiamato 'Dy4'.

I dati raccolti sono stati riportati nella **Tabella 4.2**. La prima informazione che si può ricavare a colpo d'occhio riguarda la degenerazione a coppie degli stati, immediata conseguenza della combinazione dei KD dei singoli ioni disprosio. La conferma di ciò arriva dall'ultima colonna, quella relativa agli vettori di Ising, ossia la n-upla che contiene l'informazione riguardo l'orientazione degli spin di ciascuno ione definita secondo il modello da noi impiegato: si nota infatti come gli stati degeneri corrispondano a due vettori Ising tra loro opposti in segno. Le energie in gioco risultano essere non piccole, considerando che l'energia di splitting tra il doppietto GS e il primo eccitato è dell'ordine del  $cm^{-1}$  (per dare un'idea, si tratta del medesimo ordine di grandez-

Stato	Energia ( $cm^{-1}$ )	$ \vec{\mu} $ ( $\mu_B$ )	$ \vec{\tau} $ ( $\mu_B \cdot a_0$ )	Ising multiplet
1	0	39.6475	116.354	$\{-1, -1, -1, 1, 1, -1, -1\}$
2	0	39.6475	116.354	$\{1, 1, 1, -1, -1, 1, 1\}$
3	1.15727	13.4964	245.852	$\{-1, -1, -1, 1, -1, 1, -1\}$
4	1.15727	13.4964	245.852	$\{1, 1, 1, -1, 1, -1, 1\}$
5	1.39121	13.6629	252.803	$\{-1, -1, 1, -1, -1, 1, 1\}$
6	1.39121	13.6629	252.803	$\{1, 1, -1, 1, 1, -1, -1\}$
7	1.40013	23.9894	84.4599	$\{-1, -1, -1, 1, 1, -1, 1\}$
8	1.40013	23.9894	84.4599	$\{1, 1, 1, -1, -1, 1, -1\}$
9	1.66455	23.0517	193.201	$\{-1, 1, 1, -1, -1, 1, 1\}$
10	1.66455	23.0517	193.201	$\{1, -1, -1, 1, 1, -1, -1\}$
11	1.98893	9.93935	304.432	$\{-1, -1, -1, 1, -1, 1, 1\}$
12	1.98893	9.93935	304.432	$\{1, 1, 1, -1, 1, -1, -1\}$
13	2.1562	25.7149	74.4881	$\{-1, -1, 1, 1, 1, -1, -1\}$
14	2.1562	25.7149	74.4881	$\{1, 1, -1, -1, -1, 1, 1\}$
15	2.21236	25.2267	194.459	$\{-1, -1, -1, 1, 1, 1, -1\}$
16	2.21236	25.2267	194.459	$\{1, 1, 1, -1, -1, -1, 1\}$
17	3.13077	13.1111	207.8	$\{-1, -1, -1, 1, -1, -1, 1\}$
18	3.13077	13.1111	207.8	$\{1, 1, 1, -1, 1, 1, -1\}$
19	3.13352	19.9985	95.0272	$\{-1, -1, 1, 1, 1, -1, 1\}$
20	3.13352	19.9985	95.0272	$\{1, 1, -1, -1, -1, 1, -1\}$

**Tabella 4.2:** I primi venti stati collettivi della molecola di  $Cu_2Dy_7$ . Sono state specificate l'energia, il momento magnetico, il momento toroidale e la relativa configurazione di Ising

za dello splitting prodotto da un campo magnetico esterno). Non solo, ma l'ordine delle energie coinvolte è tale da lasciare supporre che il sistema sia dominato dalle interazioni di scambio, e non da quelle dipolari, che quindi sembrerebbero avere un ridotto peso nella generazione di un momento toroidale.

L'ultimo dato interessante riguarda le coppie di valori di momento di dipolo magnetico e di momento di anapolo magnetico. Dai numeri si evince come lo stato fondamentale, nonostante sia uno stato relativamente magnetico (sebbene il valore di  $\mu$  sia di poco superiore alla metà del valore massimo per sette ioni Dy), presenti un momento toroidale non nullo e di modesto valore. Spostandoci verso stati a più alta energia si scopre invece l'esistenza di configurazioni di Ising capaci di sostenere un elevato momento toroidale a fronte di un piccolo momento magnetico, come nel caso del doppietto di stati 11-12, ad energie facilmente accessibili anche termicamente ( $2cm^{-1}$ , ovvero 2.9K). I calcoli da noi effettuati hanno anche gettato luce sulla direzione di cia-

scun  $\tau$ , mostrando come la componente principale sia quella diretta lungo l'asse  $y$ , ovvero l'asse che, secondo la convenzione da noi scelta, avevamo supposto potesse ospitare uno stato toroidale prodotto da un allineamento a 8 degli atomi Dy1, Dy2, Dy4, Dy5 e Dy6.

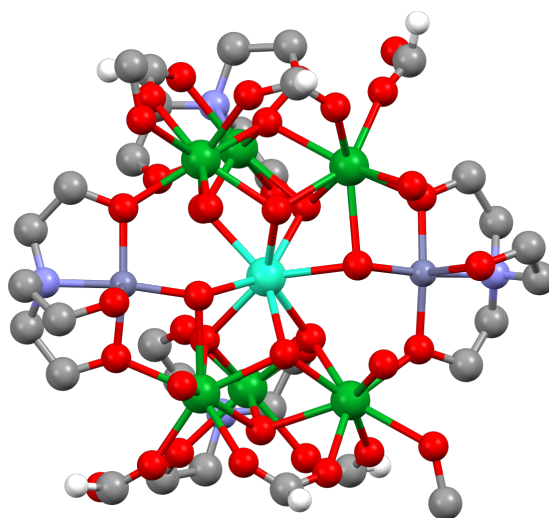
La direzione del momento toroidale in questo sistema, dunque, è particolarmente anomala rispetto a quanto atteso sulla base delle informazioni riportate sino ad oggi in letteratura per sistemi contenti unità triangolari Dy<sub>3</sub>. Non siamo infatti a conoscenza di sistemi con tali unità triangolari in cui il vortice magnetico associato al momento toroidale trovato non risieda nel piano del triangolo Dy<sub>3</sub>. Questo, al meglio delle nostre conoscenze attuali, rappresenta il primo sistema strutturato ad unità triangolari Dy<sub>3</sub> in cui il vortice toroidale si svolge in un piano essenzialmente perpendicolare ai piani dei triangoli Dy<sub>3</sub>. Come si vedrà più avanti il sistema *dimerizzato* Cu<sub>4</sub>Dy<sub>12</sub> porterà alle estreme conseguenze questa proprietà del cluster frammento, mostrando una multidirezionalità del momento toroidale.

#### 4.1.4 Calcoli *ab initio*

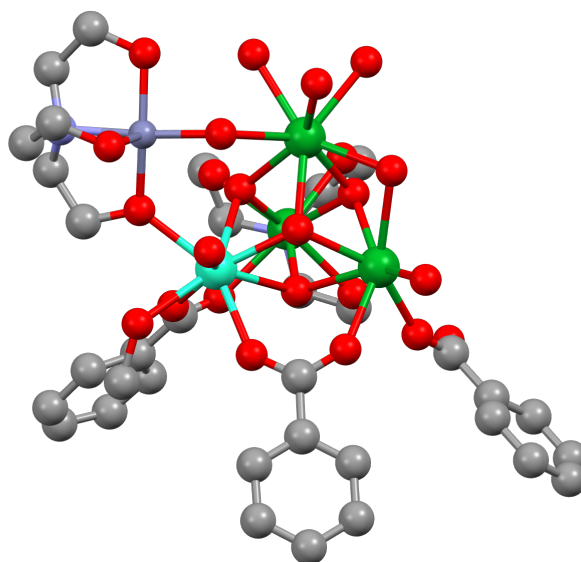
Si giunge così ai risultati dei calcoli *ab initio*. Nonostante l'elevato numero di dati grezzi raccolti, ma non tutti si sono rivelati utili nel qui presente studio sulle proprietà magnetiche.

Il processo di calcolo ha il suo punto di partenza nella stesura del file di input che il programma impiegato deve leggere. Come già accennato in precedenza, i sistemi da noi analizzati sono strutturalmente complessi ed è stato necessario, pertanto, operare un artificio per ottimizzare le risorse a nostra disposizione. Per iniziare, la molecola è stata ripartita in un numero di frammenti pari al numero di centri lantanidici, secondo criteri sensati di natura chimica. Da un lato, si è cercato di mantenere quanto più intatta possibile la sfera di coordinazione di ciascuno ione; dall'altro, vi era l'intento di semplificare quanto più possibile la struttura di ciascun frammento. Questo per via della forte correlazione, da noi ribadita, tra struttura e le proprietà di anisotropia magnetica. Dopodichè, gli ioni di disprosio e di rame non al centro di un dato frammento sono stati sostituiti con dei loro equivalenti diamagnetici, rispettivamente Lu<sup>3+</sup> e Zn<sup>2+</sup>. In questo modo, si perde la loro influenza paramagnetica per poter misurare le proprietà magnetiche di singolo ione per ciascun centro di ogni frammento. Non va poi dimenticato come la struttura sia stata ulteriormente modificata, ad esempio aggiungendo atomi di idrogeno mancanti, e riottimizzata in funzione delle modifiche apportate (si veda par. 3.3).

A titolo di esempio riportiamo le immagini di tre frammenti, relativi agli ioni Dy4, Dy5 e Dy3 (Figure 4.12, 4.13, 4.14 rispettivamente)

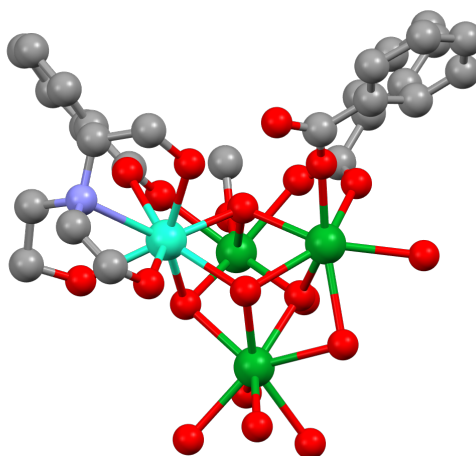


**Figura 4.12:** Frammento centrato su Dy4. Gli atomi di H, ad eccezione di quelli formilici, sono stati rimossi. In azzurro  $\text{Dy}^{3+}$ , in rosso O, in celeste chiaro N, in celeste scuro  $\text{Zn}^{2+}$  e in verde  $\text{Lu}^{3+}$ .



**Figura 4.13:** Frammento centrato su Dy5. Gli atomi di H sono stati rimossi. In azzurro  $\text{Dy}^{3+}$ , in rosso O, in celeste chiaro N, in celeste scuro  $\text{Zn}^{2+}$  e in verde  $\text{Lu}^{3+}$ .





**Figura 4.14:** Frammento centrato su Dy<sup>3+</sup>. Gli atomi di H sono stati rimossi. In azzurro Dy<sup>3+</sup>, in rosso O, in celeste chiaro N, in celeste scuro Zn<sup>2+</sup> e in verde Lu<sup>3+</sup>.

Per quel che riguarda il primo, al di là delle sostituzioni sugli ioni metallici, è possibile notare l'assenza di particolari modifiche, se non relativamente ai gruppi benzoato (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>) posti a decorazione dei triangoli sopra e sotto il centro da noi scelto. Tali gruppi sono stati rimpiazzati con più semplici gruppi formiato (HCOO<sup>-</sup>), al fine di alleggerire il carico del calcolatore e abbreviare i tempi di calcolo, potendo solamente operare in sessioni della durata di ventiquattro ore ciascuna.

Il secondo frammento, invece, reca modifiche più profonde, pressochè sovrapponibili a quelle riguardanti gli altri tre ioni Dy1, Dy2 e Dy6. La sfera di coordinazione, infatti, è stata limitata al cluster tetraedrico di cui il centro fa parte, insieme agli ioni Dy4, Dy6 e Dy7, e ai leganti posti a decorazione. La restante metà della molecola è stata invece tagliata, ma facendo attenzione ai leganti coinvolti. Infatti, Dy5 risulta connesso ad uno ione ossigeno a coordinazione  $\mu_2$  facente parte del legante trietanolamina (teaH<sup>2-</sup>) che coordina uno dei due ioni rame. Si è pertanto scelto di tenere tutto il legante, rimuovendo solamente lo ione Dy1 chelato dal secondo ione ossido. La distribuzione di densità elettronica del legante viene così alterata, ma senza che ciò abbia un sensibile effetto sul centro da noi scelto. Il secondo legante teaH<sup>2-</sup>, posizionato dal lato opposto al primo rispetto allo ione Dy4 è stato invece rimosso del tutto, coerentemente con le assunzioni da noi fatte in merito alla connettività di scambio. Ciò determina l'insaturazione della sfera di coordinazione della specie Dy6: si osserva anche in questo caso che la variazione apportata è

minima rispetto al caso in cui si ponga un legante *dummy* in sostituzione.

Il terzo frammento riguarda invece uno ione che presenta una sfera di coordinazione sensibilmente differente dagli altri, in comune solamente con quella del centro Dy7, in cui è presente un intero legante tea come chelante. In questo caso, il frammento non solo si è limitato a comprendere i soli ioni disprosio con cui lo ione *parla* (ovvero quelli del proprio cluster tetraedrico) ma ha escluso totalmente, in linea con il nostro modello, la presenza degli ioni rame.

Seguendo la metodologia riportata in 3.3, il primo risultato ottenuto è relativo al vettore  $g_{zz}$  di anisotropia, le cui componenti rappresentano le componenti del vettore di anisotropia locale (**Tabella 4.3**):

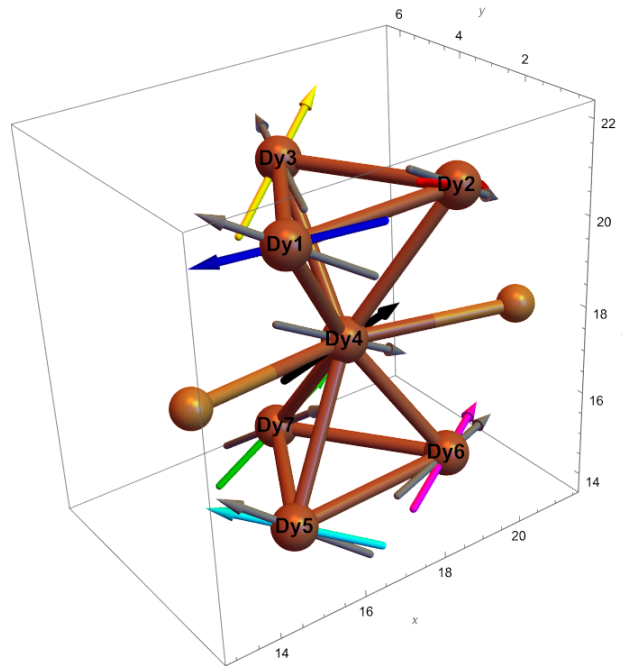
Atomo	$x$	$y$	$z$
Dy1	-0.81179	0.348285	0.46872
Dy2	-0.82610	-0.27376	0.492552
Dy3	0.31015	0.92958	0.19920
Dy4	0.86820	0.01450	-0.49590
Dy5	-0.77832	0.28485	0.55953
Dy6	0.94948	0.31374	0.00806712
Dy7	0.26703	-0.78077	0.56488

**Tabella 4.3:**  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ : versori degli assi di anisotropia calcolati *ab initio* rispetto al sistema di riferimento della molecola.

Tali dati numerici sono stati quindi resi in forma grafica, riportando i vettori *ab initio* ed i vettori *elettrostatici* su un grafico della molecola (**Figura 4.15**).

Si può notare come l'accordo sia ottimo per Dy2, Dy5 e Dy6, mentre per i restanti ioni si osserva uno scostamento maggiore ma non in modo drammatico. Lo schema aggiornato ci consente di tarare nuovamente le nostre affermazioni circa la presenza di stati toroidali. Nello specifico, l'orientazione dell'asse 1, che appare rivolto radialmente verso il centro del triangolo Dy1-Dy2-Dy4, sembra affievolire l'ipotesi di uno stato toroidale avvolto a 8 visto in precedenza. Tuttavia, non si esclude in *toto* la presenza di stati ad elevata toroidicità all'interno della molecola.

Per una ulteriore convalida del modello elettrostatico usato nella prima analisi, è stata anche ricalcolata la curva di magnetizzazione per una data temperatura in funzione dei nuovi assi di anisotropia, pur mantenendo le costanti ottenute in seguito alla prima ottimizzazione (**Figura 4.16**). Va sottolineato come i valori degli assi di anisotropia *ab initio*, che lasciano intendere dei GS a componente mista per alcuni atomi di disprosio, sono stati inseriti all'interno di un modello



**Figura 4.15:**  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ : confronto tra gli assi di anisotropia ottenuti col modello elettrostatico e quelli ottenuti mediante metodi *ab initio* (riportati in grigio).

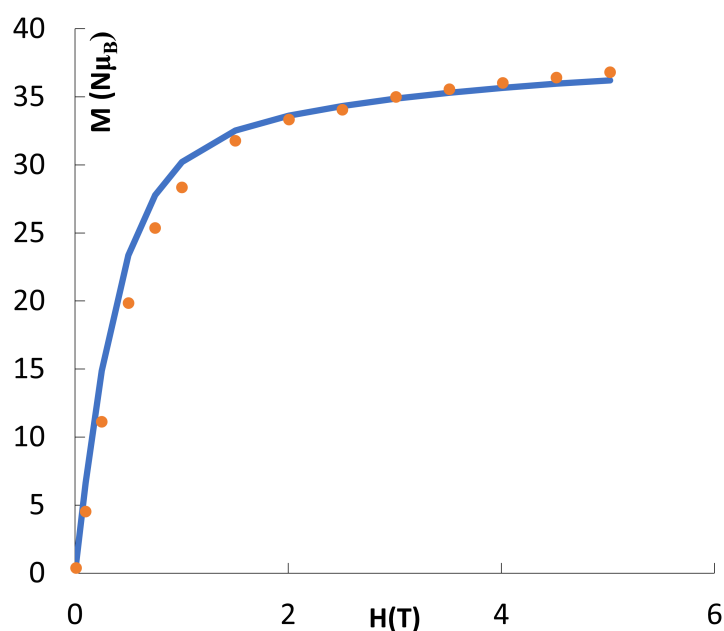
che non tiene conto di questo mescolamento. La nostra, si vuole ribadire, è una approssimazione, che purtuttavia mantiene una certa validità nel determinare l'accuratezza dell'ottimizzazione ottenuta.

Dal grafico si evidenzia come la sovrapposizione tra dato teorico e dato sperimentale sia minore per valori di campo magnetico intorno a 1T, mentre risulti buona per campi alti e campi bassi. Si riesce inoltre a intravedere, qualitativamente, come lo scarto tra le due curve per campi alti sia leggermente diminuito: si è recuperato, almeno parzialmente il contributo da parte degli stati a più alta energia.

Per ciascuno ione disprosio sono riportate, in **Tabella 4.4**, le tre componenti del tensore  $g$  di anisotropia per il KD di stato fondamentale: Le informazioni contenute all'interno di questa

Componente	Dy1	Dy2	Dy3	Dy4	Dy5	Dy6	Dy7
$g_x$	0.21410	0.0077942	0.0715408	19.196	0.0049118	0.65378	0.12067
$g_y$	1.3661	0.012833	0.11556	0.14620	0.0068466	3.2365	0.19443
$g_z$	16.704	19.638	17.911	0.06990	19.760	16.302	17.405

**Tabella 4.4:**  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ : componenti del  $g$ -tensor di GS



**Figura 4.16:**  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ : curva teorica di magnetizzazione molare ottenuta a partire dai dati di anisotropia magnetica *ab initio*. I punti rappresentano il dato sperimentale.

tabella sono sufficienti per poter avanzare supposizioni circa la natura dello stato fondamentale di ciascuno ione. Per  $\text{Dy}^{3+}$ ,  ${}^6H_{\pm 15/2}$ , il tensore di anisotropia ha solamente componente lungo  $z$  ed ha un modulo pari a 20. lo scostamento del valore di  $g_z$  calcolato rispetto al caso ideale ci da una stima orientativa sul tipo di GS che possiamo aspettarci. Scendendo nello specifico, per gli ioni 2,5 e 4 si può attendere un GS a prevalenza  $M_J = \pm \frac{15}{2}$ , mentre per gli altri è ragionevole supporre che si tratti di stati misti. La riprova di queste affermazioni è fornita dal software stesso, che calcola i contributi dei vari  $J$  al doppietto di stato fondamentale (**Tabella 4.5**): Si precisa, anzitutto, che i valori per Dy4 non sono stati riportati a causa di problemi riscontrati con la convergenza dell'ottimizzazione della funzione d'onda, sui quali stiamo tuttora lavorando. Dopodichè, questa tabella fornisce un quadro chiaro sullo stato fondamentale degli ioni da noi studiati. Si osserva in particolare un elevato *admixing* di stati per gli atomi 3 e 7 tra lo stato  $\pm 15/2$  e  $\pm 13/2$ . Questa informazione ne sottintende un'altra di natura strutturale: la sfera di coordinazione di questi ioni non è in grado di stabilizzare lo stato a più elevato  $M_J$ . Si suppone che ciò possa essere dovuto alla presenza del legante trietanolamina non deprotonato, il quale non possiede gruppi con una carica netta, tali da stabilizzare il disprosio.

Si riporta, in conclusione, la tabella riportante le energie per i primi otto KD di ciascuno ione Dy: da essa si ha conferma che la sovrapposizione di stati osservata sia causa di uno splitting

$M_J$	Dy1	Dy2	Dy3	Dy4	Dy5	Dy6	Dy7
$ \pm \frac{15}{2}\rangle$	60.7%	95.9%	50.5%	\	98.1%	61.9%	34.8%
$ \pm \frac{13}{2}\rangle$	1.2%	0%	31.1%	\	0%	1.3%	45%
$ \pm \frac{11}{2}\rangle$	24.9%	3.6%	16%	\	1.4%	20.6%	14.2%
$ \pm \frac{9}{2}\rangle$	0.1%	0.3%	0.5%	\	0.4%	0.9%	5.2%
$ \pm \frac{7}{2}\rangle$	7.7%	0.1%	1%	\	0.2%	9.8%	0.2%
$ \pm \frac{5}{2}\rangle$	1.1%	0.1%	0.8%	\	0%	1.5%	0.1%
$ \pm \frac{3}{2}\rangle$	2.3%	0%	0.1%	\	0%	2.7%	0.2%
$ \pm \frac{1}{2}\rangle$	2%	0%	0%	\	0%	1.4%	0.2%

**Tabella 4.5:**  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ : pesi percentuali delle funzioni d'onda a definito  $M_J$  sul totale della funzione d'onda di stato fondamentale con  $J = 15/2$ .

energetico non marcato tra il GS e il primo doppietto di Kramers eccitato, che consente il *tunneling* tra gli stati (Tabella 4.6).

KD	Dy1	Dy2	Dy3	Dy4	Dy5	Dy6	Dy7
1	0	0	0	0	0	0	0
2	45.094	136.22	52.788	49.465	163.65	43.899	76.674
3	131.80	215.73	104.88	130.46	261.96	121.39	106.94
4	208.52	313.03	164.02	154.52	330.99	193.58	127.35
5	297.73	424.99	239.72	236.43	436.43	265.70	141.46
6	398.99	530.90	343.80	331.12	540.28	361.08	215.85
7	551.29	591.41	429.78	443.92	588.29	479.19	231.75
8	643.01	661.50	536.08	484.34	633.00	605.98	565.50

**Tabella 4.6:**  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ : energie (in  $\text{cm}^{-1}$ ) dei primi otto KD.

Al netto dei dati ricavati tramite OpenMolcas, si riesce a giustificare pienamente l'accordo delle direzioni degli assi di anisotropia per Dy2 e Dy5 così come le profonde differenze tra il nostro modello e il calcolo *ab initio* circa Dy3 e Dy7. Non sono ancora del tutto chiari, invece, i motivi per cui Dy6 mostri scostamenti piccoli nonostante il maggiore tunneling energetico. Si rendono necessari ulteriori studi in merito al fine di chiarire questo aspetto.

#### 4.1.5 Suscettività magnetica

Al fine di poter calcolare una curva teorica di suscettività magnetica per  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$  è stata necessaria la combinazione dei dati ottenuti mediante il calcolo *ab initio* con quelli ricavati a partire dal

modello elettrostatico. Definita infatti la suscettività magnetica a partire dalla nostra funzione di magnetizzazione come

$$\chi = \frac{1}{3} \left( \frac{\partial M_x}{\partial B_x} + \frac{\partial M_y}{\partial B_y} + \frac{\partial M_y}{\partial B_x} \right) \quad (4.3)$$

tenendo conto della tensorialità della grandezza, il valore di  $\chi T$  che viene calcolato ricorrendo al modello da noi sviluppato necessita di essere corretto nella seguente forma:

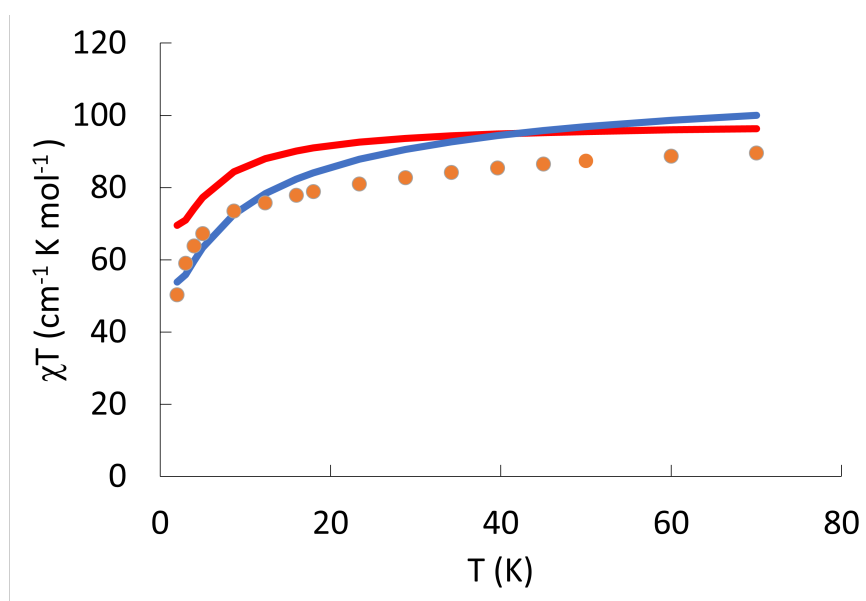
$$(\chi T)_{corr} = (\chi T)_0 + (\chi T)_{HT} - (\chi_0 T) \quad (4.4)$$

in cui  $(\chi T)_0$  è il valore calcolato dal nostro modello,  $(\chi T)_{HT}$  è la somma delle suscettività magnetiche *ab initio* per i sette ioni disprosio e  $(\chi_0 T)$  è il contributo di Curie alla suscettività magnetica da parte dei KD di stato fondamentale degli ioni disprosio e da parte degli ioni  $\text{Cu}^{2+}$ , pari a  $(\chi_0 T) = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3k_b} (6\mu_{Dy}^2 + 8 \cdot \frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1))$ . Le correzioni si rendono necessarie per due motivi:

- il primo, dovuto al contributo sempre maggiore delle suscettività di singolo ione all'aumentare della temperatura, a seguito del maggior disordine termico;
- il secondo, per evitare di includere due volte nel conteggio la suscettività di stato fondamentale.

Di seguito si riporta in grafico la curva calcolata solamente dal nostro modello, la curva corretta e la curva sperimentale (**Figura 4.17**).

Si nota bene come il nostro modello sovrastimi di qualche misura il valore reale, e che la correzione apportata migliori l'accordo solo nella prima parte della curva. Va altresì puntualizzato come in realtà il contributo  $(\chi T)_{HT}$  per Dy4 sia stato ottenuto da una media aritmetica su tutti i valori per i restanti ioni, a seguito di problemi riscontrati con la convergenza dell'ottimizzazione della funzione d'onda. Sono in programma ulteriori accertamenti in merito, in particolare rivolti a calcolare la suscettività ricorrendo all'equazione di Van Vleck.

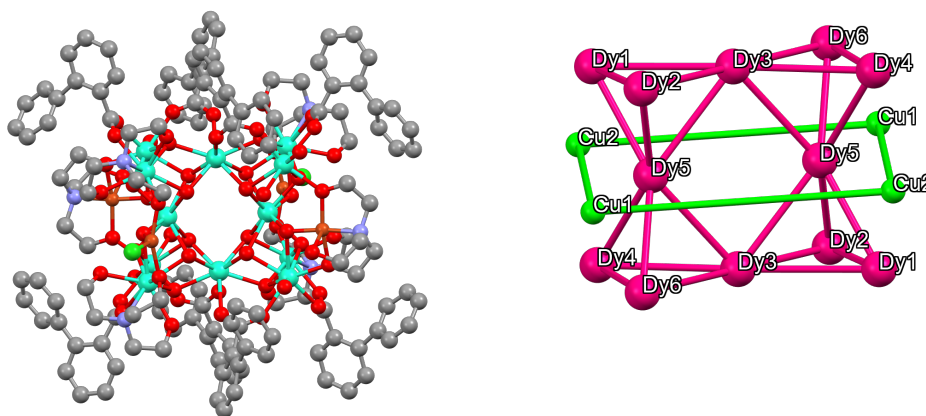


**Figura 4.17:** Plot di  $\chi T$  vs  $T$ . In rosso la curva di  $\chi_0$ , in blu la curva di  $(\chi T)_{\text{corr}}$  e in arancione i punti sperimentali

## 4.2 $\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$

La seconda molecola su cui si concentra la nostra ricerca è

$[\text{Cu}_4\text{Ln}_{12}(\text{OH})_{20}(\text{teaH})_2(\text{teaH}_2)_4(\text{O}_2\text{CPh}-(2)-\text{Ph})_8(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2](\text{Cl})_6 \cdot 2 \text{MeOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , sinteticamente nota come  $\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$ , la cui struttura è riportata in **Figura 4.18** (sinistra) e di cui si possono identificare facilmente le similarità strutturali rispetto alla molecola più piccola, in special modo relative al *core* metallico, del quale si riporta di seguito una immagine (**Figura 4.18**, destra). Si nota abbastanza bene, infatti, come il cluster di  $\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$  sia immaginabile come uno sdoppiamento di  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ , tenuto insieme mediante le connessioni da due vertici. In realtà, data l'elevata simmetria di questo sistema apre a diverse soluzioni in cui partizionare la molecola, adattando il modello da noi sviluppato in modo tale da sfruttare tali proprietà geometriche. L'elevata simmetria di questa più grande molecola, la quale risulta essere centrosimmetrica, è per noi un aiuto non da poco nell'analisi. A seguito della presenza di un punto di inversione è infatti possibile, ad esempio, dimezzare i calcoli richiesti per valutare la direzione dell'asse di anisotropia magnetica, così come quelli di tutte le proprietà ab initio: un vantaggio considerevole, soprattutto alla luce dell'elevato numero dei possibili stati d'insieme (pari a  $2^{16}$ ). Tuttavia, a questa simmetria si affianca una complessità sicuramente maggiore rispetto al caso della specie più piccola, che apre la strada verso schemi toroidici diversi da quelli precedentemente descritti in  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ .



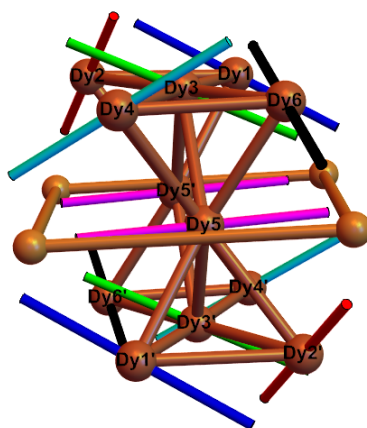
**Figura 4.18:** Sinistra: struttura completa di  $\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$ . Destra: *core* metallico di  $\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$ . (Ref. 50)



## 4.2.1 Assi di anisotropia

Atomo	$x$	$y$	$z$
Dy1	-0.12153	0.58876	0.79912
Dy2	-0.77817	-0.46330	0.42403
Dy3	0.18556	-0.66060	-0.72744
Dy4	0.90120	-0.28937	-0.32266
Dy5	0.47286	-0.84396	-0.25326
Dy6	-0.019126	-0.34869	0.93704

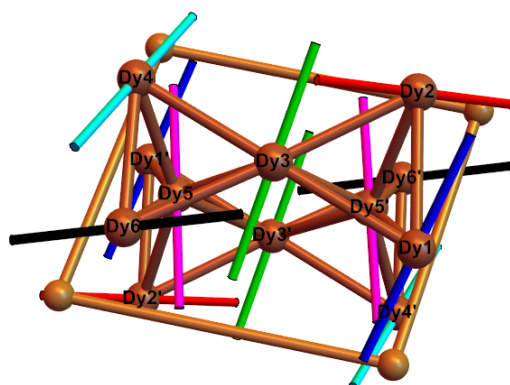
**Tabella 4.7:**  $\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$ : versori degli assi di anisotropia rispetto al sistema di riferimento della molecola.



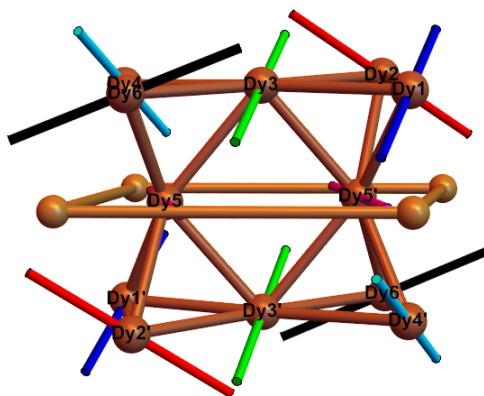
**Figura 4.19:**  $\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$ , visione frontale con gli assi di anisotropia. Si presti attenzione ai due anelli triangolari in primo piano.

Per la determinazione delle orientazioni degli assi di anisotropia, si procede in maniera del tutto identica al caso precedente. I valori dei versori per ciascun asse sono stati riportati nella **Tabella 4.7** e resi graficamente mediante il software Mathematica. Osservando la molecola dalla giusta prospettiva è stato possibile individuare determinati schemi d'ordine laddove apparentemente regna il caos.

La prospettiva frontale della molecola (**Figura 4.19**), osservata avendo davanti uno dei due ioni Dy5, restituisce una disposizione degli assi circostanti per certi versi simile al caso di  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ .



**Figura 4.20:**  $\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$ , visione dall'alto con gli assi di anisotropia. Si presti attenzione ai due anelli triangolari in primo piano.



**Figura 4.21:**  $\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$ , visione laterale con gli assi di anisotropia. Si presti attenzione all'anello prodotto dagli assi rossi (Dy6) e rossi (Dy2).

Si scorge, nuovamente, la possibilità di un avvolgimento a 8 passante proprio per Dy5, ma si nota al contempo come gli ioni Dy2 e Dy6 presentino una forte componente radiale perpendicolare al piano del triangolo Dy<sub>3</sub> di cui fanno parte, ragionevolmente determinando, lungo questa direzione, un momento toroidale più debole rispetto a quanto visto per la specie precedente.

Spostando la visuale in alto (**Figura 4.20**), inquadrando così l'intorno dello ione Dy<sub>3</sub>, in mezzo all'apparente confusione si può individuare un certo grado di avvolgimento anulare per gli assi degli atomi Dy<sub>1</sub>, Dy<sub>2</sub>, Dy<sub>4</sub> e Dy<sub>6</sub> mediato dallo ione Dy<sub>3</sub> al centro. Sebbene gli assi di anisotropia non siano perfettamente giacenti al piano ospitante i due triangoli Dy<sub>3</sub> connessi dallo ione 3, il loro allineamento risulta prossimo a quello della tangente alla circonferenza circoscritta a uno dei due triangoli.

Infine, la prospettiva laterale sulla molecola (**Figura 4.21**) dà accesso ad un ulteriore allineamento da noi in precedenza non notato, relativo alla coppia Dy<sub>6</sub> e Dy<sub>2</sub> e ai loro equivalenti per inversione. È possibile constatare, infatti, come gli assi di anisotropia di questi atomi si avvolgono in maniera quasi parallela alla direzione di una delle diagonali del rettangolo formato dagli ioni rame. La più alta simmetria del cluster di dimensioni maggiori determina, quindi, l'insorgere di schemi di allineamento secondo più possibili direzioni, rendendolo più *toroidalmente isotropo*. La possibilità di un momento toroidale con multiple direzioni di allineamento rappresenterebbe una scoperta non di poco conto, specie se in relazione alla grande complessità strutturale del sistema, all'elevato disordine magnetico e soprattutto di fronte ad un panorama di strutture esplorate che ancora non mostrerebbero tali caratteristiche.

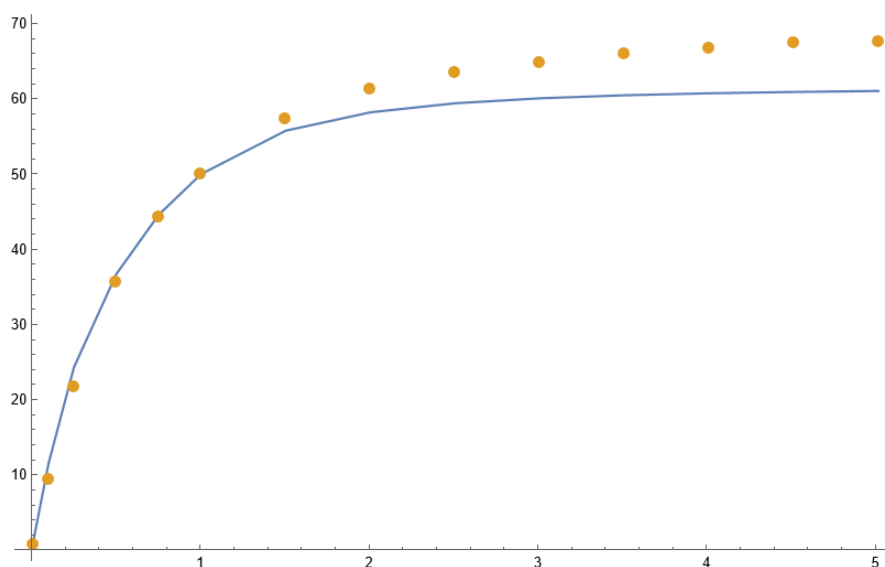
## 4.2.2 Magnetizzazione

Per il calcolo della magnetizzazione sono stati impiegati i medesimi Hamiltoniani e la medesima funzione di magnetizzazione direzionale definiti per il cluster Cu<sub>2</sub>Dy<sub>7</sub>, tenendo in conto il più elevato numero di ioni metallici e dunque di stati molecolari possibili. Le costanti ottimali di scambio per questo sistema sono state individuate in modo manuale, testando di volta in volta un certo set di valori definito sulla base di ragionamenti di natura chimica e procedere a testare manualmente un certo set. I valori delle costanti  $J$  da noi trovati, presenti negli Hamiltoniani 3.8, 3.9 e 3.11 e che meglio descrivono la curva sono:  $J^{Dy-Dy} = -0.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J^{Dy-Cu} = 0.9 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J^{Cu-Cu} = 0.0 \text{ cm}^{-1}$ . Di seguito si riportano alcune delle curve a titolo di esempio **Figure 4.22, 4.23, 4.24**.

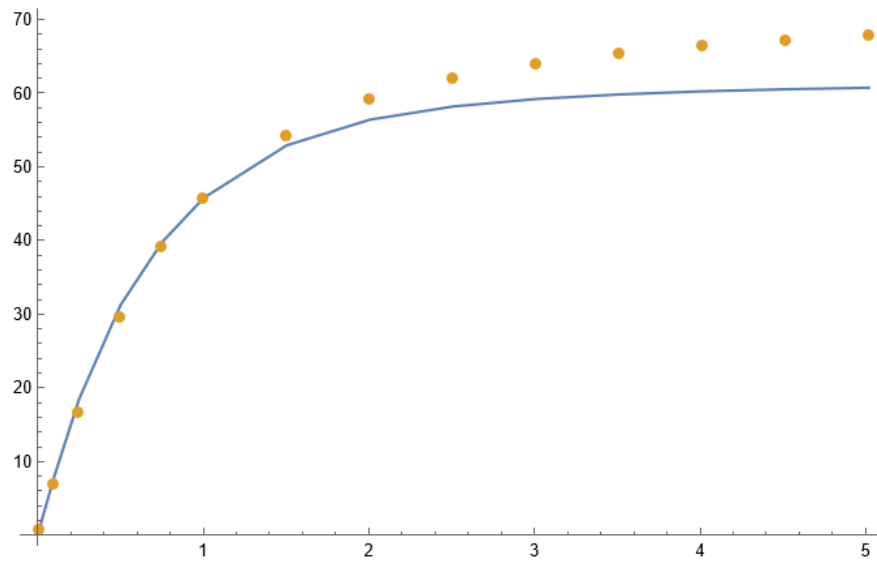
Le costanti per l'accoppiamento Dy-Dy e Dy-Cu hanno un valore sensibilmente maggiore rispetto a quanto visto nel caso precedente, probabile conseguenza della maggiore nuclearità della specie. Nello specifico, la prima costante rimane minore di zero, suggerendo come ancora una volta il sistema tenda verso uno stato antiferromagnetico, mentre la seconda costante di interazione, relativa alle coppie Dy-Cu, è positiva: l'interazione tra questi centri sarebbe dunque di tipo

ferromagnetico. Il segno delle costanti di scambio, congiuntamente all'orientazione degli assi di anisotropia, è un dato critico per poter supporre la presenza o meno di uno stato toroidale<sup>41</sup>: trattandosi di un sistema dalla connettività non semplice, sarà interessante vedere come il nostro modello riesca, sulla base dei dati raccolti, a giustificare la toroidicità rilevata per alcuni stati.

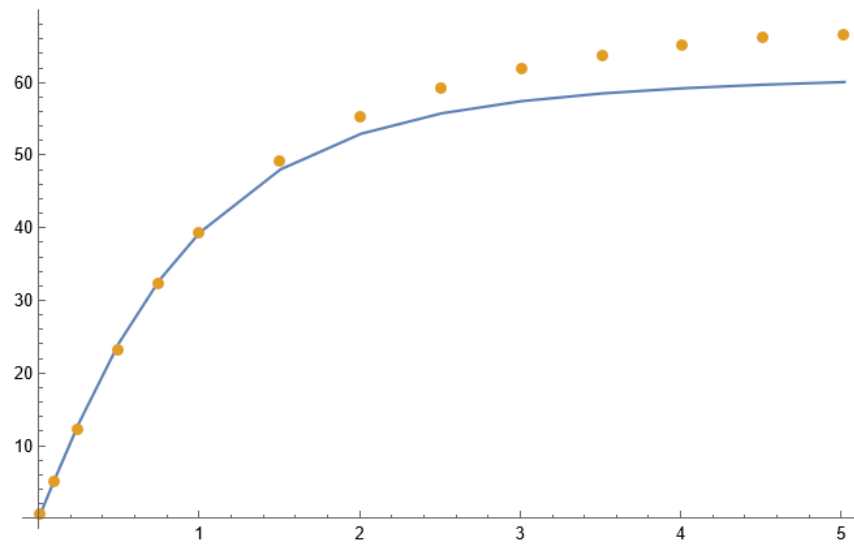
Si nota dalle immagini come il nostro modello, al contrario precedente, riesca bene a descrivere la curva di magnetizzazione solo a bassi campi, mentre per campi superiori a 1T l'accordo con il dato sperimentale viene meno. La sottostima del valore di magnetizzazione per campi elevati può essere correlata alla mancata inclusione, nel nostro modello, degli stati eccitati di singolo ione, che hanno un peso maggiore per valori di campo e di temperatura elevati. Allo stesso tempo, il fatto che la curva sperimentale e teorica siano sovrapponibili intorno a 0T ci permette di non applicare modifiche al nostro modello per i calcoli successivi di suscettività magnetica.



**Figura 4.22:** Curva teorica di magnetizzazione molare isotropicamente mediata per simulare l'esperimento su polveri, in unità di  $\mu_B$ , in funzione del campo magnetico esterno.  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ , 3K. I punti rappresentano il dato sperimentale.



**Figura 4.23:** Curva teorica di magnetizzazione molare isotropicamente mediata per simulare l'esperimento su polveri, in unità di  $\mu_B$ , in funzione del campo magnetico esterno.  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ , 4K. I punti rappresentano il dato sperimentale.



**Figura 4.24:** Curva teorica di magnetizzazione molare isotropicamente mediata per simulare l'esperimento su polveri, in unità di  $\mu_B$ , in funzione del campo magnetico esterno.  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ , 5K. I punti rappresentano il dato sperimentale.

### 4.2.3 Spettro energetico

Stato	Energia ( $cm^{-1}$ )	$ \vec{\mu} $ ( $\mu_B$ )	$ \vec{\tau} $ ( $\mu_B \cdot a_0$ )	Ising multiplet
1	0	0	417.214	$\{-1, 1, -1, -1, 1, 1, 1, -1, 1, 1, -1, -1\}$
2	0	0	417.214	$\{1, -1, 1, 1, -1, -1, -1, 1, -1, -1, 1, 1\}$
3	0.363612	20	218.232	$\{-1, 1, -1, -1, 1, 1, 1, -1, 1, -1, -1, -1\}$
4	0.363612	20	218.232	$\{1, -1, 1, 1, -1, -1, -1, 1, -1, 1, 1, 1\}$
5	0.363613	20	765.999	$\{-1, 1, -1, 1, 1, 1, 1, -1, 1, 1, -1, -1\}$
6	0.363613	20	765.999	$\{1, -1, 1, -1, -1, -1, -1, 1, -1, -1, 1, 1\}$
7	0.374639	48.5845	1399.72	$\{-1, -1, 1, -1, -1, -1, -1, -1, 1, -1, -1, -1\}$
8	0.374639	48.5845	1399.72	$\{1, 1, -1, 1, 1, 1, 1, 1, -1, 1, 1, 1\}$
9	0.45709	27.6781	423.806	$\{-1, 1, -1, -1, -1, 1, -1, -1, 1, -1, -1, -1\}$
10	0.45709	27.6781	423.806	$\{1, -1, 1, 1, 1, -1, 1, 1, -1, 1, 1, 1\}$
11	0.457092	27.6781	587.801	$\{-1, -1, 1, -1, -1, -1, -1, 1, -1, -1, -1, 1\}$
12	0.457092	27.6781	587.801	$\{1, 1, -1, 1, 1, 1, 1, -1, 1, 1, 1, -1\}$
13	0.666829	13.9503	664.229	$\{-1, 1, -1, -1, -1, 1, -1, -1, 1, 1, -1, -1\}$
14	0.666829	13.9503	664.229	$\{1, -1, 1, 1, 1, -1, 1, 1, -1, -1, 1, 1\}$
15	0.66683	13.9503	297.25	$\{-1, -1, 1, 1, -1, -1, -1, 1, -1, -1, -1, 1\}$
16	0.66683	13.9503	297.25	$\{1, 1, -1, -1, 1, 1, 1, -1, 1, 1, 1, -1\}$
17	0.772161	54.7873	1721.88	$\{-1, -1, 1, 1, -1, -1, -1, -1, 1, -1, -1, -1\}$
18	0.772161	54.7873	1721.88	$\{1, 1, -1, -1, 1, 1, 1, 1, -1, 1, 1, 1\}$
19	0.772162	54.7873	1856.22	$\{-1, -1, 1, -1, -1, -1, -1, -1, 1, 1, -1, -1\}$
20	0.772162	54.7873	1856.22	$\{1, 1, -1, 1, 1, 1, 1, 1, -1, -1, 1, 1\}$

**Tabella 4.8:** I primi venti stati collettivi della molecola di  $Cu_4Dy_{12}$ . Sono state specificate l'energia, il modulo del momento magnetico e di quello toroidale e la relativa configurazione di Ising.

In **Tabella 4.8** sono inserite le proprietà salienti dei primi venti stati da noi calcolati mediante il nostro modello. La prima particolarità che salta all'occhio è che gli stati alternano una degenerazione di ordine due ad una degenerazione di ordine quattro, che si riflette sull'intera struttura dei dati. Questo è chiaramente dovuto all'elevata simmetria della molecola: il centro di inversione introduce una ulteriore fonte di degenerazione, di natura spaziale, a quella già presente in un sistema di ioni disprosio, di natura temporale. Ciò è particolarmente evidente guardando le configurazioni Ising: per un dato quartetto, le due coppie di vettori tra loro opposti sono tra loro in relazione di scambio rispetto al centro di inversione. L'aspetto più intrigante riguarda il modulo di  $\tau$ , che non segue il medesimo ordine di degenerazione, ma solamente quello dovuto alla sola esistenza dei KD, sempre alla luce delle peculiari proprietà di simmetria di questo vettore.

Si riporta inoltre, nella **Tabella 4.9**, un insieme di diversi stati che evidenziano la già citata dispersione multidirezionale del momento toroidale. Riportando solamente alcuni degli stati in

cui si può trovare la molecola, si può vedere come la direzione principale del momento toroidale possa non solo fluttuare lungo le tre direzioni cartesiane, ma può anche raggiungere valori decisamente elevati. Si tratta di un risultato sicuramente promettente, che spinge a intensificare gli sforzi verso una piena comprensione di questo complesso metallico.

Energia ( $cm^{-1}$ )	$\tau_x$	$\tau_y$	$\tau_z$	Ising multiplet
0.374639	-962.033	999.072	-188.551	$\{-1, -1, 1, -1, -1, -1, -1, -1, 1, -1, -1, -1\}$
0.772162	-1199.15	1287.04	-592.567	$\{-1, -1, 1, -1, -1, -1, -1, -1, 1, 1, -1, -1\}$
3.16235	-61.0442	436.73	-790.981	$\{1, -1, -1, -1, -1, 1, -1, -1, 1, 1, -1, -1\}$
3.20921	41.3888	-459.382	1063.92	$\{-1, 1, 1, -1, -1, -1, -1, 1, -1, -1, 1, 1\}$
3.34486	-495.093	754.283	-915.653	$\{-1, -1, -1, 1, 1, 1, 1, -1, 1, 1, -1, -1\}$
4.73356	0.208003	19.892	-503.091	$\{-1, -1, 1, 1, 1, -1, 1, -1, -1, -1, -1, 1\}$
9.07817	1631.97	-1197.72	-324.603	$\{1, 1, -1, 1, -1, 1, 1, -1, -1, -1, -1, 1\}$

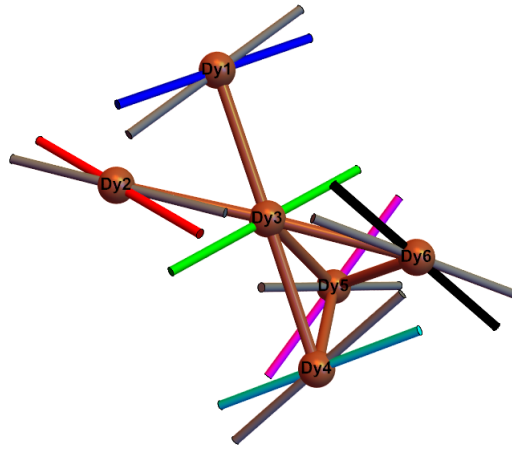
**Tabella 4.9:** Alcuni stati molecolari selezionati di  $Cu_4Dy_{12}$ .

#### 4.2.4 Calcoli *ab initio*

Ripercorrendo passo dopo passo l'iter procedurale definito per  $Cu_2Dy_7$ , anche per questo sistema sono stati ottenuti diversi risultati *ab initio*, a cominciare dalle orientazioni degli assi locali di anisotropia, riportate in **Tabella 4.10** ed in **Figura 4.25**. In particolare, dall'immagine qui riportata (in cui non sono presenti i corrispettivi centrosimmetrici di ciascun atomo) si evince come l'accordo tra il nostro modello e la descrizione quantistica più accurata sia in generale buono, eccezion fatta per lo ione Dy5, per il quale lo scostamento tra i due metodi è pronunciato. Per Dy3 non è riportato alcun dato per via di problemi intercorsi con l'ottimizzazione della funzione d'onda RASSCF.

Atomo	$x$	$y$	$z$
Dy1	-0.19855	0.76759	0.60941
Dy2	-0.72889	-0.19436	0.65646
Dy3	\	\	\
Dy4	-0.79314	0.57921	0.18828
Dy5	-0.23720	-0.32720	-0.91470
Dy6	-0.17387	-0.068602	0.98238

**Tabella 4.10:**  $Cu_4Dy_{12}$ : vettori degli assi di anisotropia *ab initio* rispetto al sistema di riferimento della molecola.



**Figura 4.25:** Assi di anisotropia "elettrostatici" (assi colorati) e *ab initio* (in grigio).

Riportando i valori delle tre componenti del tensore  $g$  per ciascuno ione, si delinea una panoramica sull'energetica di singolo ione: dai valori in **Tabella 4.11** si può intuire, ragionevolmente, che lo stato fondamentale di Dy1, Dy2, Dy4 e Dy6 sia dominato dal termine  $|M_J| = 15/2$ , per il quale è noto che  $g_z = 20$ . Ciò vuol dire che per questi ioni la descrizione attraverso il metodo elettrostatico non perde di accuratezza, ma anzi può essere sfruttata proprio in virtù della sua semplicità per prevedere il comportamento di questo sistema molecolare.

Componente	Dy1	Dy2	Dy3	Dy4	Dy5	Dy6
$g_x$	0.053615	0.12980	\	0.040357	0.72510	0.017663
$g_y$	0.10693	0.27275	\	0.067203	2.3027	0.029970
$g_z$	19.352	19.045	\	19.671	17.713	19.653

**Tabella 4.11:**  $\text{Cu}_4\text{Dy}_{14}$ : componenti del  $g$ -tensor di GS.

La conferma alle nostre supposizioni è data in **Tabella 4.12**: per Dy1, Dy2, Dy4 e Dy6 la funzione d'onda di stato fondamentale ha una componente con  $M_J = \pm 15/2$  decisamente prevalente. A completamento di di questa parte di analisi si riportano, in **Tabella 4.13**, le energie dei primi otto doppietti di Kramers, da cui si evince la ridotta probabilità di *tunneling* degli stati fondamentali.



$M_J$	Dy1	Dy2	Dy3	Dy4	Dy5	Dy6
$ \pm \frac{15}{2}\rangle$	91.2%	86.8%	\	97.1%	\	96.9%
$ \pm \frac{13}{2}\rangle$	0.1%	0.9%	\	0%	\	0.1%
$ \pm \frac{11}{2}\rangle$	7.9%	10.3%	\	2.2%	\	1.8%
$ \pm \frac{9}{2}\rangle$	0.1%	0.6%	\	0.2%	\	0.0.6%
$ \pm \frac{7}{2}\rangle$	0.3%	0.2%	\	0.1%	\	0.2%
$ \pm \frac{5}{2}\rangle$	0.1%	1%	\	0.3%	\	0.2%
$ \pm \frac{3}{2}\rangle$	0.1%	0.2%	\	0.1%	\	0%
$ \pm \frac{1}{2}\rangle$	0.1%	0.2%	\	0%	\	0%

**Tabella 4.12:**  $\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$ : pesi percentuali delle funzioni d'onda a definito  $M_J$  sul totale della funzione d'onda di stato fondamentale con  $J = 15/2$ . Non disponibili i dati per Dy3 e Dy5.

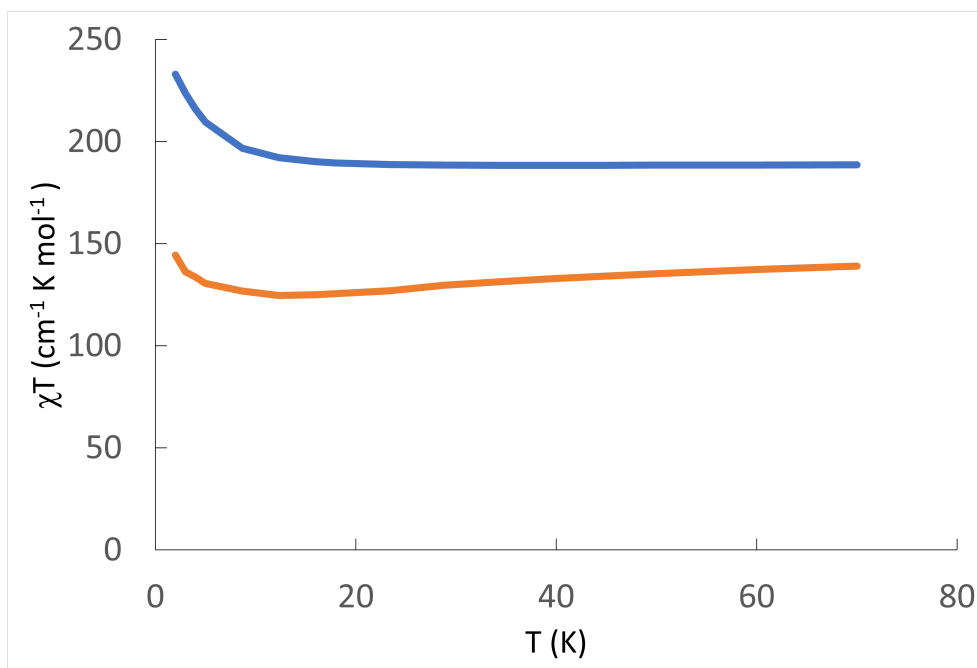
KD	Dy1	Dy2	Dy3	Dy4	Dy5	Dy6
1	0	0	\	0	0	0
2	118.267	82.223	\	119.80	32.057	113.36
3	223.79	149.30	\	226.62	83.739	222.58
4	271.83	214.44	\	297.02	123.05	284.08
5	329.35	241.13	\	364.57	155.31	327.01
6	386.76	301.11	\	444.32	197.92	369.78
7	402.05	402.45	\	513.56	263.34	493.26
8	595.81	473.12	\	726.48	465.21	559.05

**Tabella 4.13:**  $\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$ : energie (in  $\text{cm}^{-1}$ ) dei primi otto KD. Non disponibili i dati per Dy3.

## 4.2.5 Suscettività magnetica

L'ultimo punto della nostra analisi riguarda il calcolo della curva di suscettività magnetica molare teorica e il suo confronto con il dato sperimentale. Le formule usate, le stesse viste per  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ , richiedono tuttavia la conoscenza dei dati *ab initio* di suscettività magnetica per i dodici ioni presenti. Come già ribadito a più riprese, per gli ioni Dy3 e Dy5 e i loro corrispettivi centrosimmetrici tali dati non sono ancora presenti, ma attualmente ancora in fase di calcolo. Si decide pertanto di riportare la sola curva teorica rispetto a quella sperimentale in **Figura 4.26**.

Si nota immediatamente come le curve di suscettività abbiano un andamento inconsueto, contrario a quello osservato, ad esempio, nel caso di  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$ , in cui il prodotto  $\chi T$  diminuisce all'aumentare della temperatura. Il nostro modello, per quanto approssimato, riesce bene a cogliere le proprietà del sistema, producendo una curva parallela a quella sperimentale, sebbene *shifta-*



**Figura 4.26:**  $\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$ : plot di  $\chi T$  vs  $T$ . In blu la curva teorica, in arancione la curva sperimentale.

ta verso valori più alti. Resta da chiarire quale sia l'entità dei fattori correttivi da apportare alla curva modello e valutare nuovamente l'accordo col dato sperimentale. Soprattutto, resta ancora l'incognita circa il motivo di tale andamento, e quindi sull'energetica degli stati magnetici della molecola: studi futuri da parte nostra proveranno a spiegare questo fenomeno, soprattutto in relazione alle curiose proprietà toroidali che, da questo lavoro, sono emerse.

# 5

## Conclusioni

Nel presente lavoro sono stati studiati, da un punto di vista teorico-computazionale, i due composti ibridi  $3d - 4f$   $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$  e  $\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$ , precedentemente sintetizzati e caratterizzati da parte del gruppo del professor Keith Murray, al fine di individuare innovative correlazioni magneto- o toroido-strutturali. I motivi dietro questa scelta sono da ricercare nella somiglianza con la specie ibrida  $\text{CrDy}_6$ , di cui il nostro gruppo si è in precedenza occupato: entrambe presentano coppie di unità triangolari  $\text{Dy}_3$ , notoriamente associate ad un momento toroidale non nullo, accoppiate da uno ione centrale. Tuttavia, le differenze legate alla conformazione dei due anelli (eclissata in  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7/\text{Cu}_4\text{Dy}_{12}$  e sfalsata in  $\text{CrDy}_6$ ) ed allo ione accoppiante al centro ci spingono a pensare ad una differente *texture* magnetica, che in questa sede si è cercato di decifrare.

L'approccio impiegato si basa sull'uso di concerto di due metodi tra loro differenti:

- il primo, basato su una descrizione puramente elettrostatica delle proprietà di anisotropia magnetica della funzione d'onda polielettronica di ciascuno ione lantanidico, interfacciato con un opportuno Hamiltoniano di interazione, modellato secondo intuito chimico sulla base della connettività dei sistemi;
- il secondo, più tradizionale e basato sulla risoluzione diretta dell'equazione di Schrödinger utilizzando tecniche di campo autoconsistente.

Il modello elettrostatico è stato impiegato, in prima istanza, per ricavare una distribuzione approssimata degli assi di anisotropia all'interno di ciascuna molecola. Si è osservato come, le orientazioni ottenute, possano produrre trame di spin atte a ospitare momenti toroidali anche intensi, e soprattutto non più diretti lungo l'asse passante per due anelli Dy<sub>3</sub> perpendicolari. Ciò è portato alle estreme conseguenze nel caso del complesso Cu<sub>4</sub>Dy<sub>12</sub>, per il quale è possibile individuare diverse simmetrie di spin tali da dover produrre, almeno a questo stadio di approssimazione, un momento toroidale che potremmo definire impropriamente come *isotropo*, diretto lungo uno spettro di direzioni nello spazio. Si tratterebbe, in tal caso, di una scoperta interessante e affascinante, visto l'apparente disordine magnetico della molecola e vista la natura intrinsecamente anisotropa del momento toroidale.

L'Hamiltoniano di interazione da noi definito, seppur approssimativamente, è stato impiegato per la simulazione delle curve di magnetizzazione sperimentale, sulle quali è stato eseguito un fitting al fine di individuare i valori delle tre costanti di scambio che descrivono le possibili interazioni tra ioni disprosio e ioni rame all'interno di questi composti. Ripetendo più volte la misura e tarando di volta in volta i parametri sono stati ricavati dei valori ottimizzati delle costanti di accoppiamento  $J^{Dy-Dy}$ ,  $J^{Dy-Cu}$  e  $J^{Cu-Cu}$ . Per entrambi si ricava una costante di scambio antiferromagnetica tra due ioni disprosio, la quale sappiamo essere un ingrediente necessario per un momento toroidale non nullo su un anello Dy<sub>3</sub>. Gli accordi, qualitativi, ottenuti tra la curva simulata e quella sperimentale sono buoni, malgrado ad alti campi si perda il contributo degli stati eccitati. Si tratta, ovviamente, di stime sommarie delle costanti di scambio, per le quali attendiamo i risultati da parte di un gruppo di collaboratori impegnato in calcoli bsDFT (*broken symmetry Density Functional Theory*)

Lo spettro energetico della molecola che a questo stadio è emerso mostra per entrambe le molecole presenza di stati facilmente popolabili termicamente, le cui energie lasciano supporre il ruolo predominante svolto dall'interazione di scambio rispetto a quella dipolare, e che presentano momenti toroidali anche molto intensi all'interno dei due sistemi, anche in presenza di momenti magnetici non nulli.

I successivi calcoli *ab initio* hanno fornito una grande mole di dati che hanno permesso di valutare l'accuratezza del modello e di spiegarne i limiti. Il confronto con gli assi di anisotropia in questo modo ottenuti restituisce un quadro di insieme diverso per ogni molecola, in particolare l'accordo medio sembra essere migliore per la molecola più grande. In entrambi i complessi, tuttavia, sono presenti ioni per cui il modello *elettrostatico* sembra predire con una buona precisione l'orientazione. Il calcolo *ab initio* mette in mostra come in ciascuna molecola siano presenti atomi

il cui stato fondamentale non coincide con quello a  $|M_J| = 15/2$ , ma sia dato, in realtà, da una sovrapposizione di stati. Il modello elettrostatico, basandosi esclusivamente su una descrizione in funzione del solo doppietto  $M_J = \pm 15/2$  quale unico stato fondamentale, trova qui la sua fallacia e gli scostamenti osservati, ma al tempo stesso si conferma essere un valido strumento capace di carpire in modo pregnante le caratteristiche magnetiche di un sistema lantanidico come lo ione Dy (III). Per  $\text{Cu}_2\text{Dy}_7$  è stato inoltre possibile valutare l'accordo tra la curva di magnetizzazione ottenuta su base elettrostatica e quella ottenuta a partire dai parametri *ab initio*, che è apparso mediamente buono, confermando la validità del nostro modello, nonostante le approssimazioni a monte.

Per entrambi i sistemi sono state simulate, infine, le curve di suscettività magnetica in funzione della temperatura, sebbene sono nel caso del cluster più grande sia stato possibile apportare le correzioni di natura teorica al grafico. L'informazione essenziale che si ricava riguarda gli andamenti delle curve, che seguono il profilo tracciato dal grafico sperimentale in modo parallelo, che ancora una volta conferma la correttezza delle nostre ipotesi. Si tratta, tuttavia, di dati ancora in corso di acquisizione, in particolar modo facendo ricorso alla più complessa teoria del paramagnetismo di Van Vleck.

In conclusione, il lavoro qui presentato costituisce solamente l'inizio dell'indagine relativa a queste due molecole e, più in generale relativa alle famiglie  $\text{Cu}_2\text{Ln}_7/\text{Cu}_4\text{Ln}_{12}$ : non ancora sufficiente è la conoscenza relativa alle proprietà quantistiche degli stati, in primis quelle toroidali, che devono essere approfondite per avere un quadro quanto più chiaro possibile in merito. Ma soprattutto, tale lavoro rappresenta il punto di partenza verso un'analisi più estesa capace di individuare le appropriate simmetrie di spin capaci di generare una qualche *toroidizzazione* nelle molecole e di stabilire una procedura sperimentale atta a controllare la dinamica quantistica degli stati coinvolti da tale toroidizzazione.



# Bibliografia

- [1] M. Licitra, *Tesi triennale*, Università di Pisa, 2021.
- [2] J. E. Geusic, H. M. Marcos, and L. G. Van Uitert, *Applied Physics Letters*, 1964, **4**(10), 182–184.
- [3] S. I. Weissman, *The Journal of Chemical Physics*, 2004, **10**(4), 214–217.
- [4] J.-C. G. Bünzli, *Chemical Reviews*, 2010, **110**(5), 2729–2755.
- [5] S. Aime, M. Botta, M. Fasano, and E. Terreno, *Chemical Society Reviews*, 1998, **27**, 19–29.
- [6] M. Bottrill, L. Kwok, and N. J. Long, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 557–571.
- [7] G. Otting, *Annual Review of Biophysics*, 2010, **39**(1), 387–405.
- [8] J. D. Rinehart and J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 2078–2085.
- [9] D. Gatteschi, R. Sessoli, and J. Villain, in *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, 2006; chapter 1, pp. 1–13.
- [10] M. Saint Paul and C. Veyret, *Physics Letters A*, 1973, **45**(5), 362–364.
- [11] G. Jeschke, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 2013, **72**, 42–60.
- [12] M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi, and M. Kinoshita, *Chemical Physics Letters*, 1991, **186**(4), 401–404.
- [13] M. Takahashi, P. Turek, Y. Nakazawa, M. Tamura, K. Nozawa, D. Shiomi, M. Ishikawa, and M. Kinoshita, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**, 746–748.
- [14] J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. McLean, A. J. Epstein, and J. S. Miller, *Science*, 1991, **252**(5011), 1415–1417.
- [15] J. S. Miller and A. J. Epstein, *Chem. Commun.*, 1998, pp. 1319–1325.
- [16] D. Gatteschi and C. Benelli, in *Introduction to Molecular Magnetism*, John Wiley & Sons, Ltd, 2015; pp. 1–23.
- [17] T. Lis, *Acta Crystallographica Section B*, 1980, **36**(9), 2042–2046.

- [18] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, and M. Guillot, *Journal of the American Chemical Society*, 1991, **113**(15), 5873–5874.
- [19] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, and M. A. Novak, *Nature*, 1993, **365**, 141–143.
- [20] Y.-J. Ma, J.-X. Hu, S.-D. Han, J. Pan, J.-H. Li, and G.-M. Wang, *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142**(5), 2682–2689.
- [21] M. N. Leuenberger and D. Loss, *Nature*, 2001, **410**, 789–793.
- [22] F. Troiani, A. Ghirri, M. Affronte, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, S. Piligkos, G. Timco, and R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 207208.
- [23] C. Godfrin, A. Ferhat, R. Ballou, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, and F. Balestro, *Phys. Rev. Lett.*, 2017, **119**, 187702.
- [24] S. Sanvito, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3336–3355.
- [25] D. Plokhov, A. Pyatakov, A. Popov, and A. K. Zvezdin, in *Single Molecule Toroids: Synthetic Strategies, Theory and Applications*, ed. K. Murray, Springer International Publishing, 2022; chapter 5, pp. 133–187.
- [26] S. Thiele, F. Balestro, R. Ballou, S. Klyatskaya, M. Ruben, and W. Wernsdorfer, *Science*, 2014, **344**(6188), 1135–1138.
- [27] K. S. Murray, K. R. Vignesh, K. Hymas, and A. Soncini, in *Single Molecule Toroids: Synthetic Strategies, Theory and Applications*, ed. K. Murray, Springer International Publishing, 2022; chapter 1, pp. 1–13.
- [28] I. B. Zel'Dovich, *Sov. Phys. JETP*, 1958, **6**(6), 1184–1186.
- [29] J. Tang, I. Hewitt, N. T. Madhu, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, C. Benelli, R. Sessoli, and A. K. Powell, *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, **45**(11), 1729–1733.
- [30] L. F. Chibotaru, L. Ungur, and A. Soncini, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, **47**(22), 4126–4129.
- [31] L. Ungur, W. Van den Heuvel, and L. F. Chibotaru, *New J. Chem.*, 2009, **33**, 1224–1230.
- [32] Y.-X. Wang, W. Shi, H. Li, Y. Song, L. Fang, Y. Lan, A. K. Powell, W. Wernsdorfer, L. Ungur, L. F. Chibotaru, M. Shen, and P. Cheng, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 3366–3370.
- [33] Q. Zhang, M. L. Baker, S. Li, M. P. Sarachik, J. J. Baldoví, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, D. I. Alexandropoulos, and T. C. Stamatatos, *Nanoscale*, 2019, **11**, 15131–15138.



- [34] L. Ungur, S. K. Langley, T. N. Hooper, B. Moubaraki, E. K. Brechin, K. S. Murray, and L. F. Chibotaru, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(45), 18554–18557.
- [35] S. K. Langley, B. Moubaraki, C. M. Forsyth, I. A. Gass, and K. S. Murray, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 1705–1708.
- [36] S. K. Langley, K. R. Vignesh, B. Moubaraki, G. Rajaraman, and K. S. Murray, *Chemistry – A European Journal*, 2019, **25**(16), 4156–4165.
- [37] I. J. Hewitt, J. Tang, N. Madhu, C. Anson, Y. Lan, J. Luzon, M. Etienne, R. Sessoli, and A. Powell, *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**(36), 6352–6356.
- [38] W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, D. N. Hendrickson, and G. Christou, *Nature*, 2002, **416**, 406–409.
- [39] S. Hill, R. S. Edwards, N. Aliaga-Alcalde, and G. Christou, *Science*, 2003, **302**(5647), 1015–1018.
- [40] K. R. Vignesh, A. Soncini, S. K. Langley, W. Wernsdorfer, K. S. Murray, and G. Rajaraman, *Nature Communications*, 2017, **8**, 1023.
- [41] K. Hymas and A. Soncini, in *Single Molecule Toroids: Synthetic Strategies, Theory and Applications*, ed. K. Murray, Springer International Publishing, Cham, 2022; pp. 189–232.
- [42] A. Soncini and L. F. Chibotaru, *Phys. Rev. B*, 2008, **77**, 220406.
- [43] K. Hymas and A. Soncini, *Magnetochemistry*, 2022, **8**(5).
- [44] A. Soncini and L. F. Chibotaru, *Phys. Rev. B*, 2010, **81**, 132403.
- [45] D. Frustaglia, M. Hentschel, and K. Richter, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**, 256602.
- [46] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 057205.
- [47] L. Landau and E. Lifshitz in *Electrodynamics of Continuous Media (Second Edition)*, Vol. 8 of *Course of Theoretical Physics*; Pergamon, second ed., 1984; pp. 105–129.
- [48] I. Dzyaloshinskii, *Sov. Phys. JETP*, 1960, **37**(3), 628.
- [49] N. A. Spaldin, M. Fiebig, and M. Mostovoy, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, **20**(43), 434203.
- [50] S. K. Langley, B. Moubaraki, C. Tomasi, M. Evangelisti, E. K. Brechin, and K. S. Murray, *Inorganic Chemistry*, 2014, **53**(24), 13154–13161.

- [51] K. R. Vignesh, S. K. Langley, A. Swain, B. Moubaraki, M. Damjanović, W. Wernsdorfer, G. Rajaraman, and K. S. Murray, *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57**(3), 779–784.
- [52] L. Sorace and D. Gatteschi, in *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism*, John Wiley & Sons, Ltd, 2015; chapter 1, pp. 1–26.
- [53] D. Gatteschi and C. Benelli, in *Introduction to Molecular Magnetism*, John Wiley & Sons, Ltd, 2015; chapter 2, pp. 25–32.
- [54] H. Bethe, *Annalen der Physik*, 1929, **395**(2), 133–208.
- [55] D. Gatteschi, R. Sessoli, and J. Villain, in *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, 2006; chapter 2, pp. 14–48.
- [56] H. A. Kramers, *Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences*, 1930, **33**(9), 959–972.
- [57] J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 1927, **29**, 727–744.
- [58] N. F. Chilton, D. Collison, E. J. L. McInnes, R. E. P. Winpenny, and A. Soncini, *Nature Communications*, 2013, **4**, 2551.
- [59] J. Sievers, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 1982, **45**, 289–296.
- [60] E. Ising, *Zeitschrift für Physik*, 1925, **31**, 253–258.
- [61] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen, in *Molecular Electronic-Structure Theory*, John Wiley & Sons, Ltd, 2000; chapter 12, pp. 598–647.
- [62] G. Tomasello, M. Garavelli, and G. Orlandi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 19763–19773.
- [63] P. A. Malmqvist, A. Rendell, and B. O. Roos, *The Journal of Physical Chemistry*, 1990, **94**(14), 5477–5482.
- [64] I. Fdez. Galván, M. Vacher, A. Alavi, C. Angeli, F. Aquilante, J. Autschbach, J. J. Bao, S. I. Bokarev, N. A. Bogdanov, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, J. Creutzberg, N. Dattani, M. G. Delcey, S. S. Dong, A. Dreuw, L. Freitag, L. M. Frutos, L. Gagliardi, F. Gendron, A. Giussani, L. González, G. Grell, M. Guo, C. E. Hoyer, M. Johansson, S. Keller, S. Knecht, G. Kovačević, E. Källman, G. Li Manni, M. Lundberg, Y. Ma, S. Mai, J. P. Malhado, P. . Malmqvist, P. Marquetand, S. A. Mewes, J. Norell, M. Olivucci, M. Oppel, Q. M. Phung, K. Pierloot, F. Plasser, M. Reiher, A. M. Sand, I. Schapiro, P. Sharma, C. J. Stein, L. K. Sørensen, D. G.

- Truhlar, M. Ugandi, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancoillie, V. Veryazov, O. Weser, T. A. We-  
sołowski, P.-O. Widmark, S. Wouters, A. Zech, J. P. Zobel, and R. Lindh, *Journal of Chemical  
Theory and Computation*, 2019, **15**(11), 5925–5964.
- [65] F. Aquilante, J. Autschbach, A. Baiardi, S. Battaglia, V. A. Borin, L. F. Chibotaru, I. Conti,  
L. De Vico, M. Delcey, I. Fdez. Galván, N. Ferré, L. Freitag, M. Garavelli, X. Gong, S. Kne-  
cht, E. D. Larsson, R. Lindh, M. Lundberg, P. . Malmqvist, A. Nenov, J. Norell, M. Ode-  
lius, M. Olivucci, T. B. Pedersen, L. Pedraza-González, Q. M. Phung, K. Pierloot, M. Reiher,  
I. Schapiro, J. Segarra-Martí, F. Segatta, L. Seijo, S. Sen, D.-C. Sergentu, C. J. Stein, L. Un-  
gur, M. Vacher, A. Valentini, and V. Veryazov, *The Journal of Chemical Physics*, 2020, **152**(21),  
214117.
- [66] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. I. Goddard, and W. M. Skiff, *Journal of the  
American Chemical Society*, 1992, **114**(25), 10024–10035.
- [67] N. H. F. Beebe and J. Linderberg, *International Journal of Quantum Chemistry*, 1977, **12**(4),  
683–705.
- [68] B. A. Heß, C. M. Marian, U. Wahlgren, and O. Gropen, *Chemical Physics Letters*, 1996, **251**(5),  
365–371.
- [69] T. Nakajima and K. Hirao, *Chemical Reviews*, 2012, **112**(1), 385–402.
- [70] B. Schimmelpfennig, AMFI, an atomic mean-field spin-orbit integral program, 1996.
- [71] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen, in *Molecular Electronic-Structure Theory*, John Wiley  
& Sons, Ltd, 2000; chapter 6, pp. 201–255.
- [72] B. O. Roos, R. Lindh, P.- . Malmqvist, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, *The Journal of Physical  
Chemistry A*, 2004, **108**(15), 2851–2858.
- [73] L. Seijo and Z. Barandiarán, in *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*, ed.  
J. Leszczynski, World Scientific, 1999; chapter 2, pp. 55–152.
- [74] J. P. Elliott, B. R. Judd, and W. A. Runciman, *Proceedings of the Royal Society of London. Series  
A, Mathematical and Physical Sciences*, 1957, **240**(1223), 509–523.
- [75] P. Åke Malmqvist, B. O. Roos, and B. Schimmelpfennig, *Chemical Physics Letters*, 2002, **357**(3),  
230–240.
- [76] L. F. Chibotaru and L. Ungur, *The Journal of Chemical Physics*, 2012, **137**(6), 064112.
- [77] Q-Chem, 5.5.1 angular grids, 2019.



# Ringraziamenti

Benchè all'apparenza possa sembrare semplice, scrivere i ringraziamenti a conclusione di questo lavoro di tesi è, nella pratica, un'impresa tutt'altro che banale. Richiede tatto, riconoscenza, gratitudine ed una buona dose di memoria.

*First things first*, ringrazio il mio relatore, il prof. Alessandro Soncini, per avermi accolto nel suo team durante il periodo di tirocinio e per la grande pazienza che ha avuto nel seguirmi e nell'ascoltarmi. Non posso ovviamente esimermi dal ringraziare anche il mio controrelatore, il prof. Francesco Ancilotto, per il suo lavoro di critica attenta nei confronti del mio operato.

Seguono, a questo punto, i ringraziamenti più sentimentali, quelli più intimi, per i quali mi scuso cautelativamente per l'eventuale sdolcinatezza.

Un grazie enorme va sicuramente ai miei genitori, per i sacrifici che hanno dovuto fare in questi ultimi due anni per permettermi di portare avanti i miei studi, senza farmi mancare nulla. Vi voglio bene. Ovviamente non dimentico mia sorella, Chiara, alla quale non solo rivolgo la mia gratitudine, ma anche l'augurio che possa, in futuro, brillare in qualsiasi cosa abbia intenzione di fare. Sei capace di tutto.

Al dott. Luca Campione, per il suo annoso compito di revisore -certi orrori non li dimenticherà- e per essere stato, in questi anni, il porto sicuro ed insostituibile nel quale ripararmi nei momenti di tempesta.

Ai miei coinquilini in quel di Via Umberto I: Claudia, Eleonora, Federico, Sofia e Davide, per il loro essere stati casa in terra straniera.

Agli amici e colleghi che Padova mi ha donato: Daria, Federico, Giovanni, Giulia, Ilda, Mattia e Roberto, per avermi accolto nella loro grande famiglia -rigorosamente non tradizionale- senza la quale i miei giorni qui sarebbero stati più bui. In particolare ringrazio poi i miei due Giacomi preferiti, Sam e Quadrio: mi avete tenuto a galla in un periodo non semplice, vi voglio bene.

Agli amici in terra toscana: Ivan, Simona e Francesca, perchè siamo ancora un quartetto formidabile nonostante la distanza -ci puoi contare, socio-. Non voglio però dimenticarmi di tutti gli altri: Lorenzo, Nico, Riccardo, Vito, Pasquale ed MG, che saluto con affetto in attesa di rivederli

nuovamente.

Agli amici sparsi per l'Italia: Vincenzo, Simone e Stefano, per essere degli eccezionali confidenti. La mia sanità mentale ringrazia -la vostra un po' meno-.

Agli amici in terra nemica (Catania), Marco e Giorgio, fondamentali come poche cose in questi due anni. Vi sono profondamente riconoscente per tutto quello che avete fatto per me. Vi devo tanto.

Agli amici di una vita: Alessandro, Giulia, Luciano e Nicol, che continuano ad esserci, nonostante sparpagliati dappertutto.

Un ringraziamento particolare va alla prof.ssa Giovanna Ragusa, senza i cui insegnamenti negli anni del liceo non avrei saputo cosa diventare e a cosa aspirare nella vita. Questa tesi non sarebbe esistita se non mi avesse incoraggiato a iscrivermi a Chimica.

Desidero però concludere questi ringraziamenti con una nota apparentemente autoreferenziale. Ringraziare se stessi è comunemente visto, a ragione, come una mossa egoista e manifestamente narcisista. Ma, per una persona insicura ed ansiosa come il sottoscritto, ringraziarsi -o meglio, ringraziare il se stesso del passato- può essere in realtà fonte di incoraggiamento.

Pertanto, ringrazio il ragazzo che ero all'indomani della mia laurea in Chimica, per aver compiuto un salto nell'ignoto, per essersene pentito, per il dolore della caduta, per la testardaggine indefessa che lo ha condotto fin qua.

Addio, e grazie per tutto il pesce.