

Incontri di Fisica Moderna

Manuel Mariani

*I mille volti
dei nanomagnetici molecolari*

Lunedì 08 novembre 2021
Ore 17:00 - Aula 102 e online (Zoom)

I Mille Volti dei Nanomagnetismi Molecolari

Manuel Mariani

Dipartimento di Fisica e Unità INFN e INSTM, Università di Pavia



A. Lascialfari, F. Brero, D. Cicolari, M. Porru, L. Rinaldi, M. Filibian, F. Borsa - *Univ. di Pavia*

P. Arosio, F. Orsini, F. A. Rusnati - *Univ. di Milano*

G. Amoretti, S. Carretta, P. Santini, A. Chiesa - *Univ. di Parma*

S. Sanna - *Univ. di Bologna*

G. A. Timco, R. E. P. Winpenny - *Univ. di Manchester*

A. Rettori, M. G. Pini, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, M. Fittipaldi, G. Latino, C. Sangregorio, L. Sorace - *Univ. di Firenze*

M. Affronte, A. Cornia, A. Ghirri - *Univ. di Modena e Reggio Emilia*

Y. Furukawa - *Ames Laboratory (Iowa- USA)*

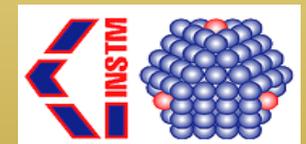
M.-H. Julien, M. Horvatic, C. Berthier - *Univ. di Grenoble, Grenoble High Magnetic Field Laboratory (Francia)*

J. van Slageren - *Univ. di Stoccarda (Germania)*

M. Andruh - *Univ. di Bucarest*

G. Poneti, A. Moreira Nogueira - *Universidade Federale do Rio de Janeiro (Brasile)*

E. Giroletti, D. Redigolo - *INFN*



Progetto INFN: “Nanomagnets for Quantum Sensing and Data Storage” (NAMASSTE) (Resp. Naz.: M. Mariani. Resp.UNIPV: A. Lascialfari)

Progetto INFN: “Combined Proton Therapy and Magnetic Fluid Hyperthermia for Pancreatic Cancer Treatment” (PROTHYP) (Resp. Naz.: A. Lascialfari. Resp.UNIPV: M. Mariani)

Sommario

- ✓ Introduzione al concetto di campo magnetico ed ai sistemi magnetici
- ✓ Nanosistemi: tipologie di nanomagneti molecolari e ambiti di applicazione
- ✓ Effetti «classici»
- ✓ Effetti quantistici e loro applicazioni
- ✓ Conclusioni

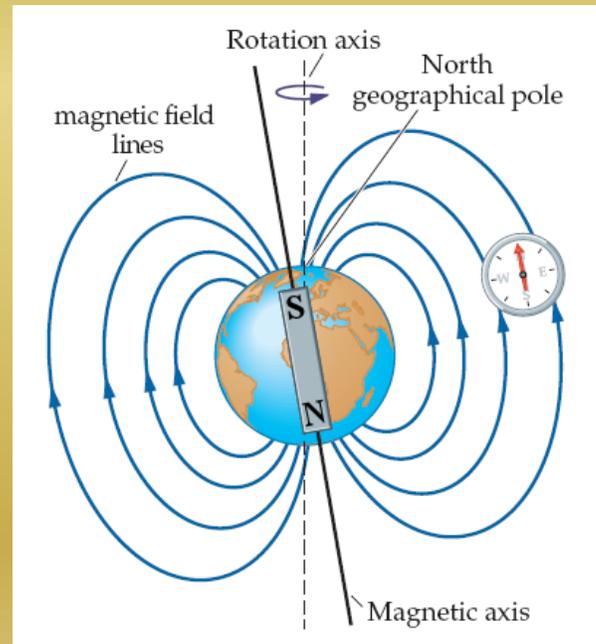
Sommario

- ✓ Introduzione al concetto di campo magnetico ed ai sistemi magnetici
- ✓ Nanosistemi: tipologie di nanomagneti molecolari e ambiti di applicazione
- ✓ Effetti «classici»
- ✓ Effetti quantistici e loro applicazioni
- ✓ Conclusioni

Magnetismo e Campo Magnetico

Esempi in natura : magnetismo delle rocce e campo magnetico terrestre

Il campo magnetico Terrestre cambia nel tempo, perchè generato dal geodinamo (nel caso della Terra, il movimento di leghe di ferro fuso nella parte più esterna del suo nucleo).



$$B_{\text{Terra}} = 0.25 - 0.65 \text{ Gauss}$$

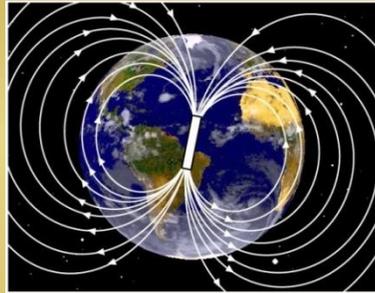
Il Nord ed il Sud dei poli magnetici variano ampiamente su scale di tempo geologiche, ma sufficientemente lentamente per bussole ordinarie restano utili per la navigazione. Comunque, ad intervalli irregolari, in media per parecchie centinaia di migliaia di anni, il campo magnetico Terrestre si rovescia ed i poli magnetici Nord e Sud si scambiano relativamente di posto improvvisamente. Questi rovesciamenti dei poli geomagnetici lasciano un segno sulle rocce che sono utili per i paleomagnetisti per il calcolo dei campi geomagnetici nel passato. Tale informazione a sua volta è utile nello studiare i movimenti dei continenti e dei fondali degli oceani nel processo delle placche tettoniche.

Campo Magnetico

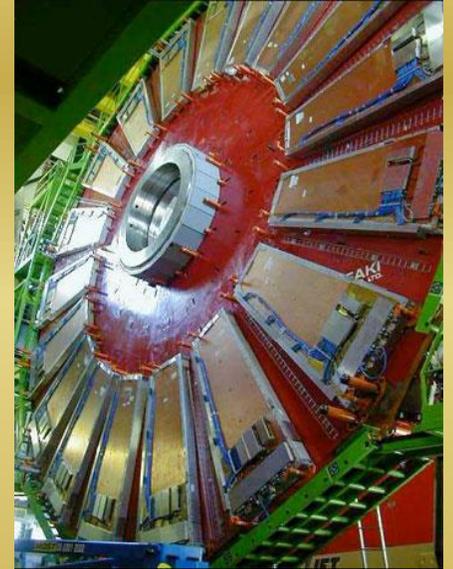
- ❑ Esiste sempre UNA “sorgente” di campo magnetico. Tipico esempio : la calamita
- ❑ Sorgenti di campo magnetico di interesse : elettromagneti , magneti superconduttori, magneti in genere
- ❑ E' all'origine della forza magnetica fra due o più oggetti
- ❑ Ad oggi esistono molti esempi quotidiani di utilizzo del campo magnetico



La calamita ed il campo magnetico terrestre



Campo magnetico in tomografi per Risonanza Magnetica per Immagini (MRI)



Il “più grande” magnete del mondo (CERN)



Levitazione diamagnetica della rana in alti campi magnetici (10 Tesla ; $B_{Terra} = 0.00005$ Tesla)

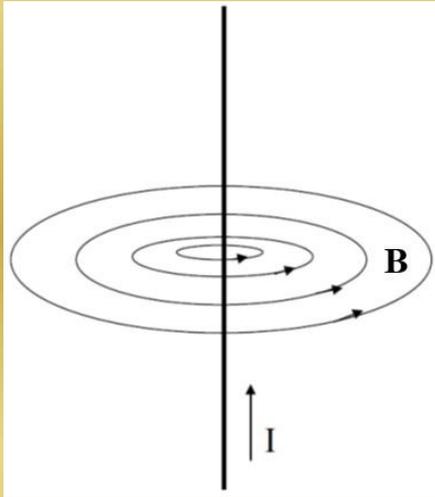


Levitazione dovuta a superconduttori ad alta temperatura critica



Treno a levitazione magnetica

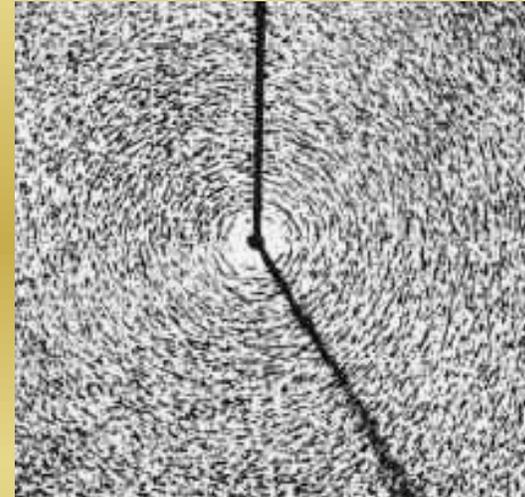
Cariche Elettriche in Moto e Campo Magnetico



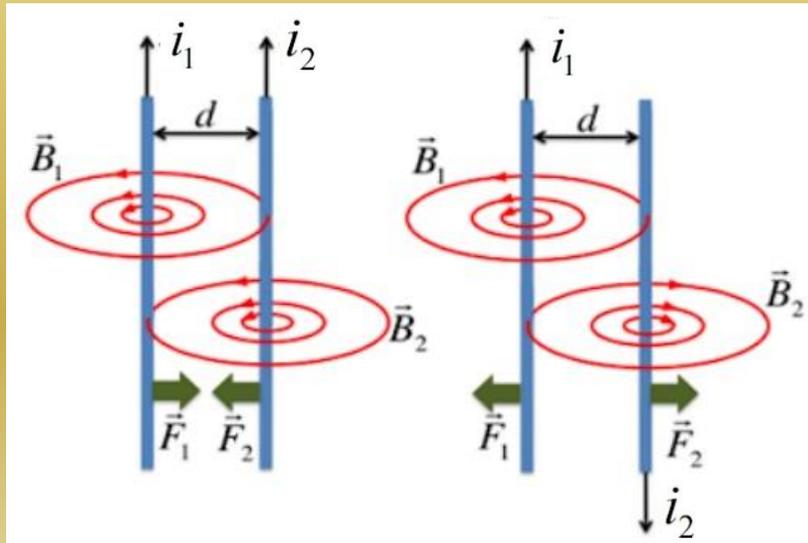
Filo elettrico percorso da corrente
Legge di Biot - Savart

$$B = \frac{\mu_0}{2\pi} \frac{I}{R}$$

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ T m/A}$
(permeabilità magnetica nel vuoto)



La limatura di ferro fornisce la direzione del campo magnetico (linee di forza del campo magnetico) generato dalla corrente nel filo



Forza magnetica tra due fili percorsi da corrente:

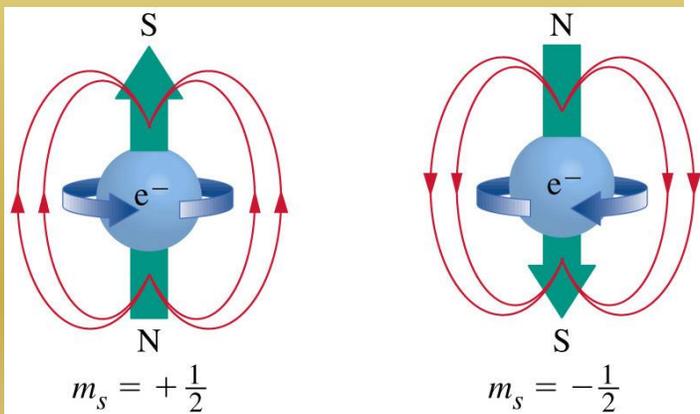
$$F = k \frac{i_1 i_2 l}{d}$$

$$k = \mu_0 / 2\pi$$

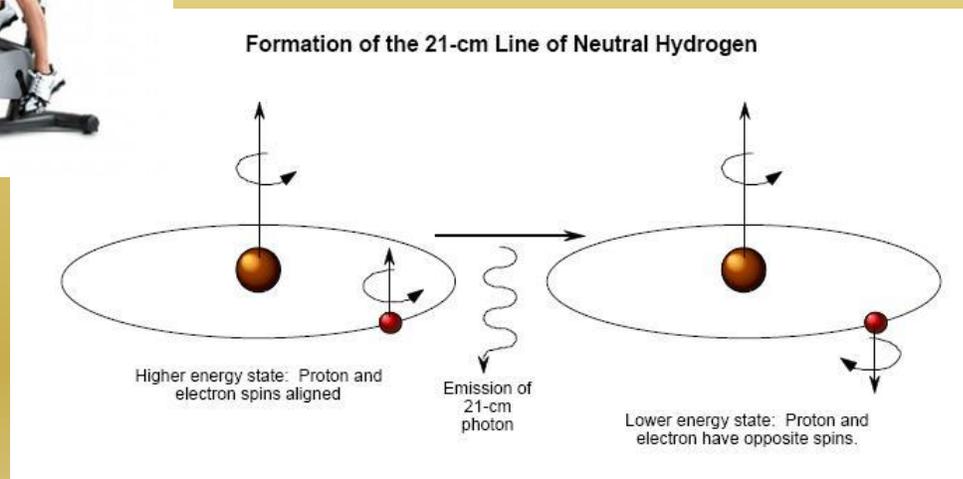
Cariche Elettriche in Moto e Campo Magnetico

Origine del campo magnetico : particelle aventi carica elettrica in moto

Altro tipo di moto di carica che genera un campo magnetico :
rotazione di una carica elettrica intorno a un asse



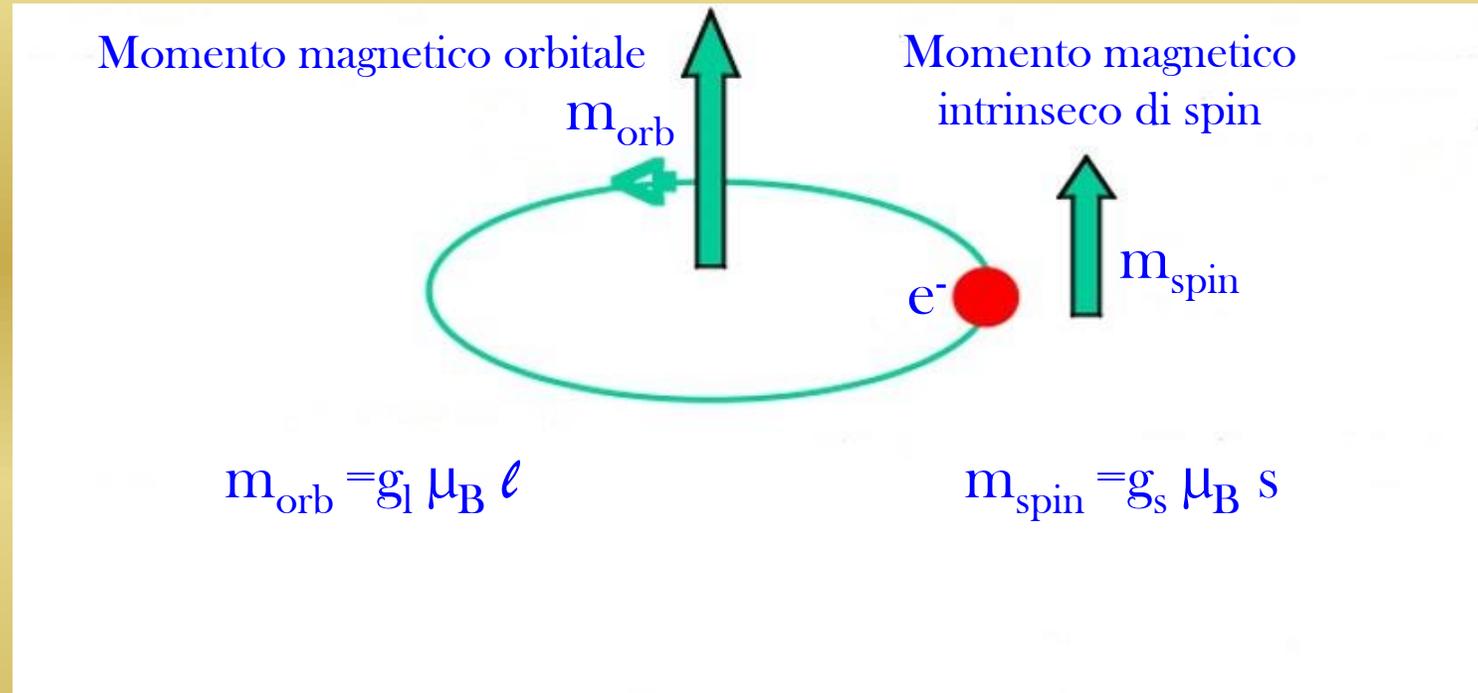
Rotazione (spinning) dell'elettrone
su se stesso : **piccola calamita!!**



Rotazione dell'elettrone e del nucleo su se stessi

Ogni 10^7 anni

Magnetismo nei Materiali

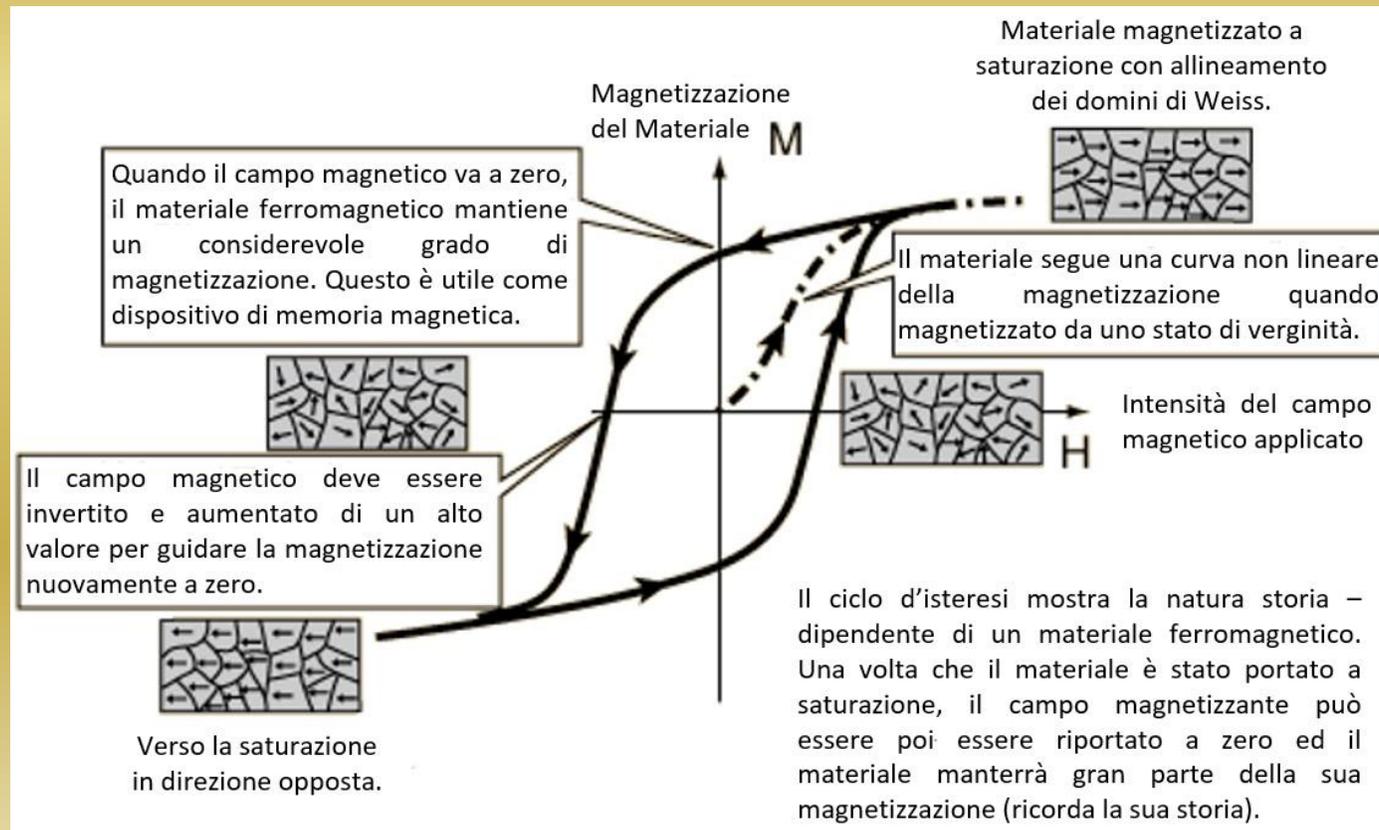
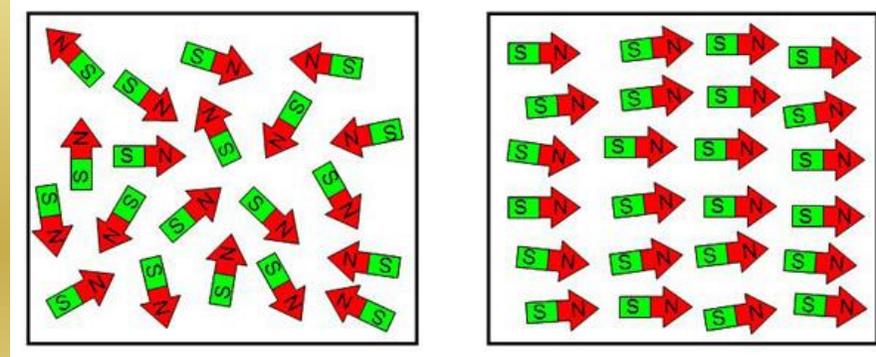


$$\mathbf{M} = (1/V) \sum_i \mathbf{m}_i = (1/V) \sum_i m_{orb} + m_{spin} \quad \underline{\text{Magnetizzazione}}$$

Nei MNMs, spesso $m_{orb} \sim 0 \Rightarrow$
il magnetismo è dato da m_{spin}

Il Magnetismo nei materiali ha origine atomica!!!

Sistemi Magnetici Standard: isteresi e domini di Weiss



Sommario

- ✓ Introduzione al concetto di campo magnetico ed ai sistemi magnetici
- ✓ Nanosistemi: tipologie di nanomagneti molecolari e ambiti di applicazione
- ✓ Effetti «classici»
- ✓ Effetti quantistici e loro applicazioni
- ✓ Conclusioni

Esempi di Applicazioni del Nano - Magnetismo

Information Technology



Immagazzinamento di dati e Quantum Computing



Energia



Trasporti



Stoccaggio di energia

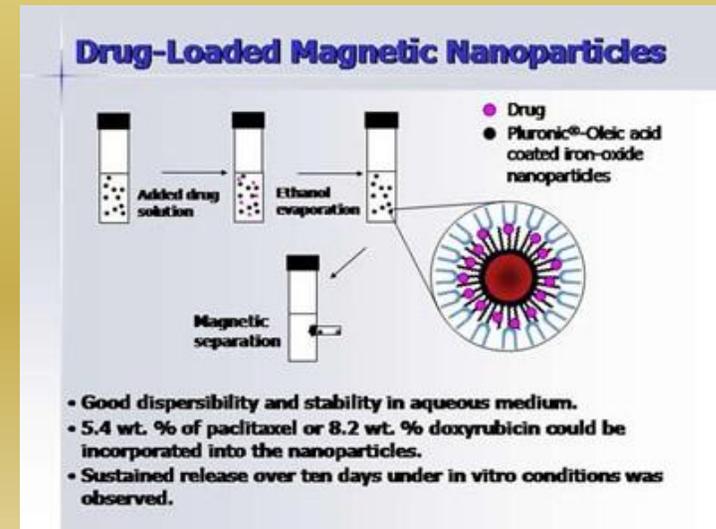
Biomedicina



Risonanza Magnetica per Immagini (MRI) (diagnosi)

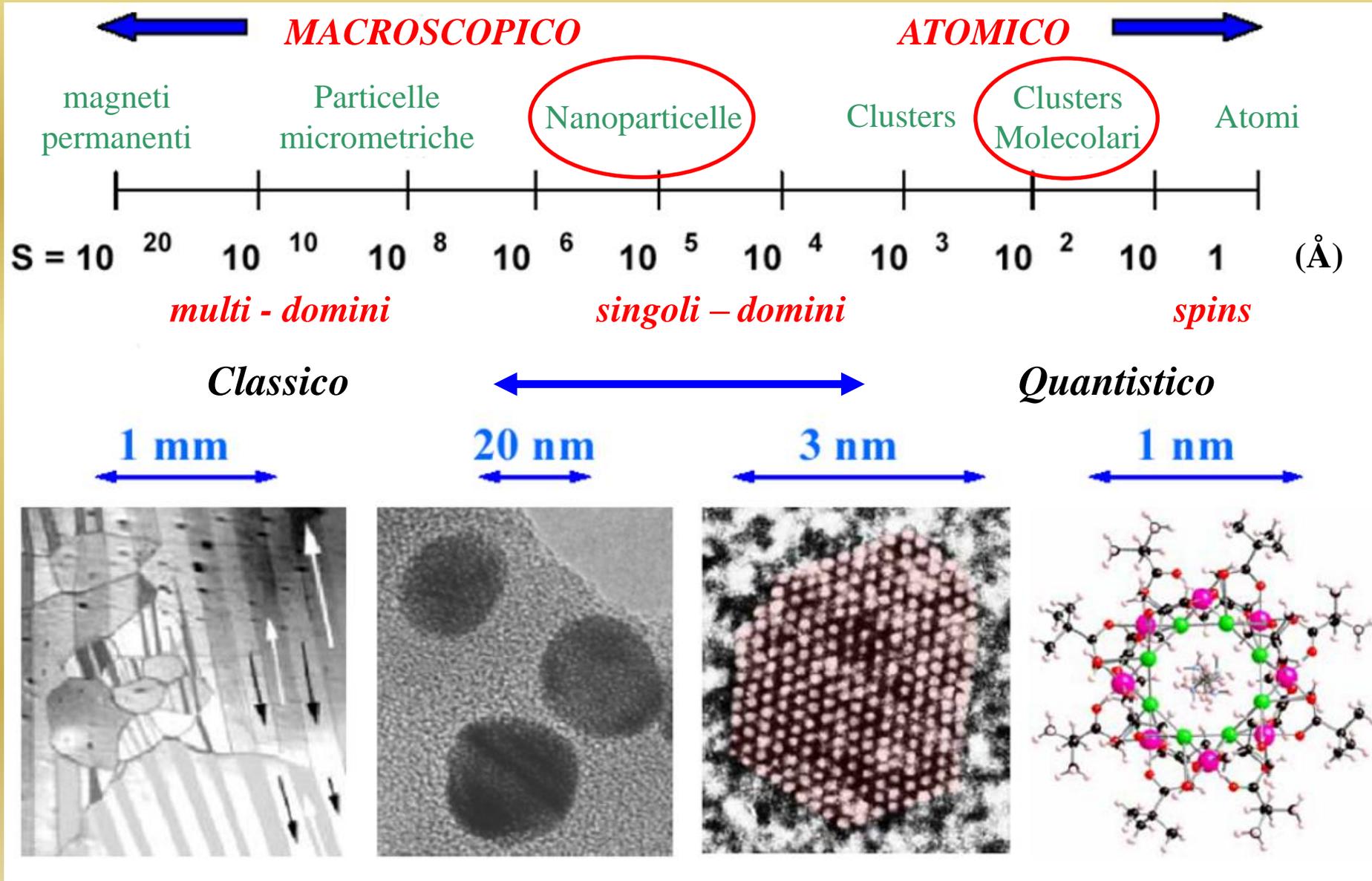


Ipertermia Magnetica Fluida (terapia antitumorale)



Rilascio Magnetico del Farmaco (drug delivery)

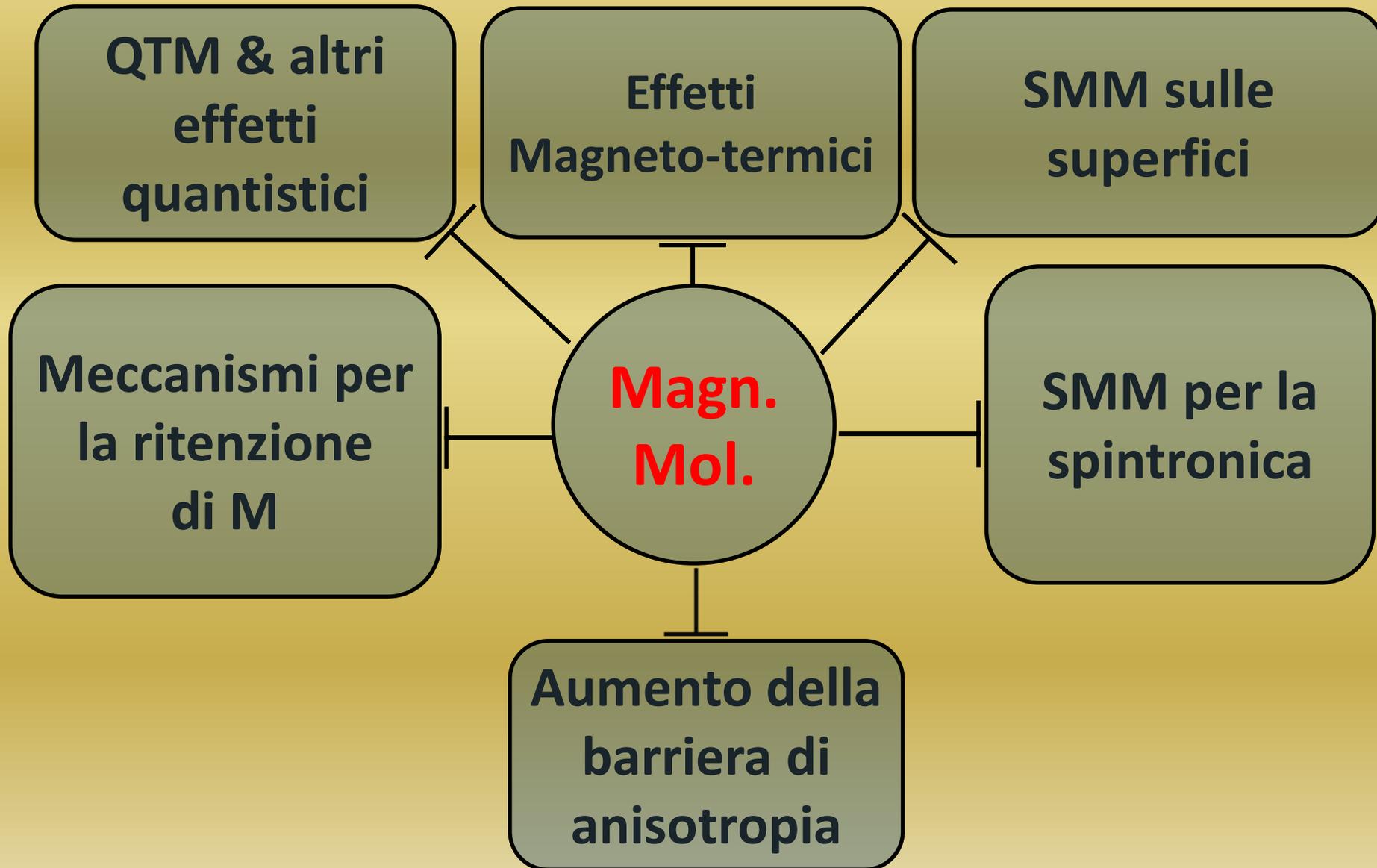
Nanostrutture Magnetiche



Storia dei Magneti Molecolari o «Magneti a Singola Molecola»

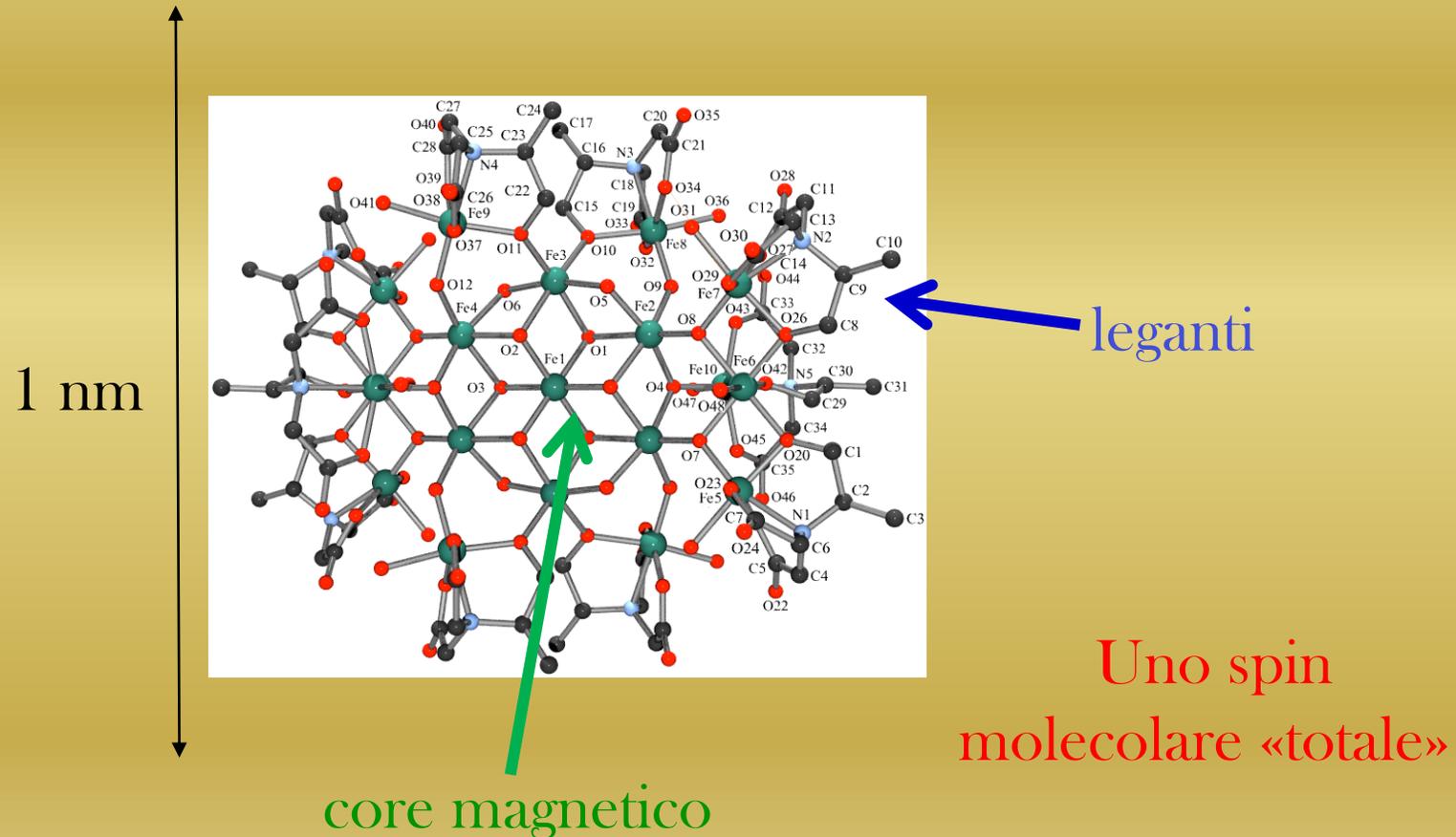
- ☀ 1993 primi studi sul Mn12
- ☀ 1996 QTM in Mn12
- ☀ 1997 QTM in Fe8
- ☀ 2000 Mn12 su una superficie
- ☀ 2002 Premio Agilent Technology a Sessoli, Gatteschi, Barbara, Wernsdorfer, Friedman
- ☀ 2004 TbPc2 (ftalocianine)
- ☀ 2007 Mn6
- ☀ 2009 Fe4 su una superficie
- ☀ 2015 Premio Zavoisky al Prof. D. Gatteschi

Magneti Molecolari - Attività di Ricerca



Molecola Magnetica

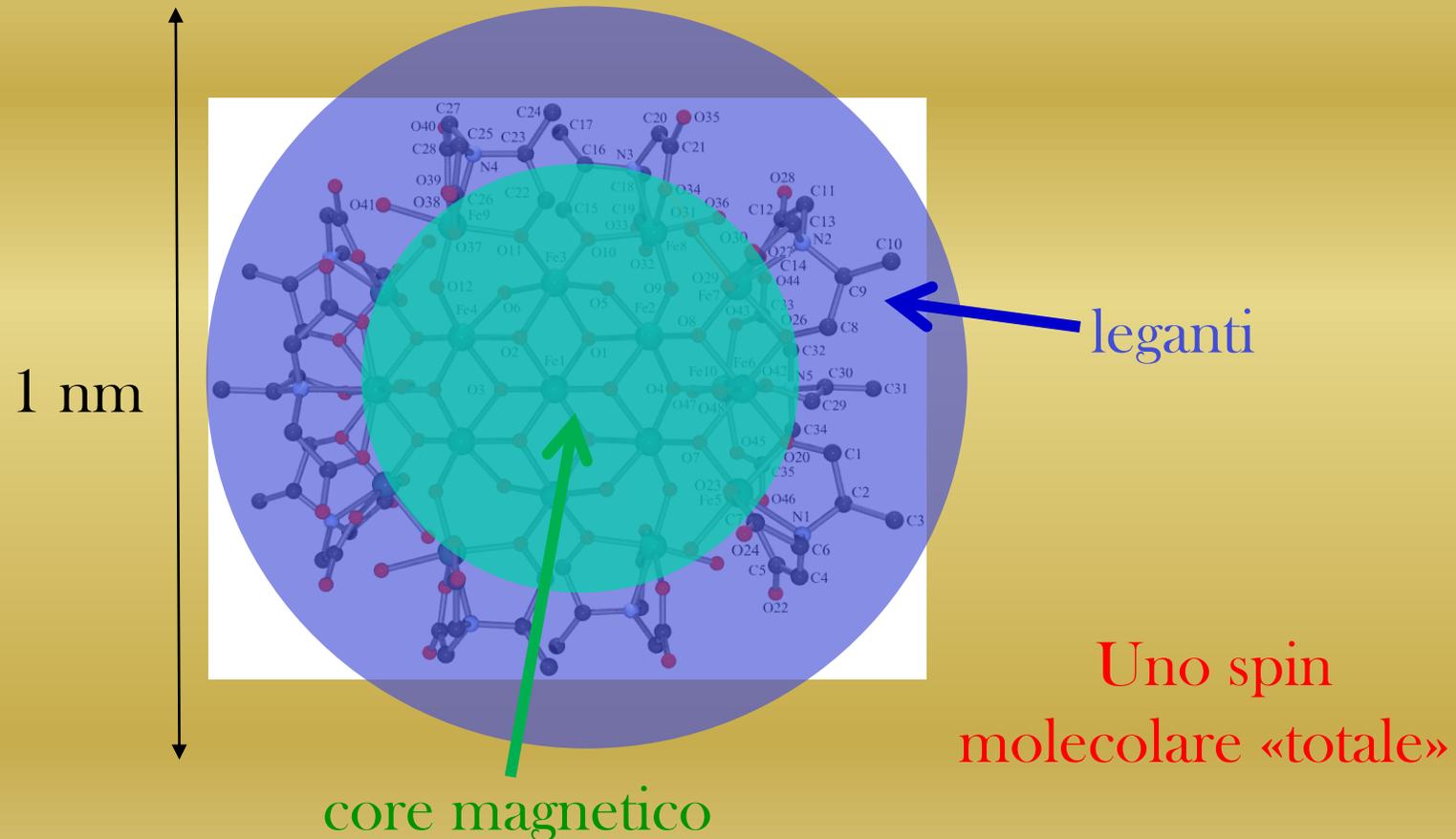
I momenti magnetici in ciascuna molecola sono “schermati” da leganti organici non magnetici e, al primo ordine, non interagiscono tra loro.



Le proprietà magnetiche sono interamente ascrivibili ai pochi momenti magnetici del sistema

Molecola Magnetica

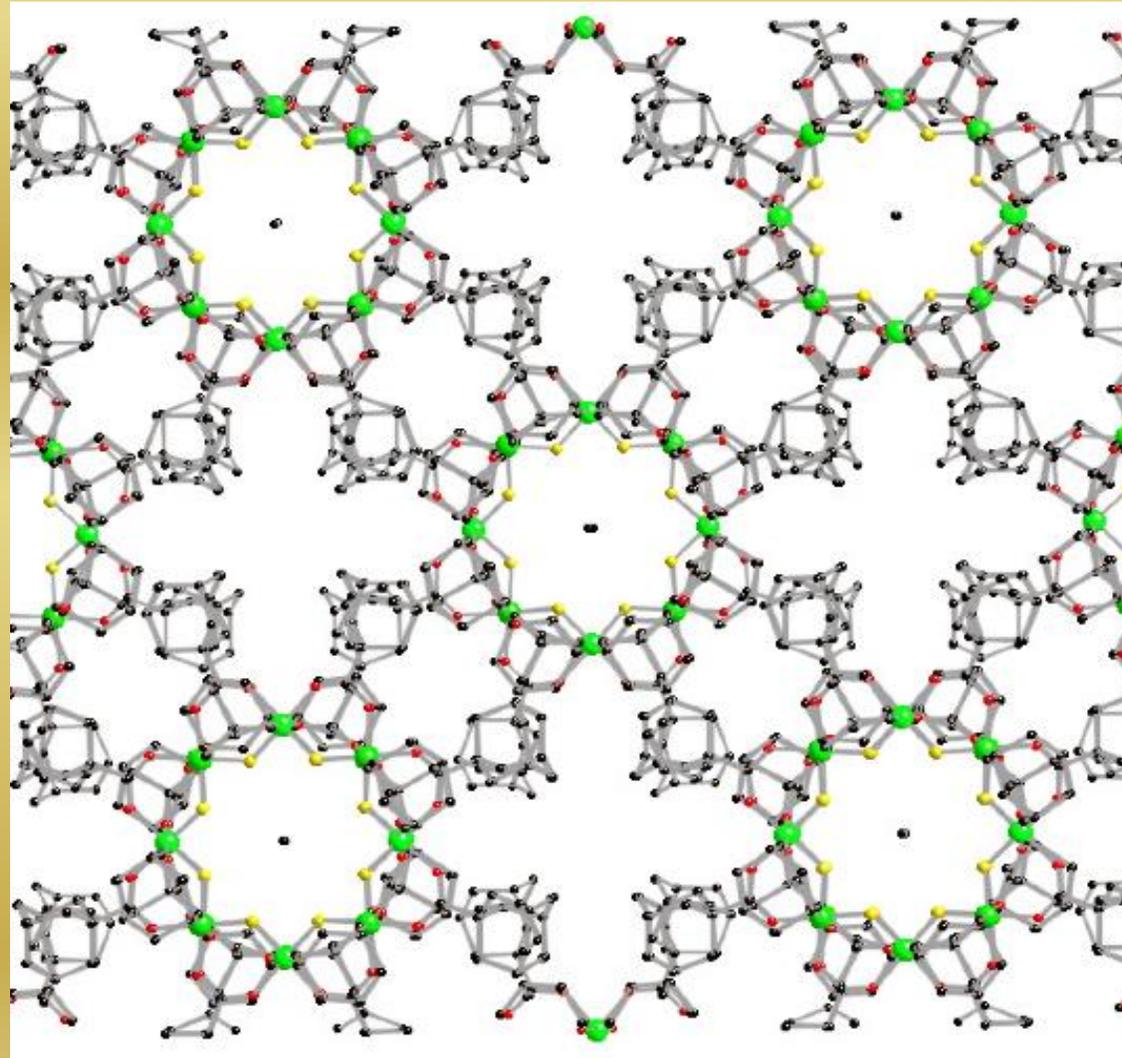
I momenti magnetici in ciascuna molecola sono “schermati” da leganti organici non magnetici e, al primo ordine, non interagiscono tra loro.



Le proprietà magnetiche sono interamente ascrivibili ai pochi momenti magnetici del sistema

Ingegnerizzazione Molecolare dei Nanomagneti

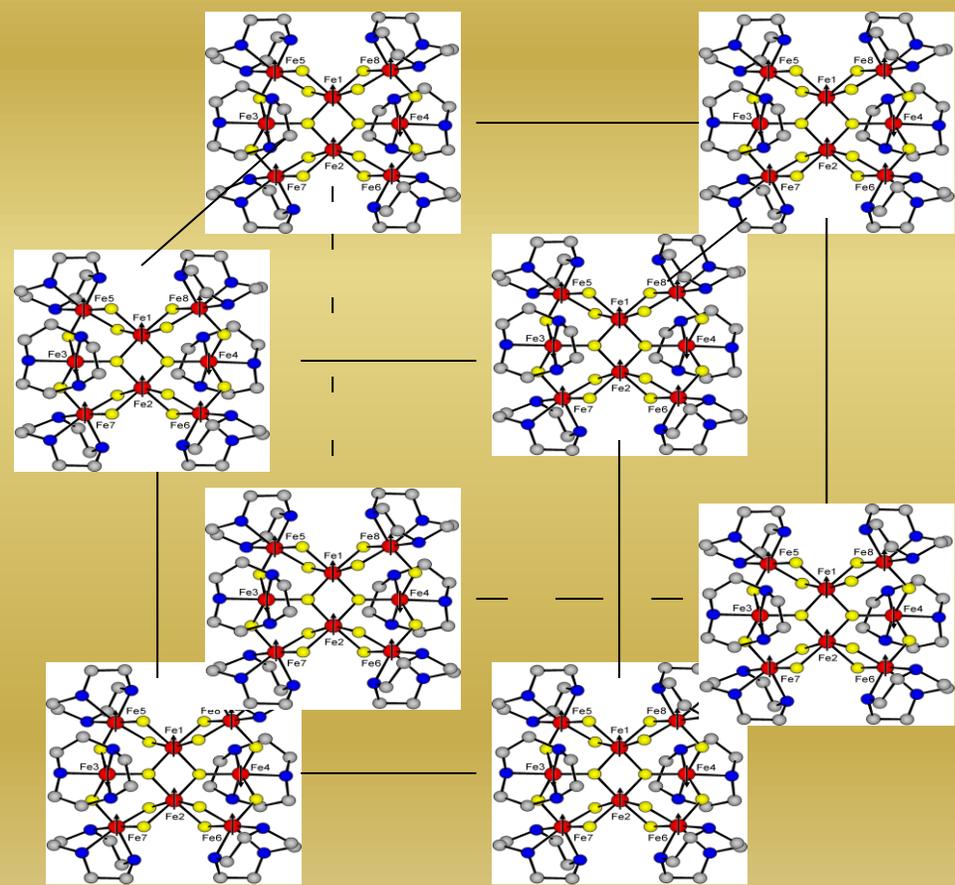
Cristallo di Cr_8



Un **cristallo singolo** è una collezione di **nanomagneti identici** ben separati tra loro e perfettamente orientati.

Anelli Molecolari Magnetici

Unità ripetuta per tutto il cristallo



Cristallo of Fe₈

Forti Interazioni Magnetiche di Scambio nelle molecole

Interazioni Magnetiche

Trascurabili

tra le molecole

i.e.

NanoMagneti Molecolari

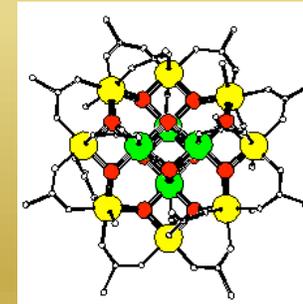
o

Magneti a Singola Molecola

Studiare il Bulk
⇓
Investigare la Singola Molecola

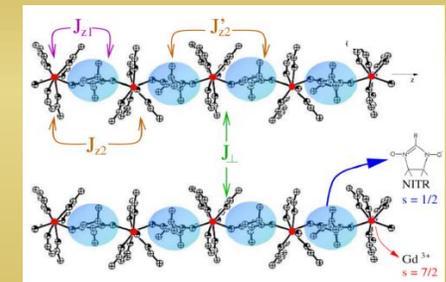
Nanomagneti Molecolari

Grande varietà: anelli (Fe₁₀, Fe₆, Cu₈, Cu₆, Cr₈.....)
clusters, SMM (Mn₁₂, Fe₈, Cr₄, Fe₄...)
catene, SCM (CoPhOMe, Dy-Ph, Gd-R,)



- **Cristalli composti di molecole (o ioni) debolmente interagenti tra loro**

⇒ proprietà magnetiche determinate dalla singola molecola



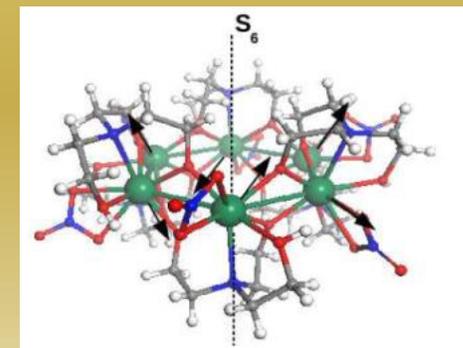
- **Clusters e anelli posso essere disegnati a piacimento:**

- numero di ioni magnetici/spins interagenti ÷ disposizione geometrica nello spazio degli ioni

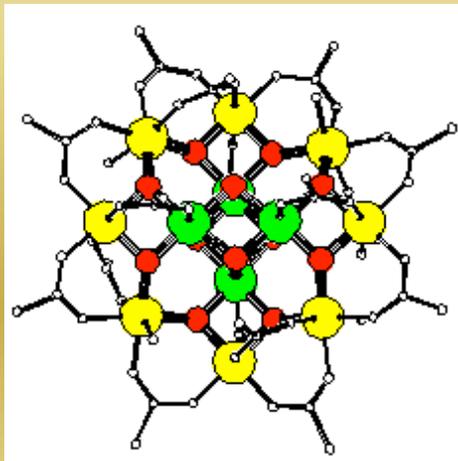
- dimensione dello spin del singolo ione ($s = 1/2 \dots s = 5/2$)

- il momento angolare orbitale \mathbf{L} è soppresso: $\langle \mathbf{L} \rangle \sim 0$

- interazioni di scambio J (AFM, FM)

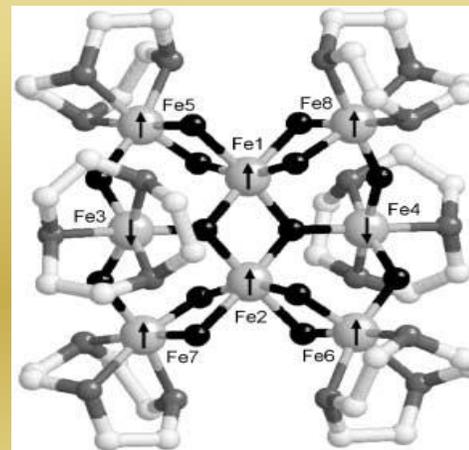


Anelli Molecolari Magnetici ad Alto Spin



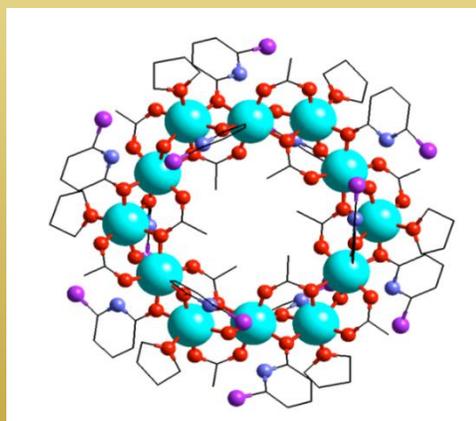
Lis, 1980*

Mn₁₂ (S = 10)



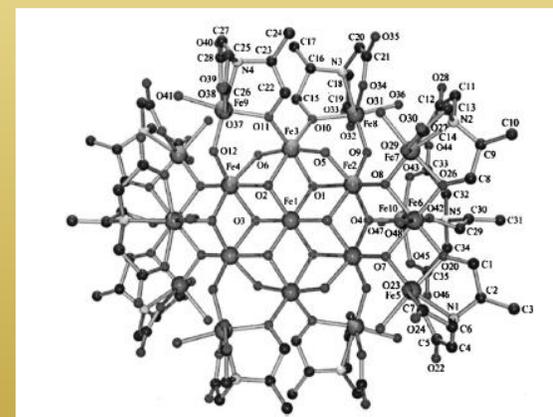
Fe₈ (S = 10)

Wieghardt, 1984#



Winpenny, 1994§

Ni₁₂ (S = 12)



Fe₁₉ (S = 33/2)

Powell, 1995+

* Lis, T. (1980), *Acta Crystallog. B* 36, 2042.

#Wieghardt, K., Pohl, K., Jibril, I. and Huttner, G. (1984). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23, 77.

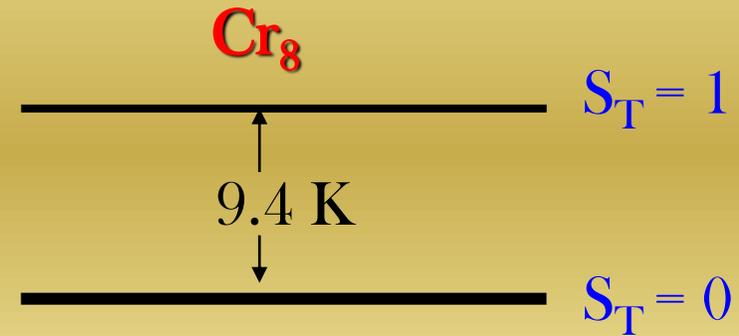
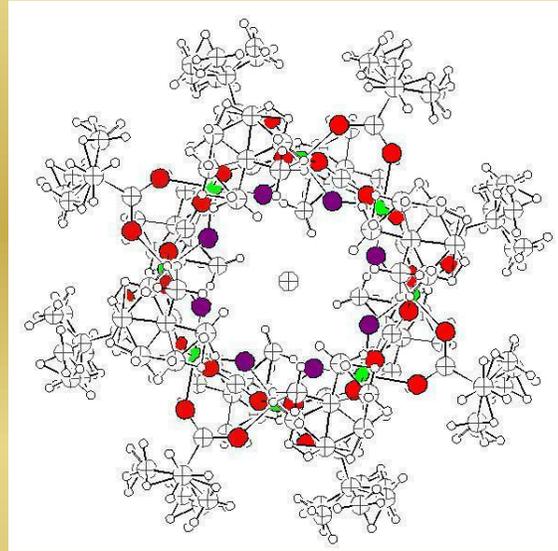
§A. J. Blake, C. M. Grant, S. Parsons, J. M. Rawson, R. E. P. Winpenny, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1994, 2363 ± 2364

+A. K. Powell, S. L. Heath, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, G. Spina, F. Del Gallo, F. Pieralli, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 9, 2491-2502

Anelli Molecolari Magnetici con $S_T = 0$

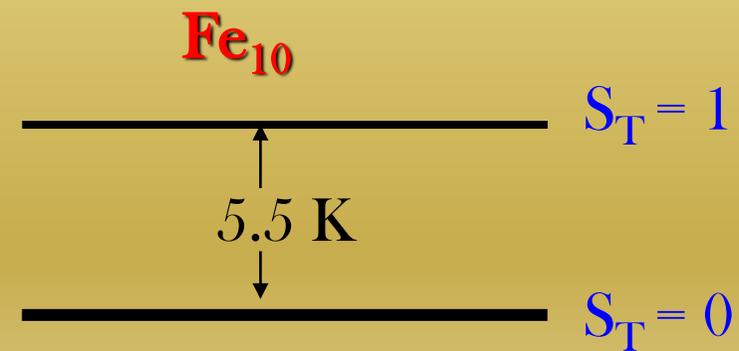
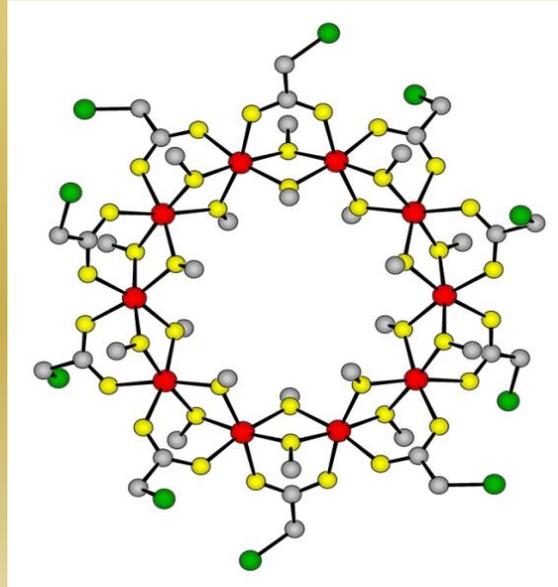
Cr(III) $s = 3/2$
stato fondamentale AF
(spin totale $S_T = 0$)

$$J \approx 17.2 \text{ K}$$
$$\Delta_{0 \rightarrow 1} \approx 9.4 \text{ K}$$

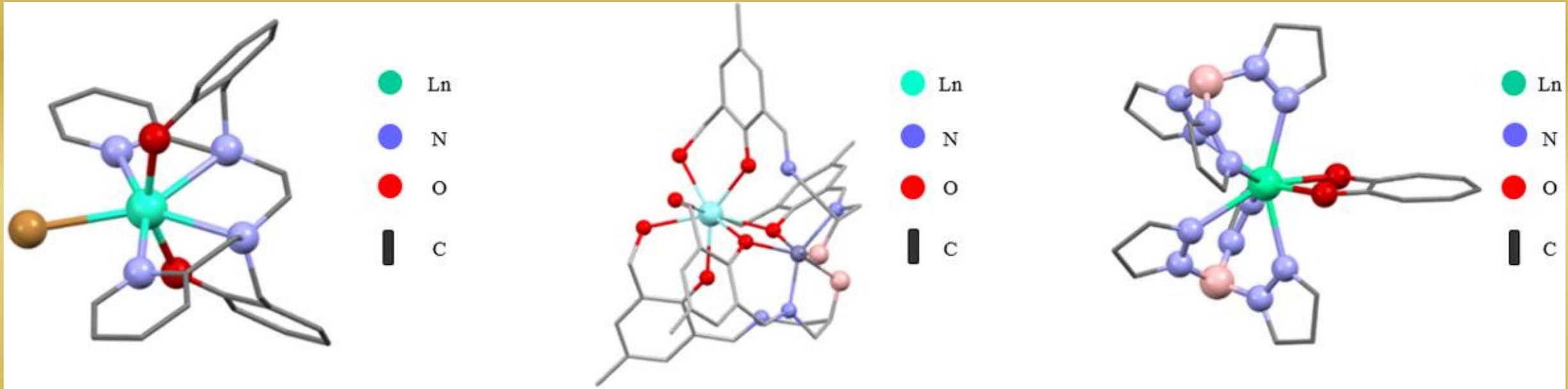


Fe(III) $s = 5/2$
stato fondamentale AF
($S_T = 0$)

$$J \sim 13.8 \text{ K}$$
$$\Delta_{0 \rightarrow 1} \sim 5.5 \text{ K}$$



Magneti a Singolo Ione



SIM Pentagonale Bipiramidale a base di Ln*

SIM Zn – Ln(III)[§]

SIM Ln – tropolonato[#]

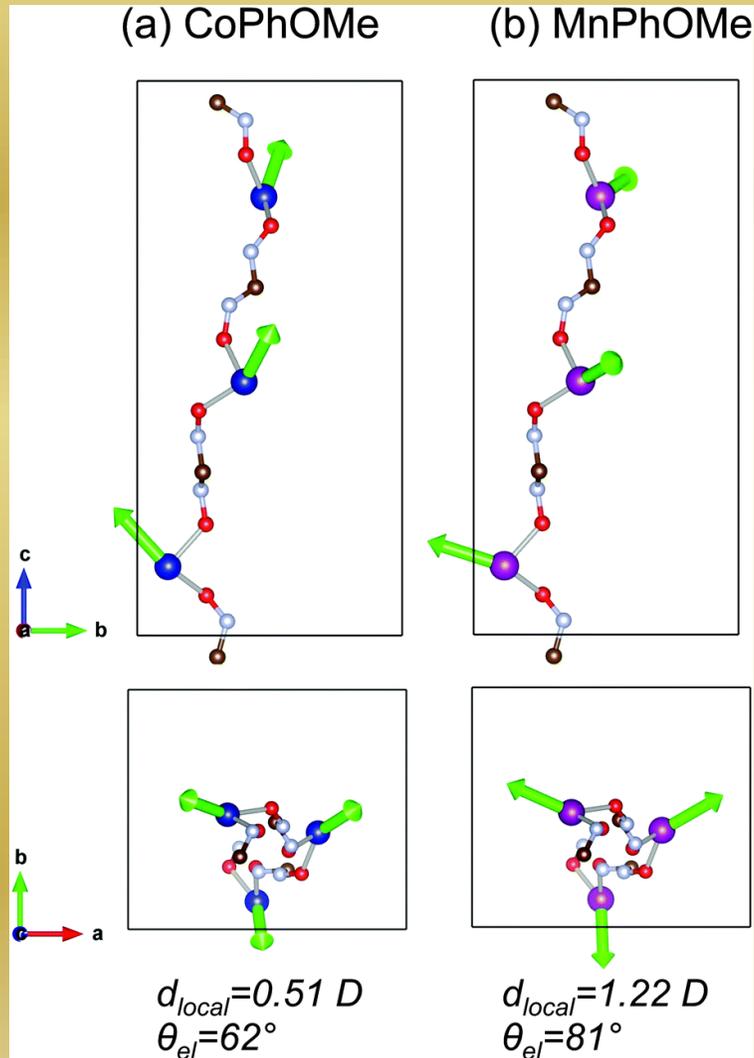
*Z. Jiang, L. Sun, Q. Yang, B. Yin H. Ke, J. Han, Q. Wei, G. Xie, S. Chen, *J. Mater. Chem. C* 6, 4273–4280 (2018)

[§]A. Amjad, A. M. Madalan, M. Andruh, A. Caneschi and L. Sorace, *Chem. Eur. J.* 22, 12849 (2016)

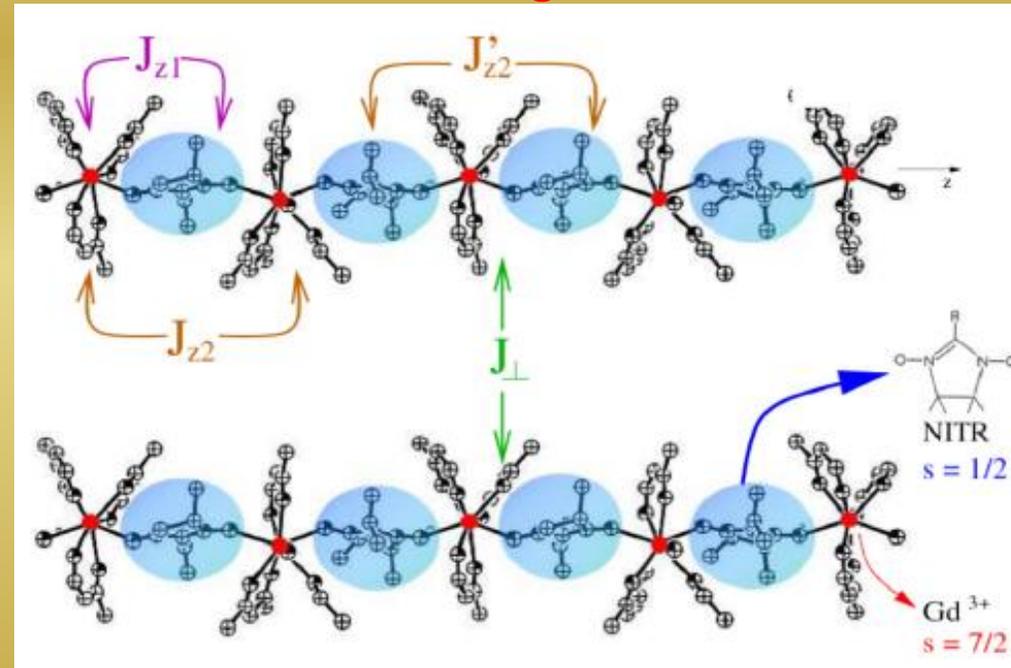
[#]A. Caneschi, A. Dei, D. Gatteschi*, S. Poussereau, L. Sorace, *Dalton Trans.* 1048–1055 (2004)

Catene Molecolari Magnetiche

Magneti a Singola Catena*



Catena Gd-R. Congettura di Villain[§]



*M. Mariani, S. Aldrovandi, M. Corti, J. Lago, A. Lascialfari, E. Micotti, A. Rettori, F. Cinti, A. Amato, C. Baines, L. Bogani, A. Caneschi, S.P. Cottrell, D. Gatteschi, *Inorg. Chim. Acta* 360, 3903-3908 (2007)

[§]F. Cinti, A. Rettori, M. G. Pini, M. Mariani, E. Micotti, A. Lascialfari, N. Papinutto, A. Amato, A. Caneschi, D. Gatteschi, M. Affronte, *Phys. Rev. Lett.* 100, 057203 (2008)

Perché la **Fisica** dei
Magneti Molecolari
è **così interessante** ?

Fisica dei Nanomagneti Molecolari

Fisica Classica coinvolta

- Fisica dei sistemi basso - dimensionali (come il magnetismo dipende dal cristallo e la dimensionalità di spin)
- Dinamica di Spin: come gli spins si muovono quando T e H vengono variati
- Dinamica dei sistemi, e.g. moto Browniano (dovuto all'effetto della temperatura)

Fisica Quantistica coinvolta

A causa del numero finito di ioni magnetici \Rightarrow livelli energetici discreti

- Effetti quantistici a basse temperature:
- level crossing
- tunneling quantistico "macroscopico" e/o tunneling del vettore di Néel (dopo D.Loss et al.)
- dinamica di spin in dimensione zero
- entanglement quantistico

**Il passaggio dalla Fisica
Classica alla Fisica Quantistica
dipende spesso dalla regione di
temperatura in cui si lavora**

Sommario

- ✓ Introduzione al concetto di campo magnetico ed ai sistemi magnetici
- ✓ Nanosistemi: tipologie di nanomagnetici molecolari e ambiti di applicazione
- ✓ Effetti «classici»
- ✓ Effetti quantistici e loro applicazioni
- ✓ Conclusioni

Fisica “Classica” (ma non banale!!!):

Nanoparticelle Magnetiche

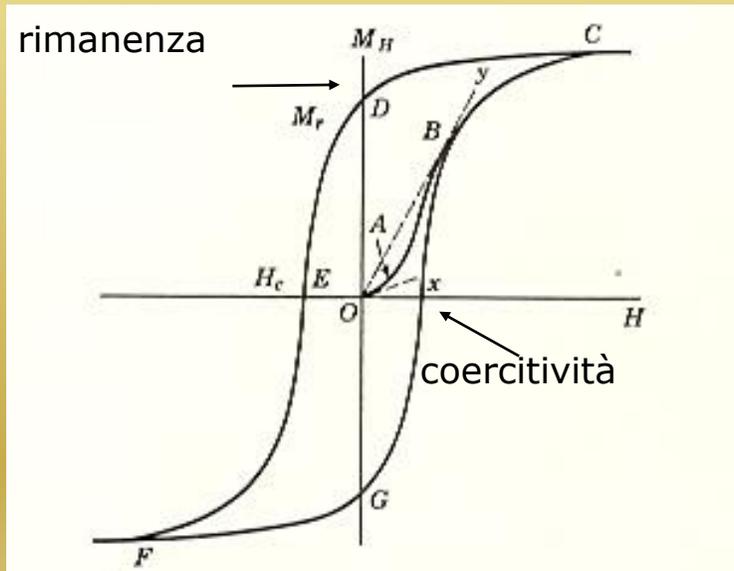
Nanomagneti Molecolari ad “alta” temperatura

Nanomagnetismo per Nanoparticelle «Classiche»

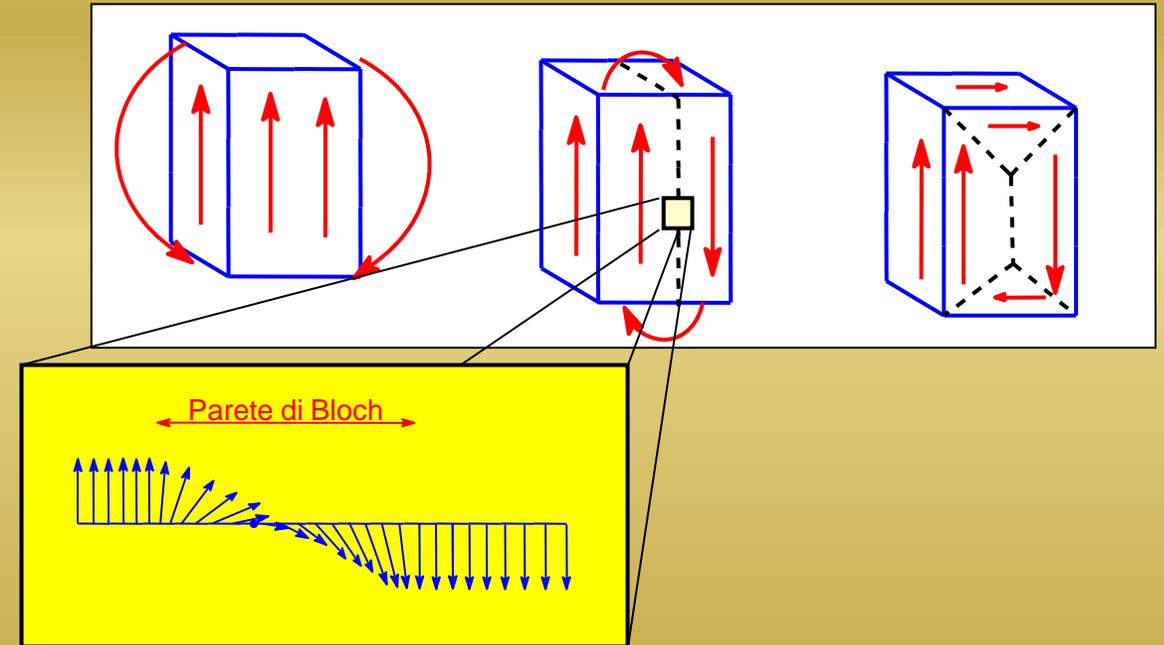
Al di sotto di una certa temperatura critica, T_C , alcuni materiali esibiscono una magnetizzazione spontanea (ferro- and ferrimagnetismo). Un campo smagnetizzante induce la formazione di domini (di Weiss) (i.e. si formano regioni uniformemente magnetizzate di diversa forma e dimensione).

$$E = E_{ex} + E_k + E_\lambda + E_D$$

E_{ex} energia di scambio, E_k energia magneto-cristallina di anisotropia, E_λ energia magneto-elastica, E_D energia magneto-statica



Valori tipici delle dimensioni delle pareti di dominio sono nel range 10 - 100 nm.



Lo spessore delle pareti di dominio dipende dall'energia di anisotropia e dall'energia di scambio:

$$\delta = \pi\sqrt{A/K}$$

A = densità di energia di scambio (J/m^2), K = densità di energia di anisotropia magnetica (J/m^2)

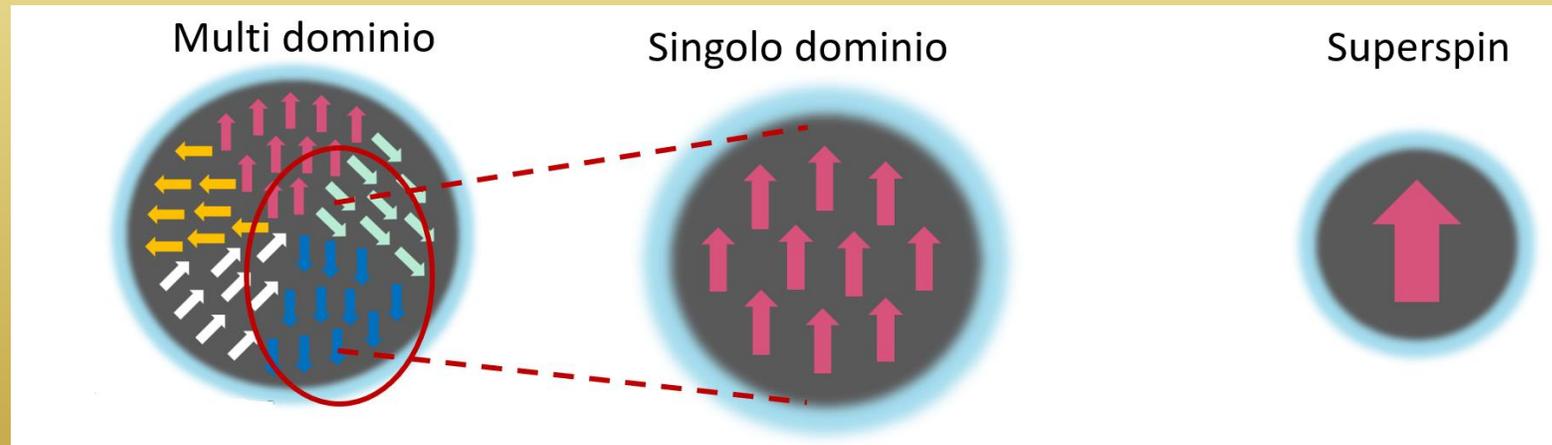
Nanomagnetismo per Nanoparticelle «Classiche»

L'energia totale della parete per unità di area è: $E_{\sigma}=2(AK)^{1/2}$

Riducendo le dimensioni del cristallo: competizione tra E_{σ} e energia magnetostatica E_{λ} . Mentre E_{λ} scala col volume, E_{σ} scala con la superficie

→ Esiste un limite inferiore delle dimensioni, D , che corrisponde allo stato di singolo dominio.

$$D = 18 E_{\sigma} / \mu_0 M_S^2$$



Valori Tipici di D	
Fe	15 nm
Co	70 nm
Ni	55 nm
NdFeB	100 nm
Fe_3O_4	128 nm
$\gamma-Fe_2O_3$	166 nm

Quando $D < \delta$ tutti gli spins sono accoppiati (Energia di Scambio costante). L'inversione di M avviene attraverso un moto coerente di tutti gli spins della particella.

Nanoparticelle a Singolo Dominio

Le nanoparticelle a singolo dominio sono piccoli ferromagneti al di sotto di un certo diametro critico d_c

Superparamagnetismo (superspin)

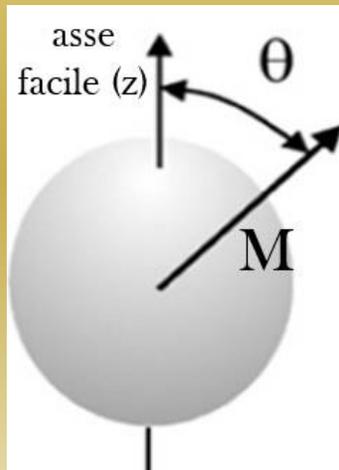
Il superspin tende ad allinearsi lungo l'asse di facile magnetizzazione.

Energia di Anisotropia

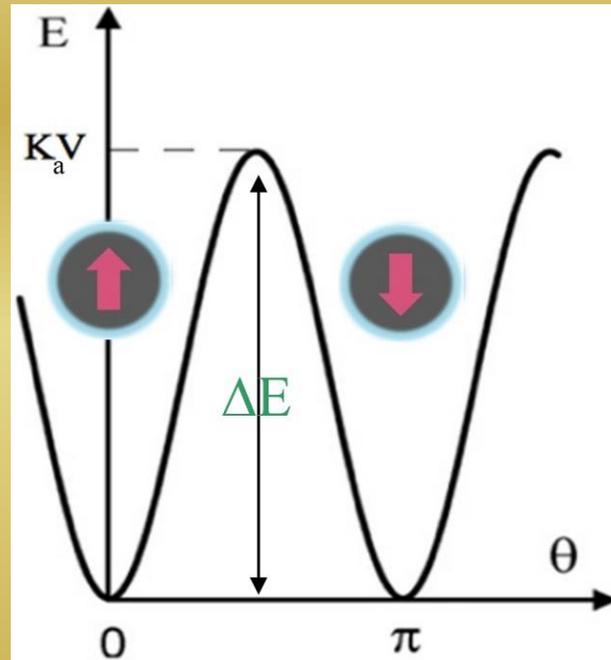
$$E_{\text{anis}} = K_a V \sin \theta$$

K_a = cost. di anisotropia

V = vol. particella



Modello di Stoner - Wohlfarth *



Minimi a $\theta = 0$ e $\theta = \pi$

Se le NPs interagiscono: **Modello di Vogel - Fulcher[§]**, $\tau_N = \tau_0 \exp[\Delta E/k_B(T-T_0)]$

NP superparamagn.: cristallo FM piccolo tale da essere costituito da un solo dominio

Energia di barriera: $\Delta E = K_a V$

K_a = costante di anisotropia

V = volume della particella

Se $k_B T \geq K_a V$
M flippa

$\tau_N = \tau_0 \exp(\Delta E/k_B T)$
Tempo di correlazione di Néel

Anche quando $H = 0!$

*Burrows, F., A Model of Magnetic Hyperthermia, The University of York, Department of Physics, March 2012

§Batlle, X., & Labarta, A., Finite-size effects in ne particles: magnetic and transport properties. Journal of Physics D: Applied Physics, 35, R15, 2002

Nanoparticelle a Singolo Dominio

Se applico \mathbf{H} lungo l'asse di facile magnetizzazione l'energia d'interazione tra il superspin della particella ed il campo dipende solo dal coseno dell'angolo tra i due

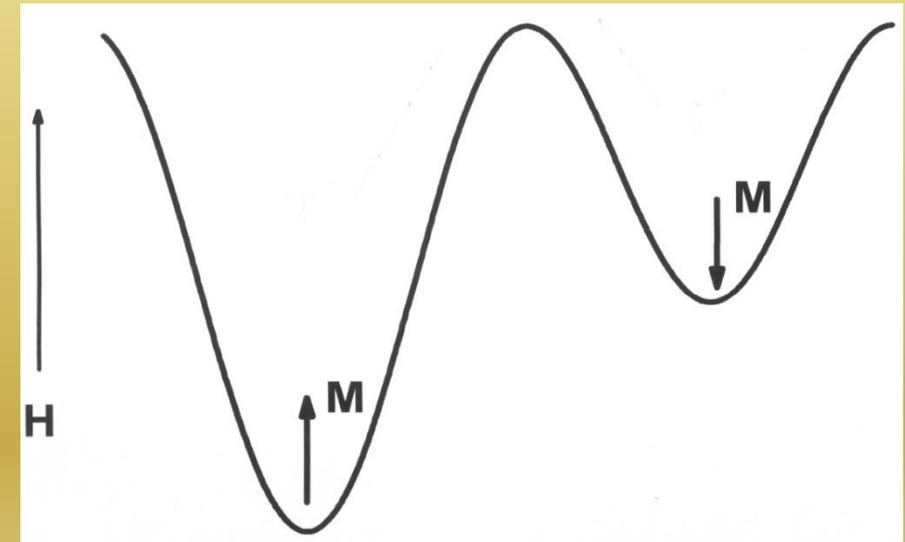
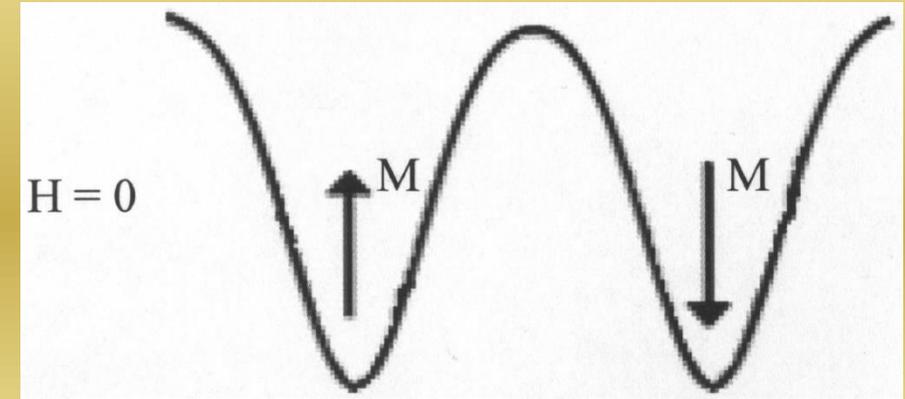
$$E(\theta) = K_a V \sin^2 \theta - H M \cos \theta$$

La barriera di energia risulta quindi diventare:

$$E_B(H) = K_a V \left(1 - \frac{H}{H_a}\right)^2$$

$$H_a = 2K_a/M$$

campo di anisotropia per il quale la barriera di anisotropia svanisce



Risonanza Magnetica per Immagini (MRI)

Tecnica utilizzata in radiologia per formare immagini dell'anatomia e dei processi fisiologici del corpo.

- ❖ Non invasivo
- ❖ Buona risoluzione spaziale
- ❖ Buona risoluzione temporale



L'intensità dell'immagine MRI (il contrasto) dipende da

PARAMETRI INTRINSECI

Densità locale del protone (acqua, grasso, ..)

Tempi di rilassamento nucleare (T_1 e T_2)

Differenze nella suscettività magnetica

PARAMETRI ESTRINSECI

Campo magnetico (di solito 1.5 T)

Tempi della sequenza di impulsi

Agenti di contrasto (CA)

Risonanza Magnetica per Immagini (MRI)

Tecnica utilizzata in radiologia per formare immagini dell'anatomia e dei processi fisiologici del corpo.

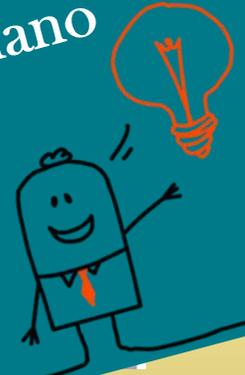
- ❖ Non invasivo
- ❖ Buona risoluzione spaziale
- ❖ Buona risoluzione temporale



Con gli AGENTI DI CONTRASTO i tempi di rilassamento nucleare cambiano

Migliore contrasto dell'immagine e evidenza di patologie

Segnale MRI: $s(t) = \rho(H) e^{-TE/T2} (1 - e^{-TR/T1})$



dipende da

PARAMETRI ESTRINSECI

Campo magnetico (di solito 1.5 T)

Tempi della sequenza di impulsi

Differenze nella suscettività magnetica

Agenti di contrasto (CA)

Nanoparticelle come Agenti di Contrasto per MRI

AGENTI di CONTRASTO per MRI

PARAMAGNETICI
(sistemi a base di Gd)

SUPERPARAMAGNETICI
(sistemi a base di ferriti)

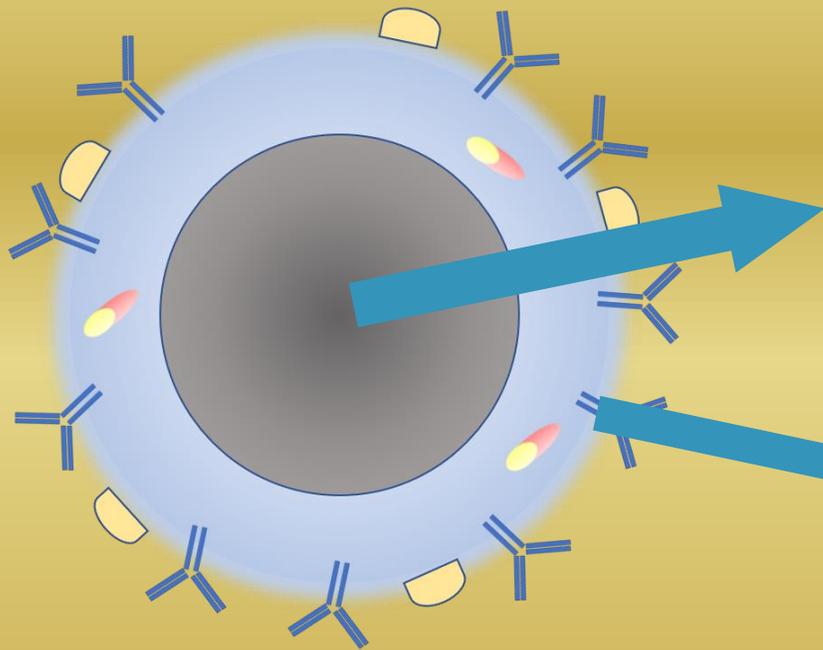
- L'efficienza di un AdC nel ridurre T_1 e T_2 è valutata misurando la **rilassività nucleare r_i** ($i=1,2$), che rappresenta il rate di rilassamento dei nuclei di idrogeno in presenza di 1mM di agente di contrasto
- Il rate di rilassamento nucleare è la somma del contributo diamagnetico (assenza di AdC) e di quello paramagnetico (presenza di AdC)

$$\frac{1}{T_{i,oss}} = \frac{1}{T_{i,d}} + \frac{1}{T_p} \quad \frac{1}{T_{i,oss}} = R_{i,oss} = \frac{1}{T_{i,d}} + r_i c \quad c = \text{conc. AdC in mM/L}$$

- Sistemi T_1 -rilassanti: $R_2/R_1 < 2$ (generalmente paramagnetici) \rightarrow AdC POSITIVI (spot brillanti)
- Sistemi T_2 -rilassanti: $R_2/R_1 > 2$ (generalmente superparamagnetici) \rightarrow AdC NEGATIVI (zone scure)

Nanoparticelle come Agenti di Contrasto per MRI

Agenti di contrasto superparamagnetici



CORE MAGNETICO

Generalmente ossidi di ferro come la magnetite (Fe_3O_4) e la maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).
Ben tollerati dal corpo umano

COATING

Modifica della superficie della particella per renderla biocompatibile e specifica

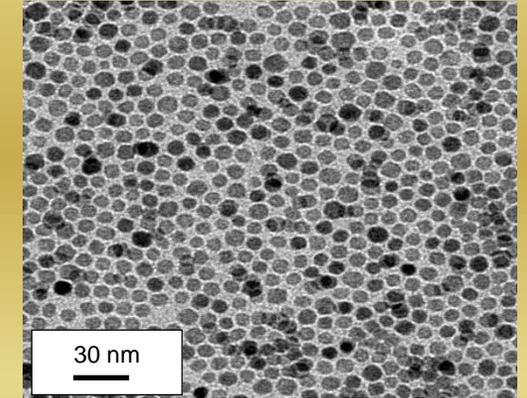
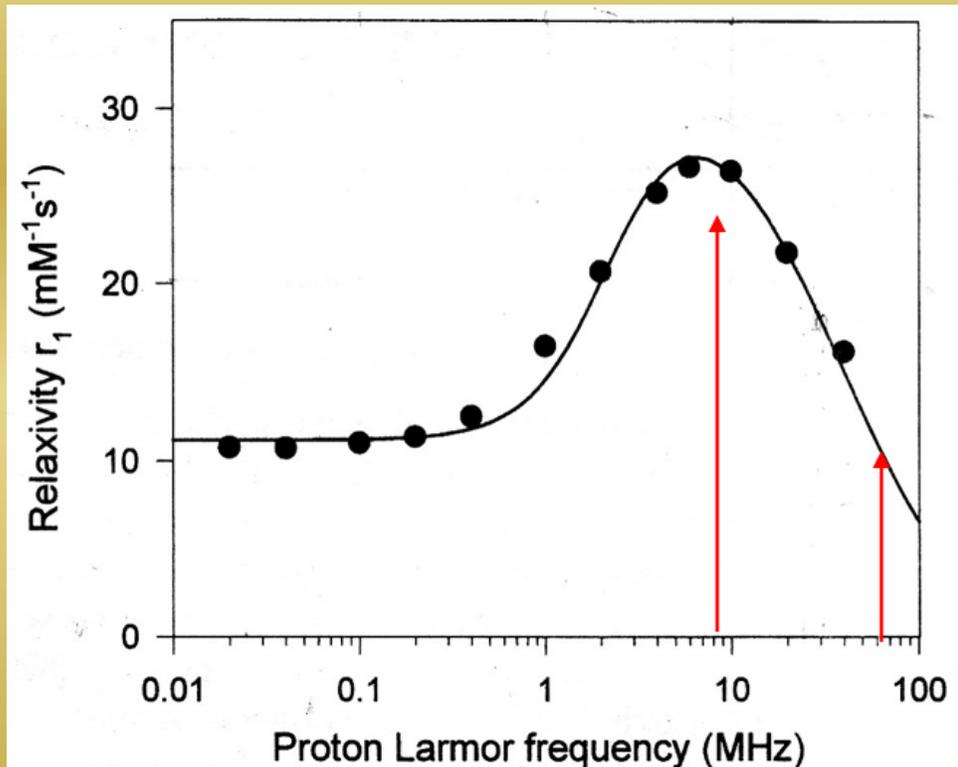


Immagine TEM di NPs superparamagnetiche ($d = 8 \text{ nm}$)

1. Questi composti hanno un alto momento magnetico intrinseco dovuto all'allineamento degli spin elettronici degli ioni paramagnetici al campo magnetico esterno applicato.
2. Drastica Riduzione dell'intensità del segnale
3. Le particelle superparamagnetiche sono ossidi di ferro come la magnetite (Fe_3O_4), la maghemite ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ tetragonale) e l'ematite ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ esagonale)

Nanoparticelle come Agenti di Contrasto per MRI

Studi pre-clinici con NMR



Studio sistematico della rilassività nucleare (efficienza degli AdC) in funzione delle dimensioni del core, della forma, del coating, del tipo di ione magnetico anche per trovare un modello teorico del rilassamento in funzione della frequenza (campo statico applicato).

Studi MRI per il contrasto di Immagine

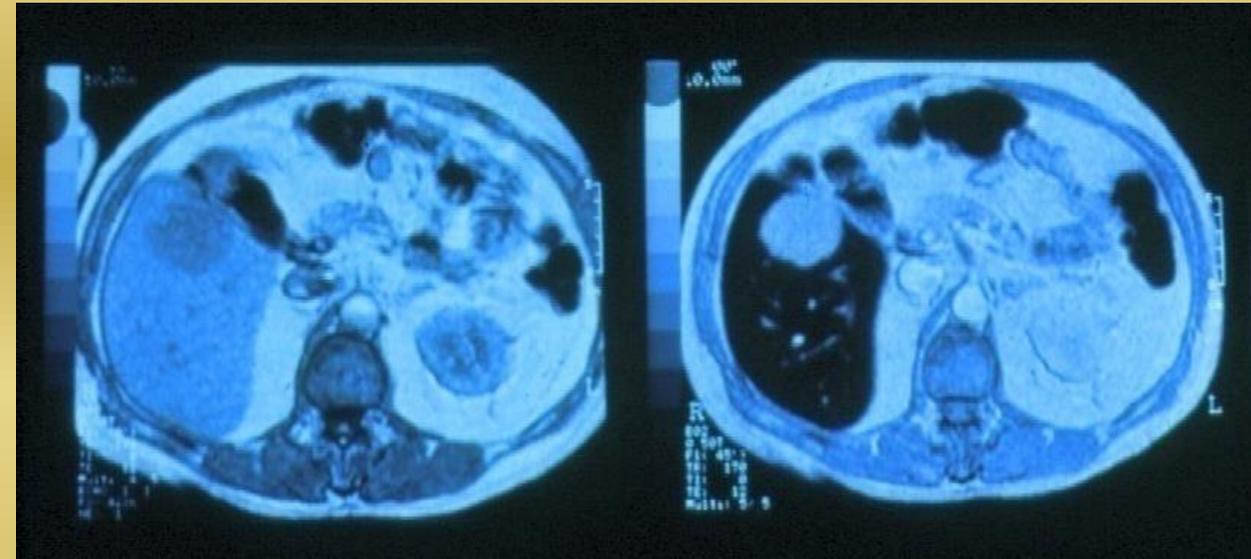


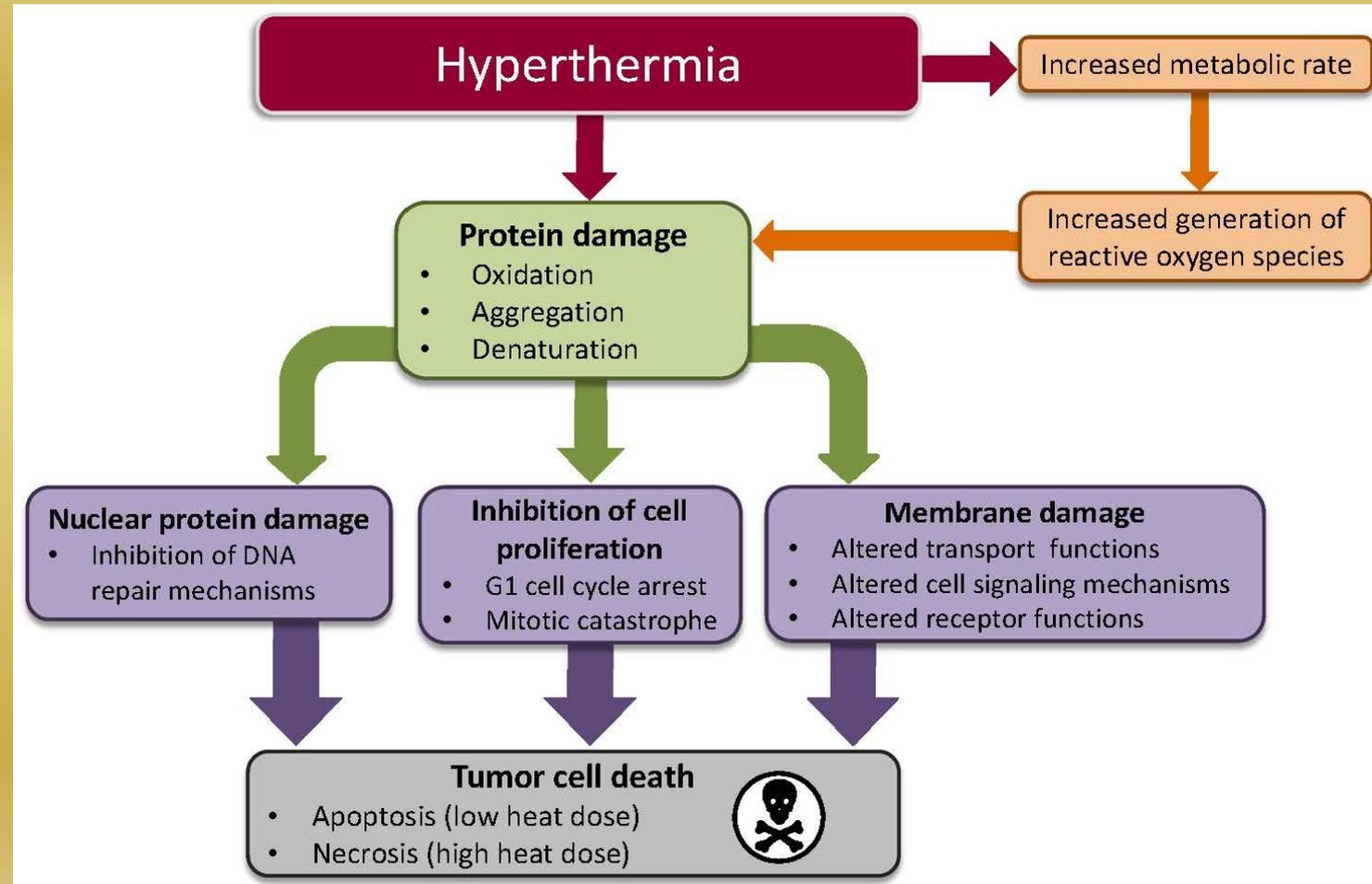
Immagine MRI dell'addome prima (sinistra) e dopo (destra) l'iniezione di un agente di contrasto negativo.

EndoremTM ... ossido di rame superparamagnetico associato al destrano per somministrazione endovenosa come agente di contrasto MRI viene **preso dai macrofagi**. I tessuti quali le metastasi, il cancro primario al fegato, le cisti e vari tumori benigni, mantengono la loro intensità di segnale normale, cosicchè il contrasto tra tessuto normale e anormale è incrementato.

Ipertermia

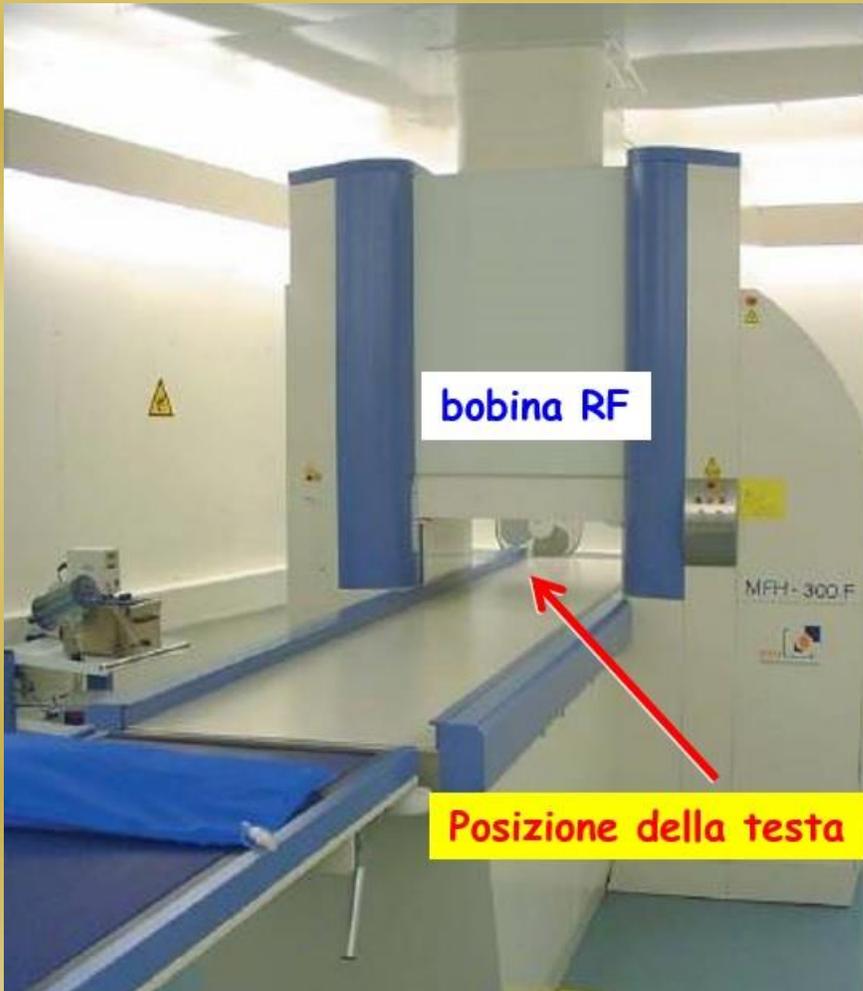
• **TERMOABLAZIONE:** se la temperatura viene aumentata a $t > 50^{\circ}\text{C}$ alta a sufficienza da causare l'immediata morte cellulare

• **IPERTERMIA:** fa riferimento ad un aumento più piccolo di temperatura, solitamente a $40-45^{\circ}\text{C}$, che rende le cellule suscettibili a varie forme di danneggiamento quali l'apoptosi, che porta ad una conseguente morte cellulare.



Nanoparticelle per Ipertermia Magnetica Fluida

L'**Ipertermia Magnetica Fluida** permette di controllare strettamente la regione sotto trattamento usando **Nanoparticelle Magnetiche** (Magnetic Nanoparticles (MNPs)) come agenti riscaldanti.



Usata in clinica (Germania, Polonia, USA) sul glioblastoma e sul
sulla prostata (Sito web: <http://www.magforce.de/en/home.html>)

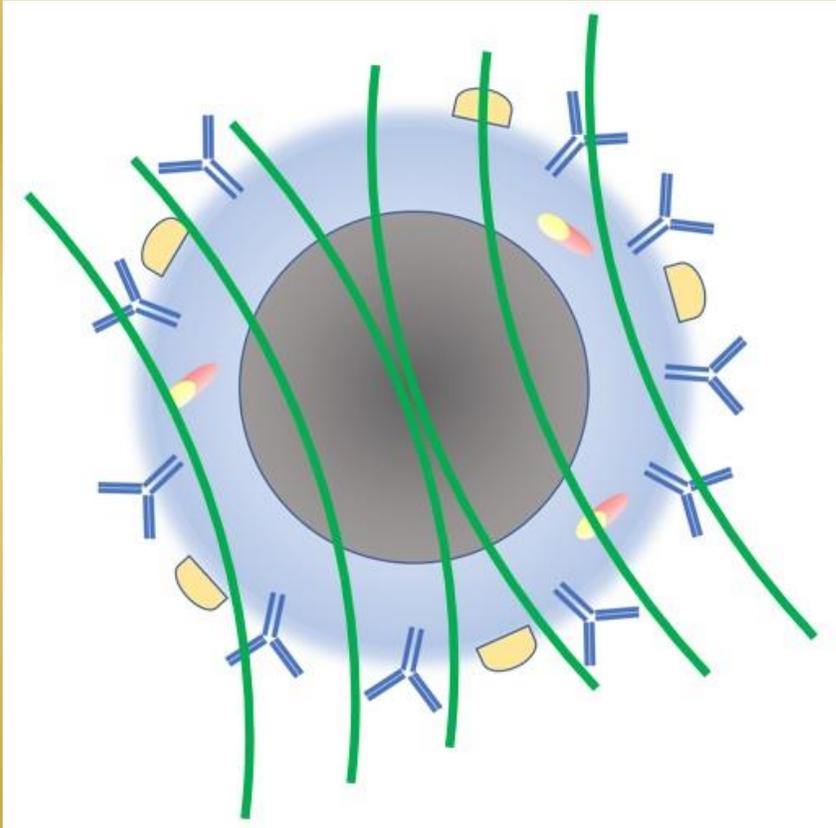
- **Riscaldamento** attraverso l'applicazione di un **campo magnetico AC** per mezzo dell'attivazione delle MNPs direttamente iniettate nella massa tumorale ad alte dosi (ca. 50 mg/cm³).
- Tipicamente: $\nu \sim 100$ kHz, ampiezza ~ 10 kA/m.
- Effetti collaterali trascurabili

Per specificare **l'efficienza delle MNPs nel rilasciare calore**, si misura lo **Specific Absorption Rate (SAR)** definita come la potenza assorbita per massa di tessuto e viene misurata in W/kg.

Sicurezza (Criterio di Brezovich)*:

$$H \cdot \nu = 4.85 \cdot 10^8 \text{ Am}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Ipertermia Magnetica Fluida - Meccanismi di Riscaldamento



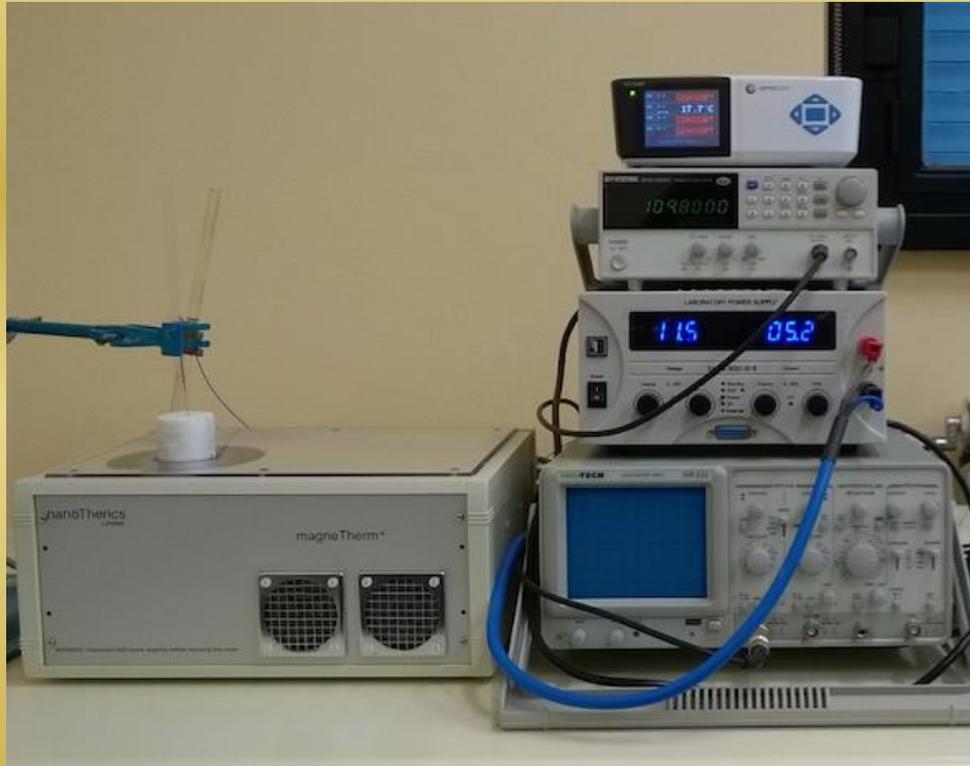
L'energia viene assorbita dal **campo magnetico alternato** e trasformata in calore mediante uno o una combinazione dei seguenti meccanismi:

Inversione della magnetizzazione all'interno di un materiale magnetico

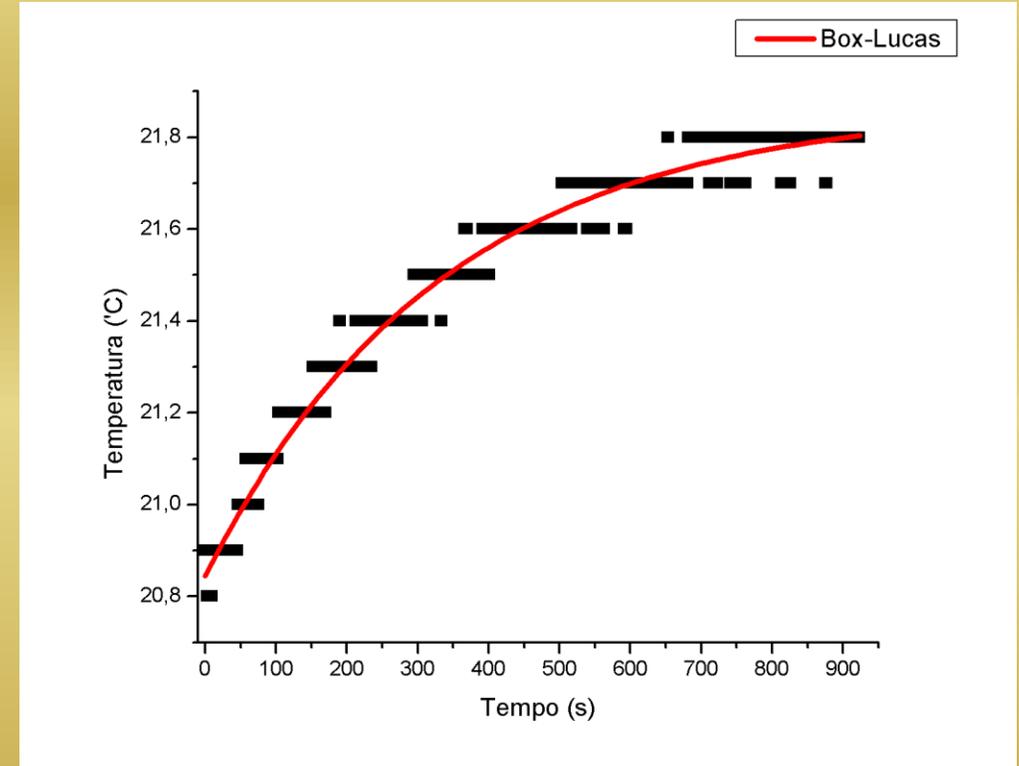


Rotazione del materiale magnetico rispetto all'ambiente circostante

Ipertermia Magnetica Fluida - Studi Pre-Clinici

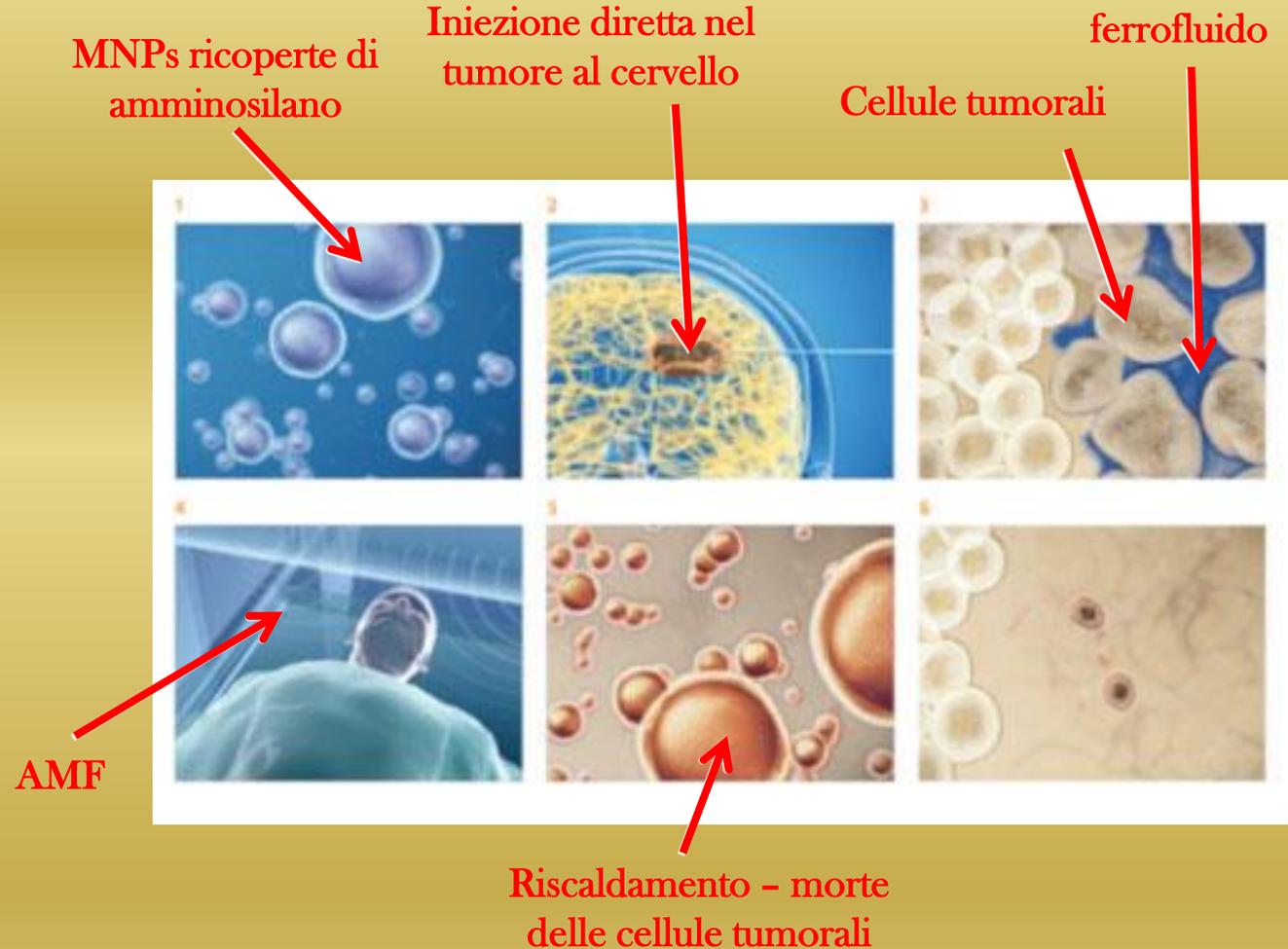
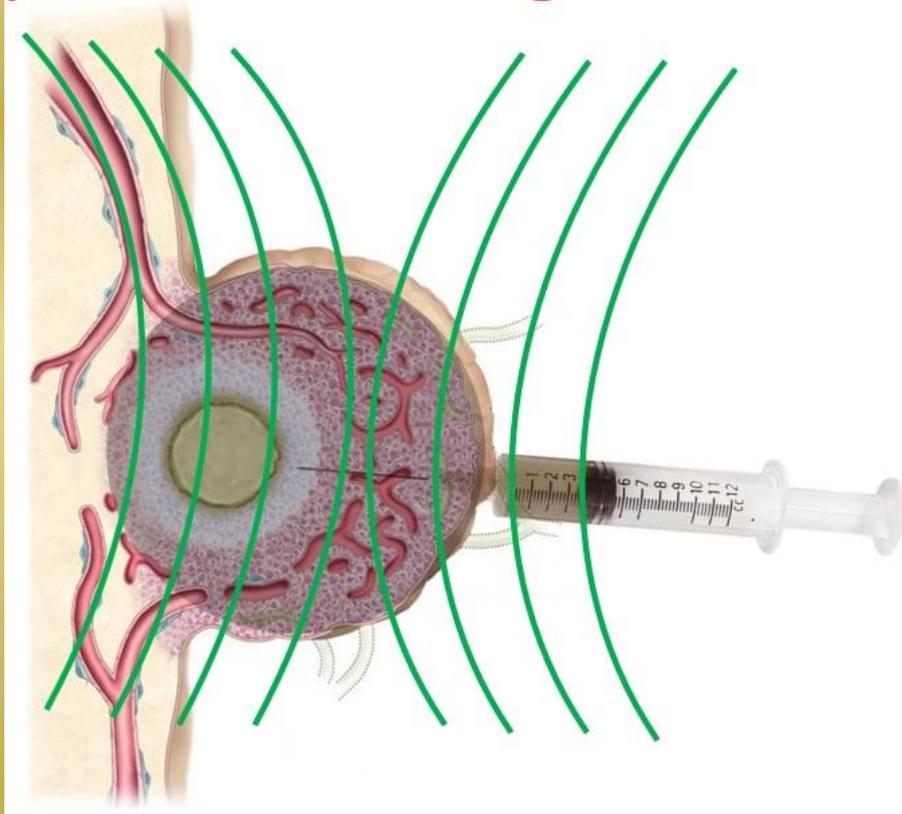


MAGNETHERM di NANOTHERICS per lo studio in laboratorio del rilascio di calore di MNPs (SAR)



Output di Magnetherm: una curva della Temperatura in funzione del Tempo. Da cui ricavare SAR

Ipertermia Magnetica Fluida - Applicazioni Cliniche



Studio dei Nanomagneti Molecolari

- Anche nei **Magneti Molecolari** per studiarne i processi fisici fondamentali e per le loro applicazioni dobbiamo seguire i **tempi caratteristici dei sistemi**.

Come rivelare la dinamica dei sistemi?



Con il concetto di risonanza

- Il fenomeno della risonanza consiste in una **risposta “aumentata” dei sistemi** (molla, chitarra/microfono, ponti, nuclei, elettroni, molecole,...) **sollecitati da una azione esterna** agente a **frequenze proprie** dei sistemi stessi. Quando si ha risonanza **c'è un picco nella risposta del sistema**

Nanomagneti Molecolari e Risonanza

Le condizioni **f** per osservare una risonanza tipica dei moti all'interno del sistema investigato:

stimolare il sistema con una frequenza ω_{meas}

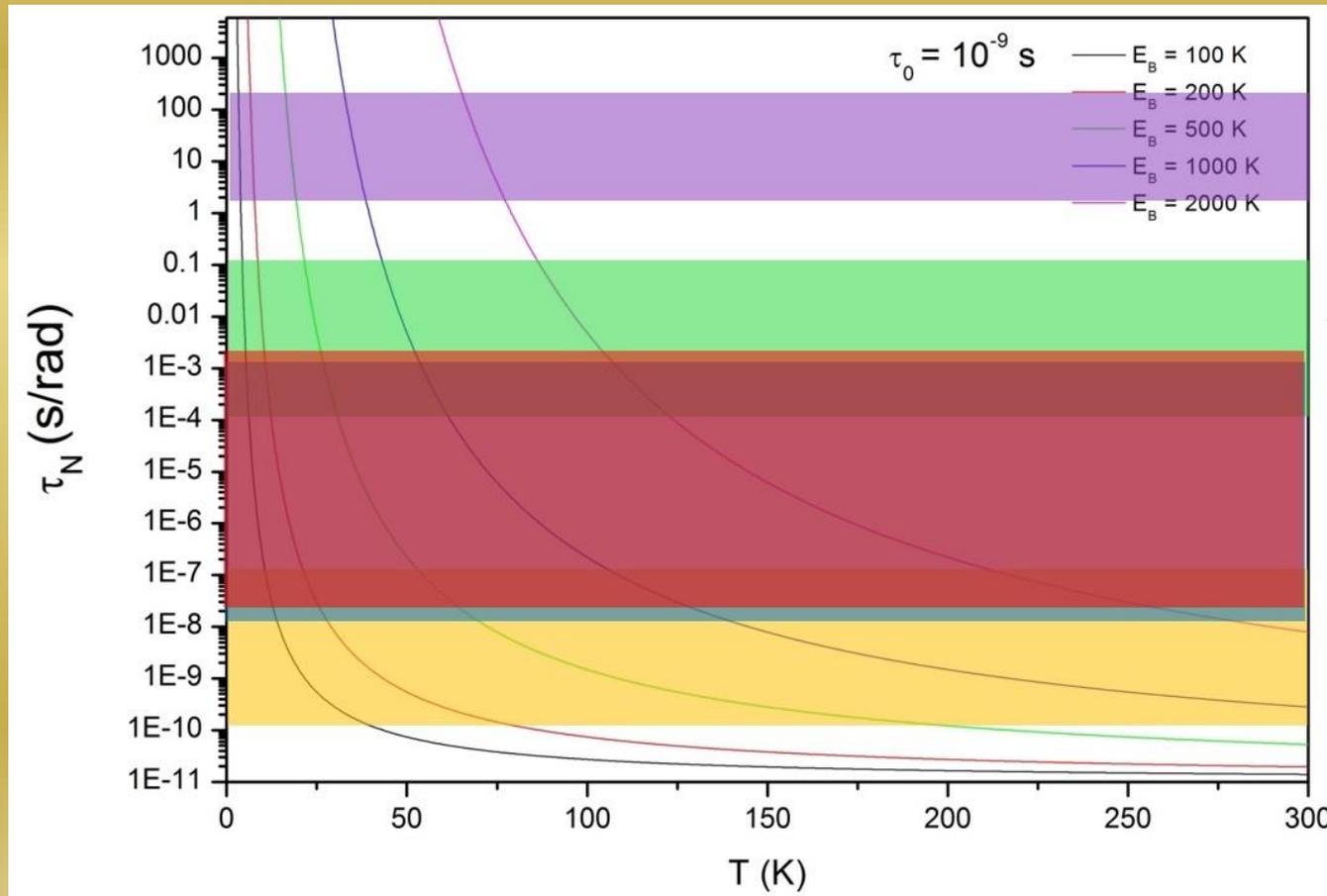
Vicina alla tipica frequenza del sistema $\nu_c = 1/\tau_c$:

$$\omega_{\text{meas}} \tau_c \approx 1$$

Possibili moti: moto dello spin,
moto browniano, moto molecolare

Studio dei Nanomagneti Molecolari

Si possono usare varie tecniche per rivelare le proprietà magnetiche dei sistemi nanomagnetici, tecniche che diano una **funzione di risposta** (e.g. calore specifico, suscettività magnetica) a perturbazioni esterne.



Magnetometria DC

Suscettività AC

MUSR

NMR

Spettroscopia

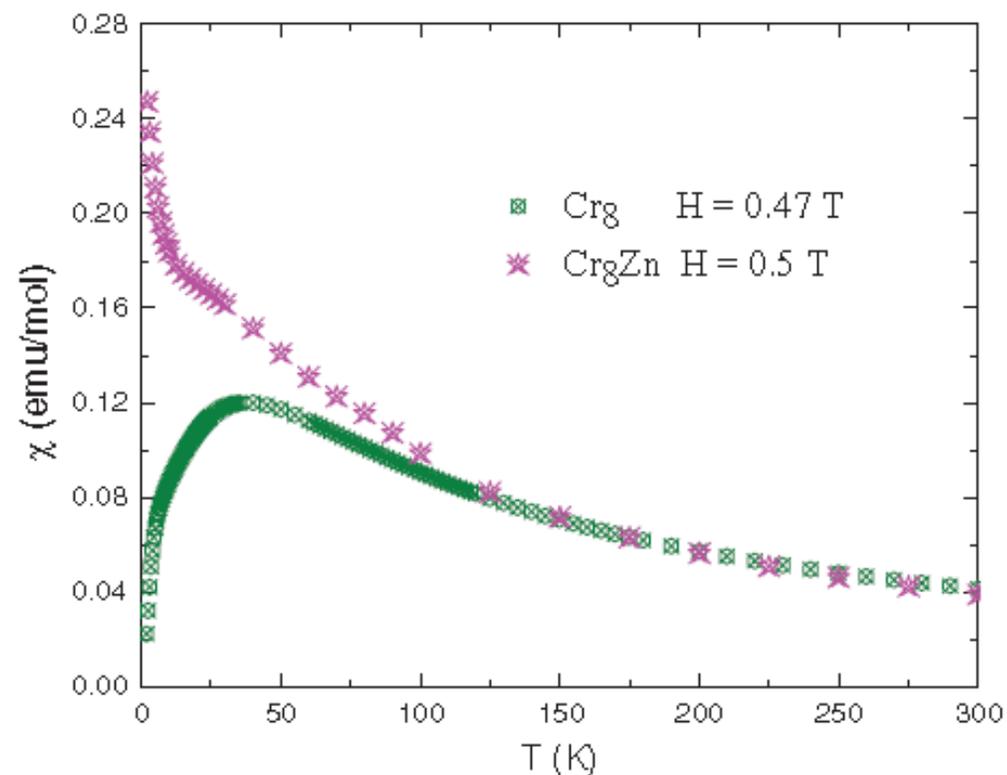
Mössbauer

Per le nanoparticelle superparamagnetiche il bloccaggio è netto per $\tau_{\text{misura}} = \tau_N$ ad una certa temperatura.

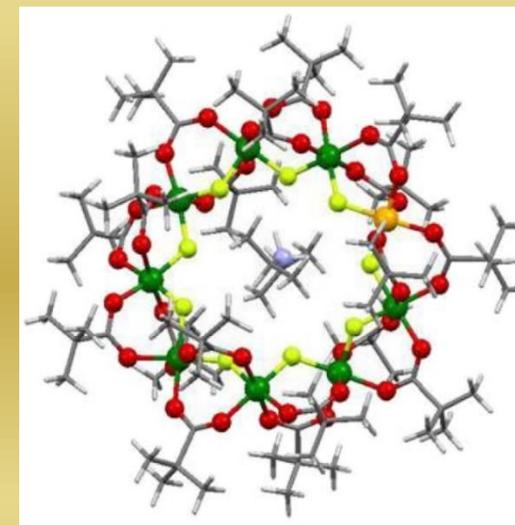
Nanomagneti Molecolari – Suscettività DC

Anelli Molecolari Magnetici

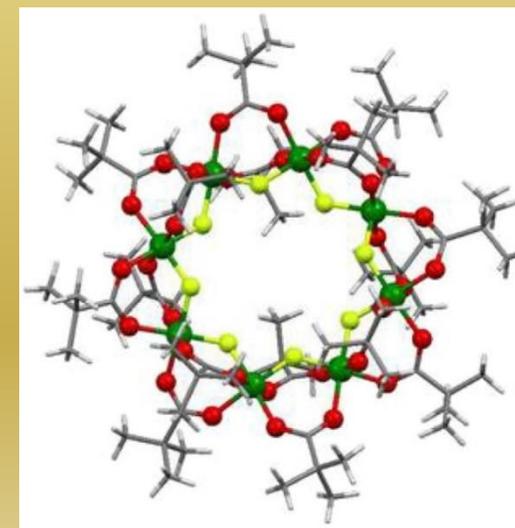
Legge di Curie ($\chi = C/T$) per $T > 100\text{K}$



Solo un atomo fa la differenza!!

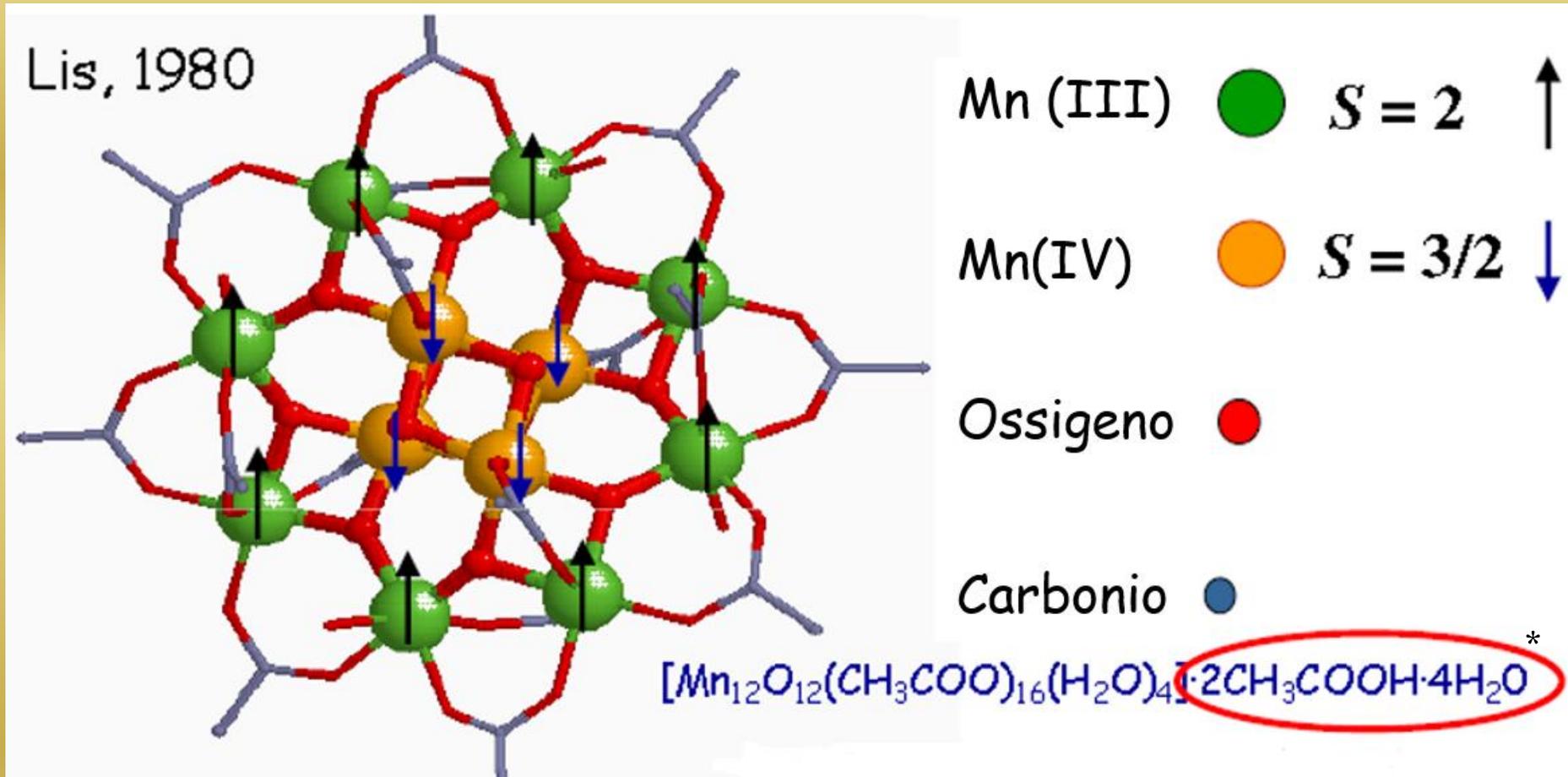


Anello Aperto Cr_8Zn



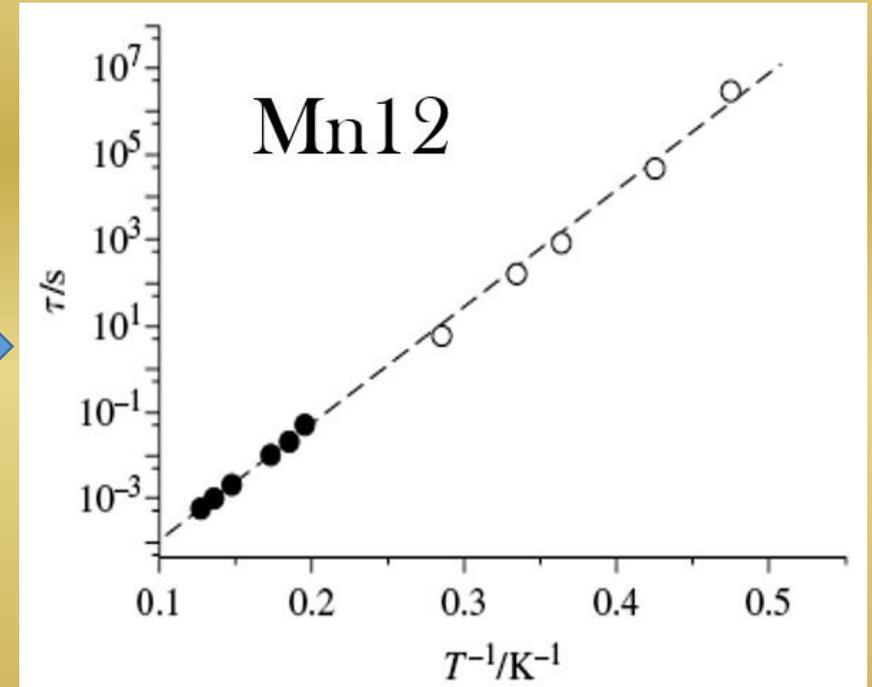
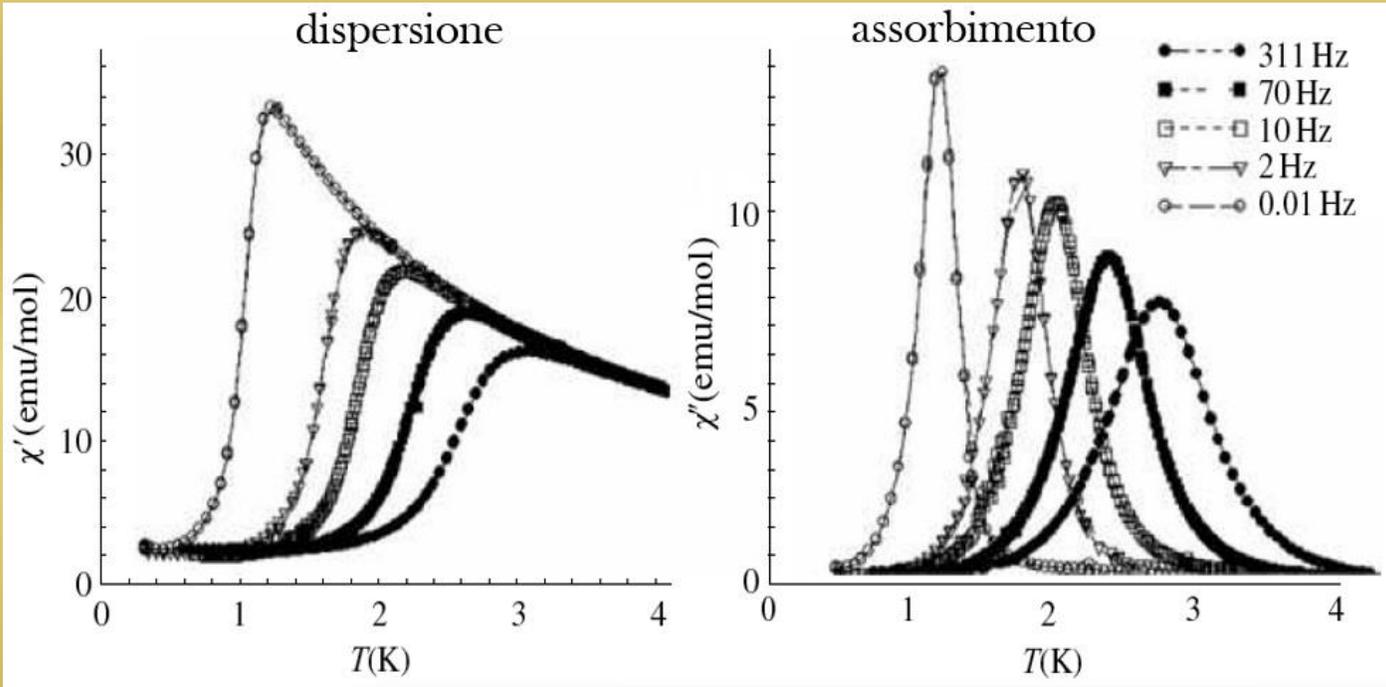
Anello Chiuso Cr_8

Nanomagneti Molecolari - Mn12



Nanomagneti Molecolari - Suscettività AC

Tipici dati di **suscettività AC** : variando la frequenza



Massima risposta per $\omega_{AC}\tau = 1$

τ = tempo di correlazione degli spins

i.e. tempo di Néel!

Grafico del tempo di correlazione degli spins τ in funzione della temperatura ottenuto dalle misure di Suscettività AC

Bloccaggio degli Spins: temperatura di bloccaggio

Un'altra fonte per capire
la funzione di risposta dei sistemi
è legata ad

una tecnica storica per Pavia:

Risonanza Magnetica Nucleare

Risonanza Magnetica Nucleare



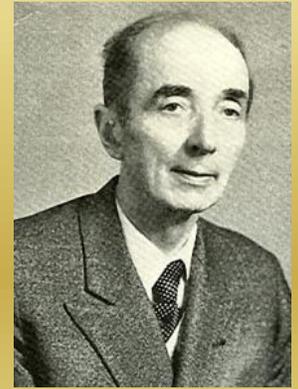
I. I. Rabi*

1944

Premio Nobel per la Fisica a Isidor Isaac Rabi «per il suo metodo di risonanza per registrare le proprietà magnetiche dei nuclei atomici».

1948/50

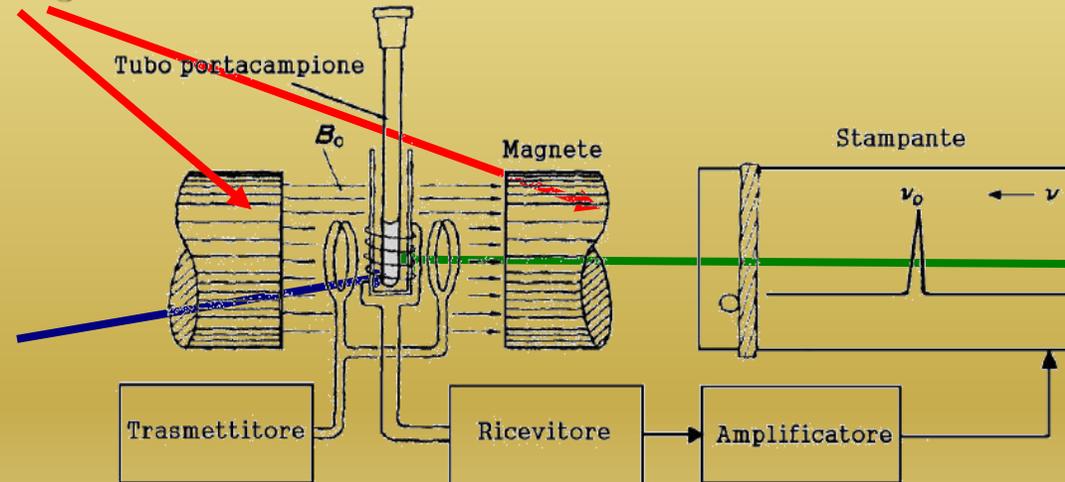
Esperimenti NMR di Luigi Giulotto (Università di Pavia)



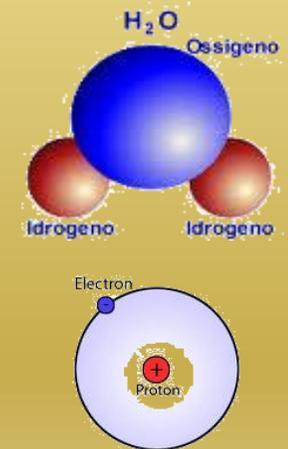
L. Giulotto

Magnete che genera un **campo magnetico statico**

Bobine che generano un **campo magnetico a radiofrequenza**



Campione di H₂O



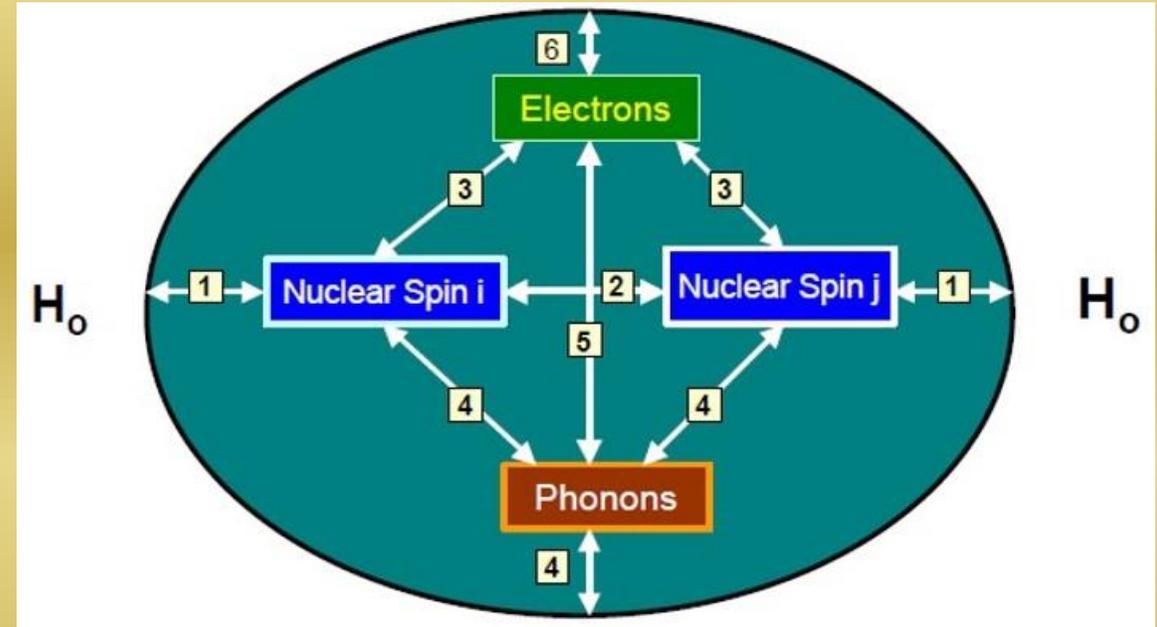
Primo esperimento di NMR **nella materia condensata (nucleo dell'atomo di idrogeno): Bloch - Purcell (1945/46)**§

*I. I. Rabi et al., Phys. Rev. 53, 318 (1938)

§E. M. Purcell et al., Phys. Rev. 69, 37 (1946); F. Bloch, Phys. Rev. 70, 460 (1946)

Risonanza Magnetica Nucleare

Principali Interazioni degli Spins Nucleari



$$H = H_z + H_D + H_{CS} + H_Q + H_{hyp} + H_J + H_{ce}$$

H_z = interazione Zeeman, percorso 1 ($\propto B_0 \sim 10^9$)

H_D = interazioni dipolari tra spins nucleari, percorsi 2,3 ($\propto I \cdot S \cdot r^{-3} \sim 10^{3-5}$)

H_{CS} = interazione di schermaggio chimico, percorsi 6 e 3 ($\sim 1 - 10^5$)

H_Q = interazione quadrupolare (nuclei $I > 1/2$) con gradiente di campo elettrico ∇E , percorso 3 ($10^3 - 10^7$)

H_{hyp} (paramagnetic shift) = interazione iperfine e-n dipolare (pseudocontatto) e di contatto, percorso 3 (influenzato dal 5)

H_J = accoppiamento di scambio J, percorso 2 tramite il percorso 3

H_{ce} = interazione dei nuclei con gli elettroni di conduzione (e.g. nuclei, Knight shift), percorso 3

Risonanza Magnetica Nucleare

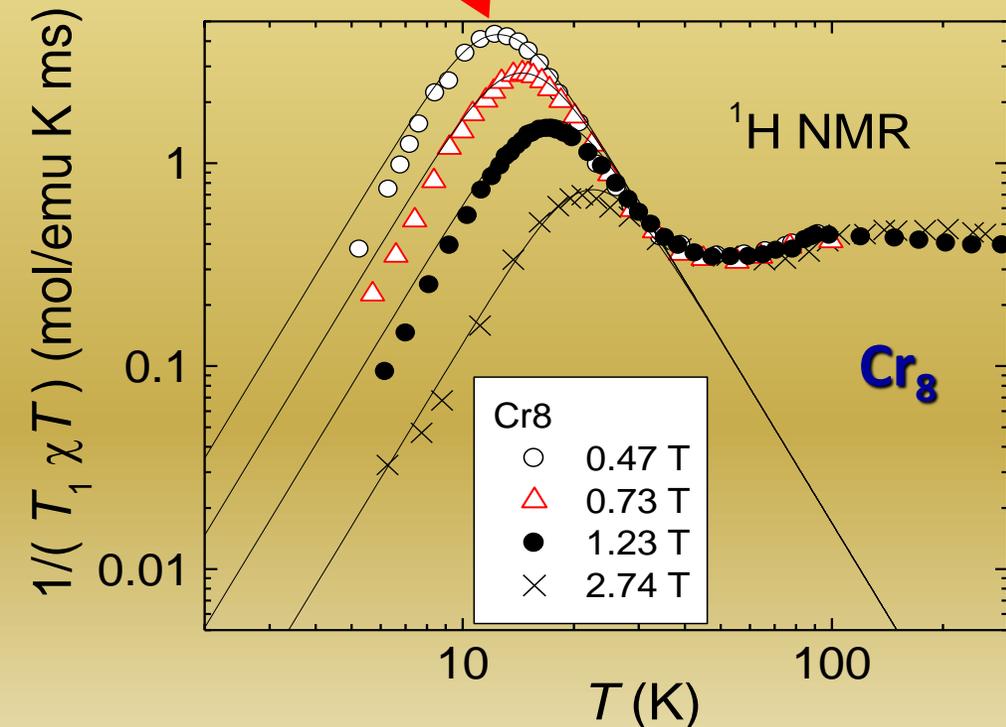
- Spettri di Assorbimento (risposta quasi **statica**)
- Nuclear time to reach equilibrium $1/T_1$:
risposta della **dinamica** nucleare
- T_2

NMR - Dinamica di Spin vs T

- ^1H NMR vs T: andamento secondo una legge BPP (Bloembergen - Purcell - Pound)* (valida per vari anelli e osservata per la prima volta da A. Lascialfari[§]).
- Modello euristico (valido nel range $\sim 5 - 40\text{K}$)[#]:

Picchi quando $\omega_L \tau_c \approx 1$

$$\frac{1}{T_1 \chi T} = A \frac{\tau_c(T)}{1 + \tau_c^2 \omega_L^2} = A \frac{\omega_c(T)}{\omega_c^2(T) + \omega_L^2} \quad \text{con } \omega_c = 1/\tau_c = D T^{3.5}, \omega_L = \gamma_N H.$$



- La posizione e l'intensità del massimo di $1/T_1$ scala con H come un **massimo BPP**
- L'unica ω_c caratteristica è legata all'inverso del tempo medio di vita dei livelli ed è collegata ai campi locali dipolari/iperfini e/o alle interazioni spin - fonone.

* N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.* 73, 679 (1948)

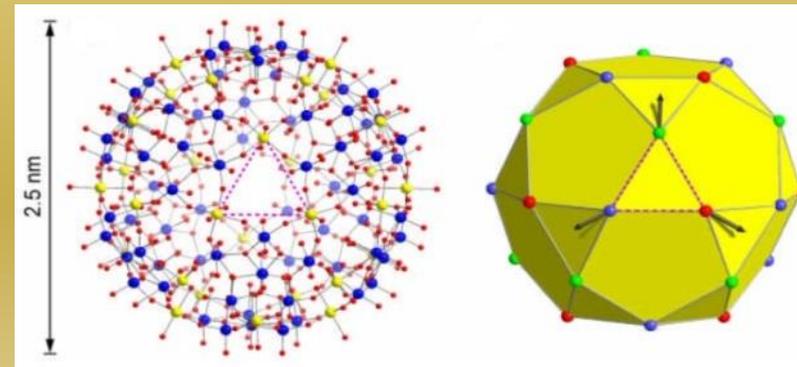
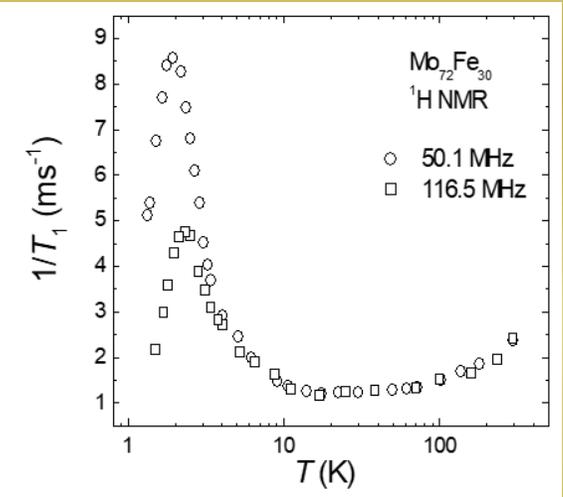
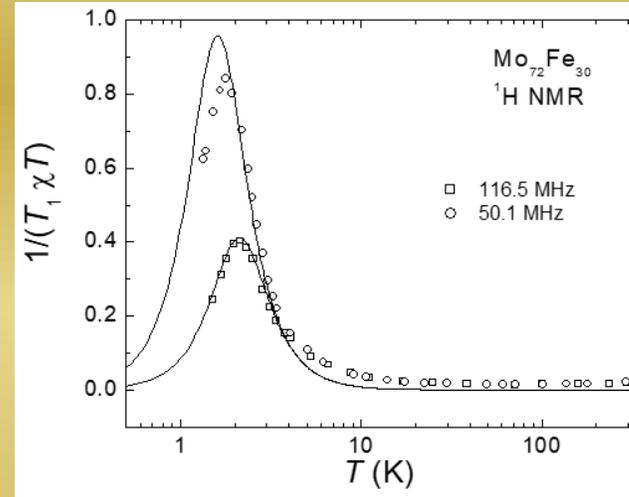
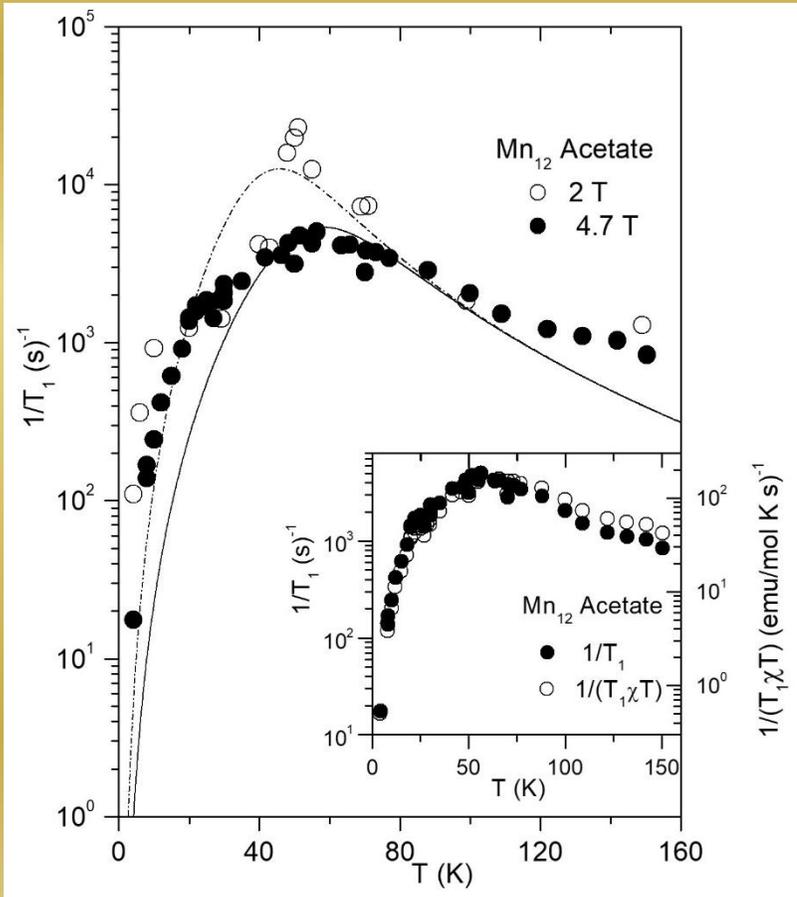
§ A. Lascialfari, D. Gatteschi, F. Borsa, A. Cornia, *Phys. Rev. B* 55, 14341 (1997)

S. H. Baek, M. Luban, A. Lascialfari, E. Micotti, Y. Furukawa, F. Borsa, J. van Slageren, A. Cornia, *Phys. Rev. B* 70, 134434 (2004)

NMR - Dinamica di Spin vs T

Mn₁₂*

Fe₃₀



Stato Fondamentale

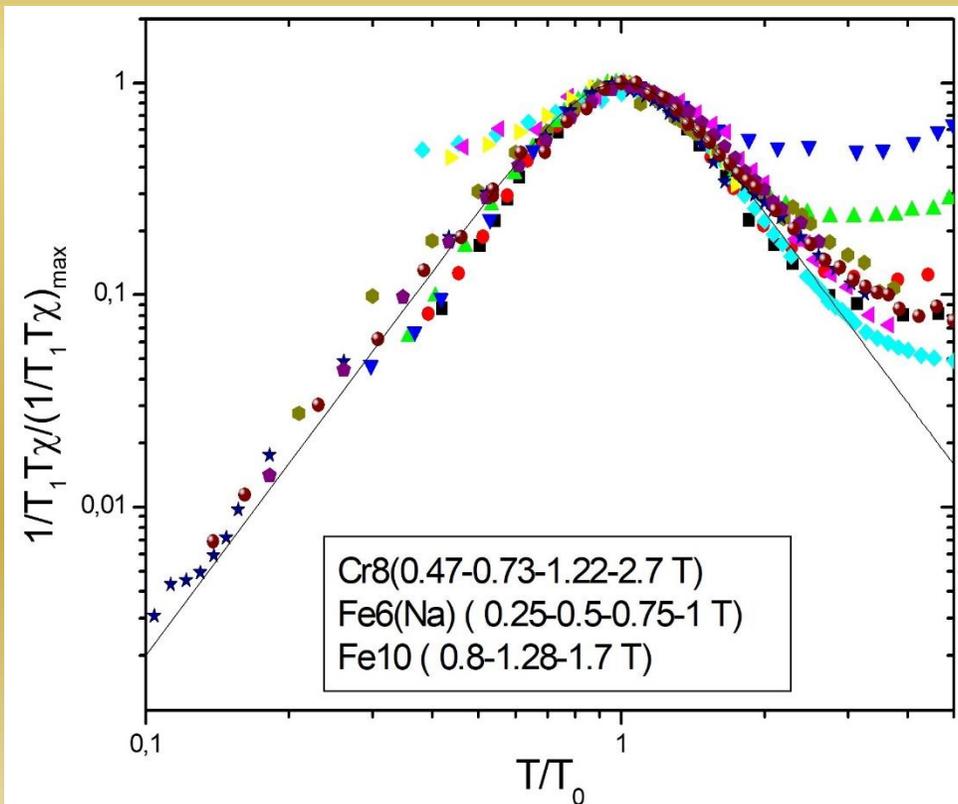
$$S = 0 \quad J = 1.57 \text{ K}$$

*M. Belesi, A. Lascialfari, D. Procissi, Z. H. Jang, F. Borsa, *Phys. Rev. B* 72, 014440 (2005)

NMR - Dinamica di Spin vs T

Legge di Scala Universale per diversi anelli

$$\frac{T_1 \chi T}{\left(\frac{1}{T_1 \chi T}\right)_{max}} = 2 \frac{t^n}{1 + t^{2n}} \quad (n = 3.5) \quad (t = T/T_0)^*$$



IN CONCLUSIONE:

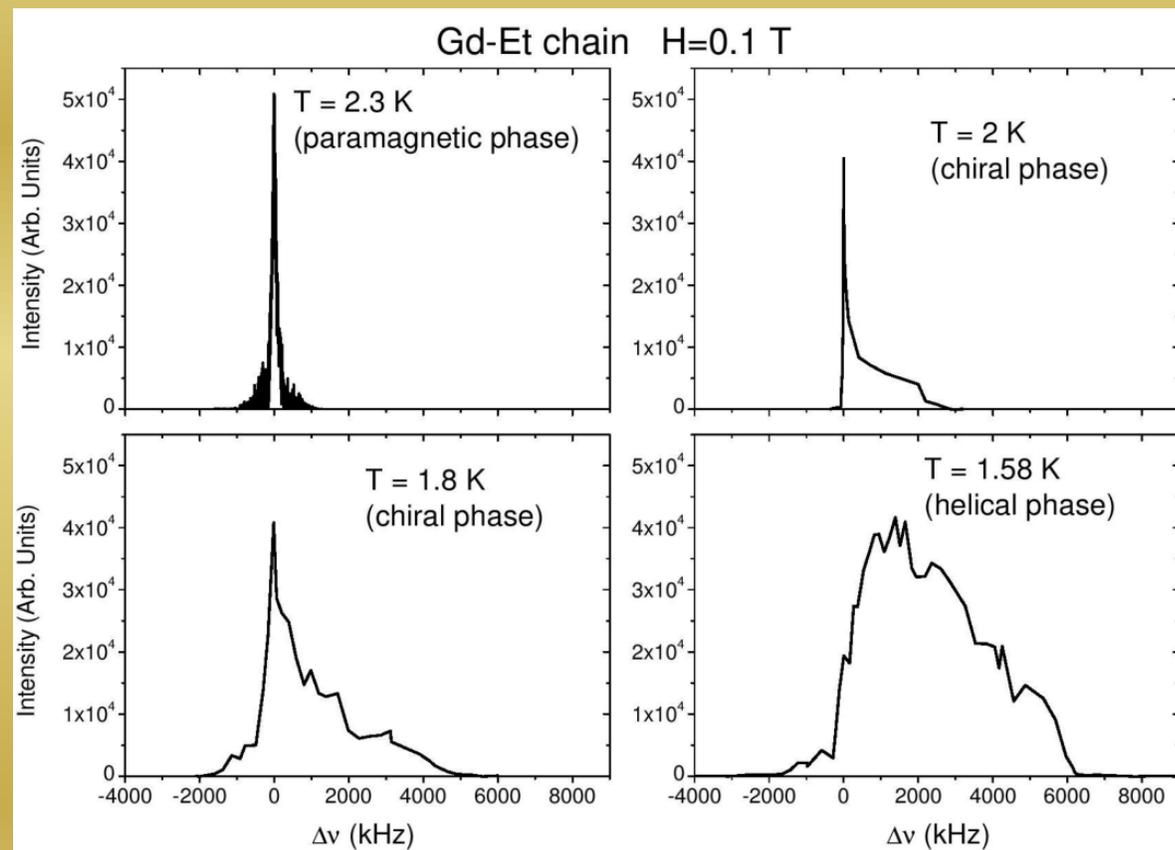
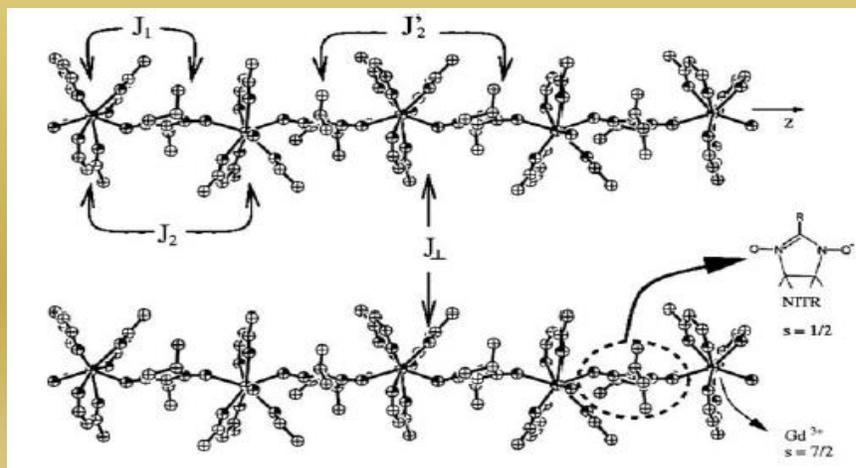
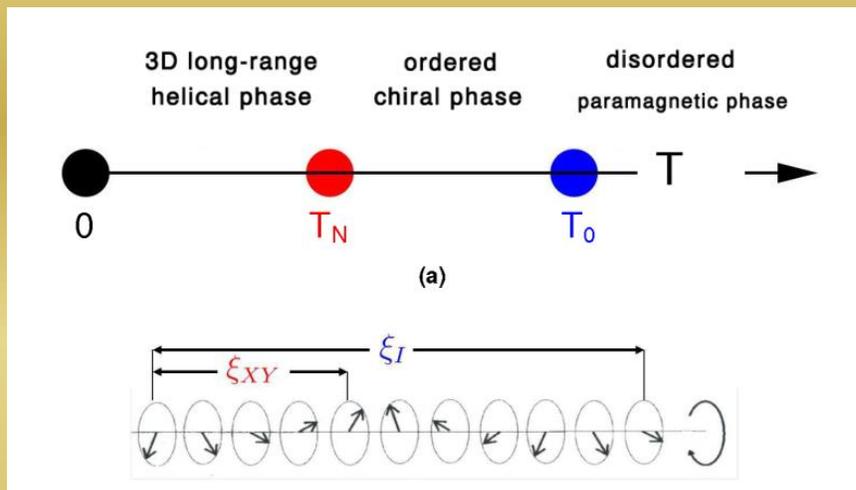
In nanomagneti AFM ad alta simmetria si osserva un aumento di T_1^{-1} a temperature $T_0 \approx J$ che è descritto da una funzione universale per tutti gli anelli con una frequenza di correlazione:

$$\omega_c(T) \propto (T/J)^{3.5}$$

*S. H. Baek, M. Luban, A. Lascialfari, E. Micotti, Y. Furukawa, F. Borsa, J. van Slageren, A. Cornia, *Phys. Rev. B* 70, 134434 (2004)

NMR - Spettri di Assorbimento vs T

Gli spettri ^1H NMR hanno rivelato transizioni di fase in catene elimagnetiche frustrate XY^* come previsto da Villain nella “congettura di Villain”[§]



Improvviso allargamento di riga alle temperature delle transizioni

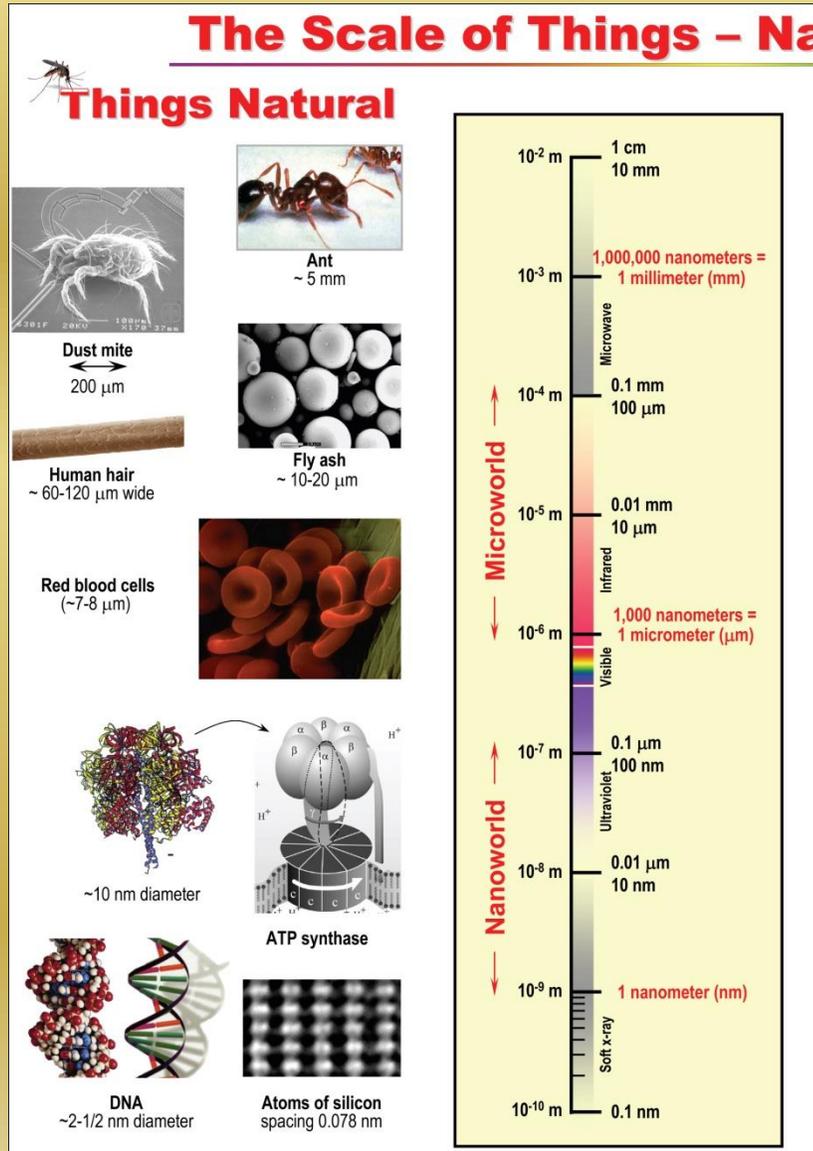
[§]M. Mariani, A. Lascialfari, A. Caneschi, L. Ammannato, D. Gatteschi, A. Rettori, M. G. Pini, C. Cucci, F. Borsa, *Phys. Rev. B* 93, 134410 (2016)

[§]J. Villain, in *Proceedings of the 13th IUPAP Conference on Statistical Physics* [Ann. Isr. Phys. Soc. 2, 565 (1978)]

Sommario

- ✓ Introduzione al concetto di campo magnetico ed ai sistemi magnetici
- ✓ Nanosistemi: tipologie di nanomagneti molecolari e ambiti di applicazione
- ✓ Effetti «classici»
- ✓ Effetti quantistici e loro applicazioni
- ✓ Conclusioni

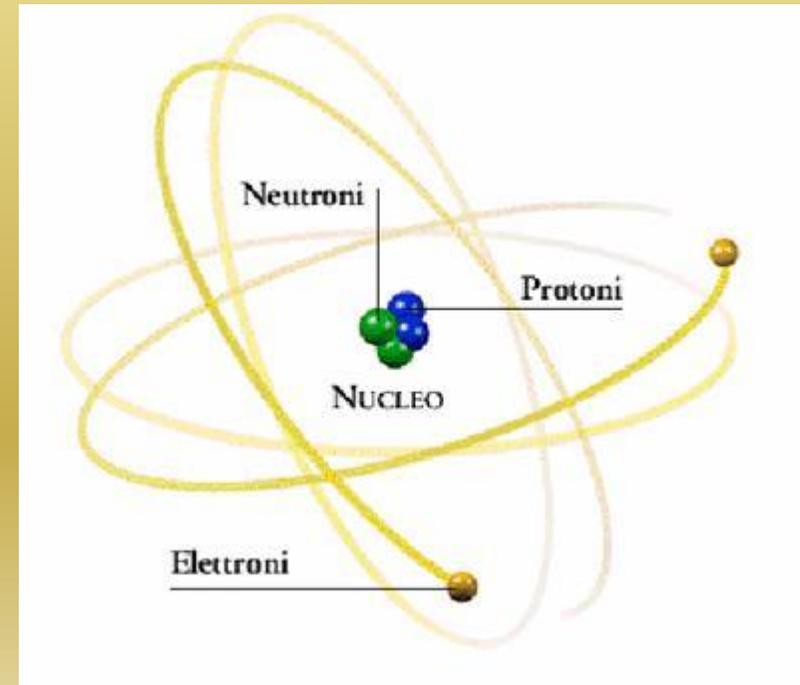
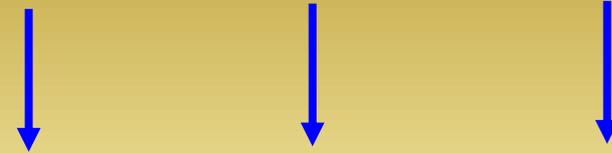
Struttura Atomica e Nucleare



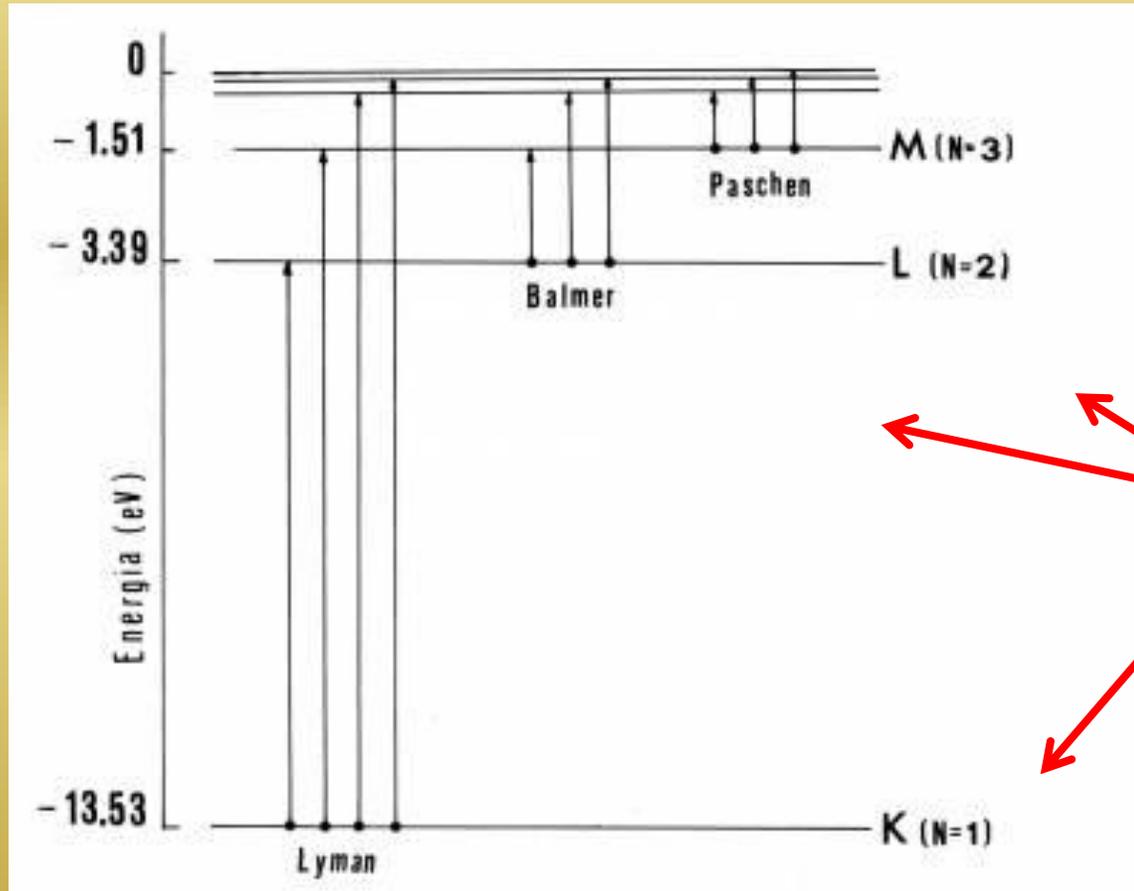
Organi → tessuti → molecole

→ Atomi → nuclei

Particelle atomiche e subatomiche

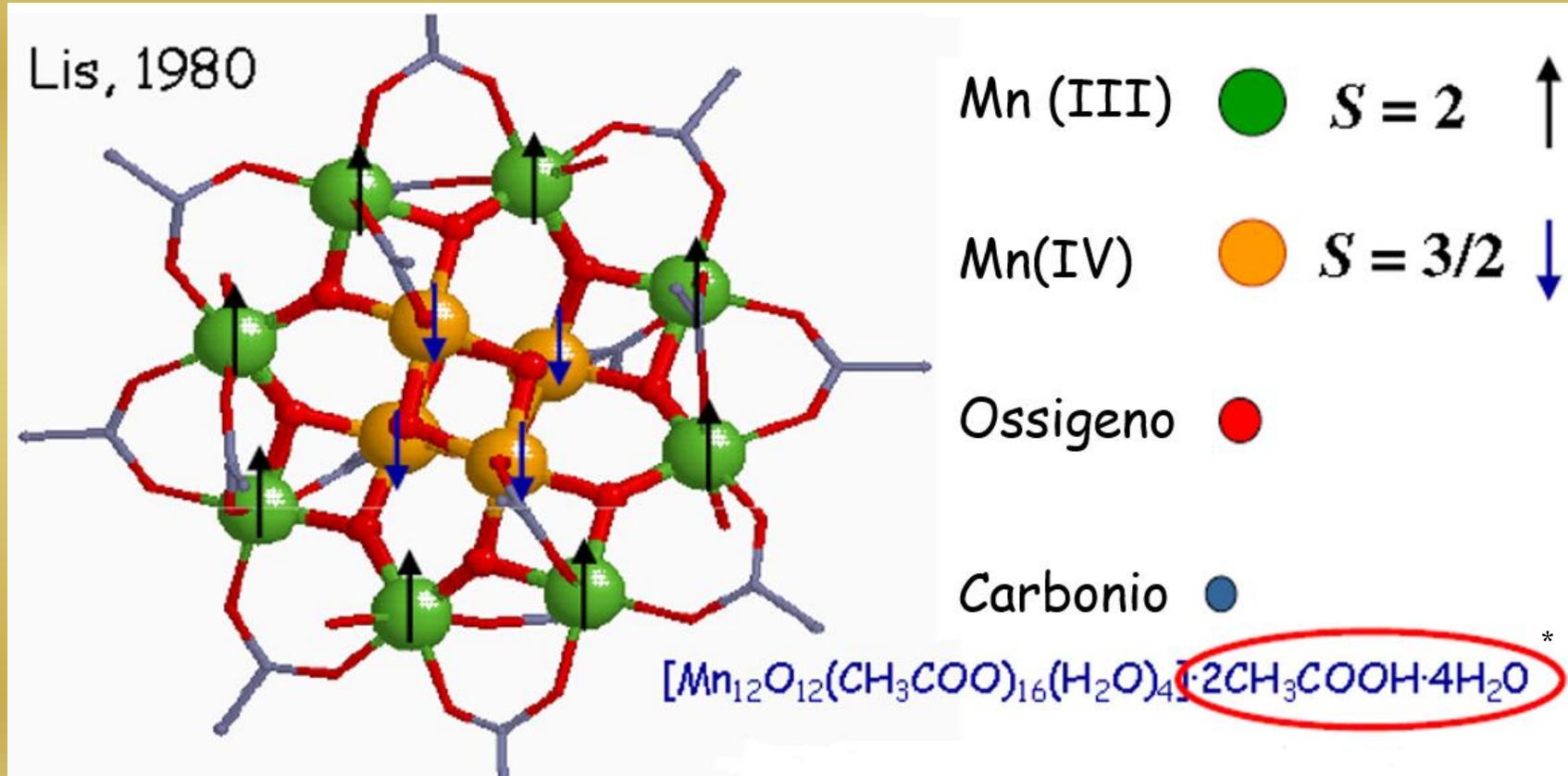


Struttura Atomica e Nucleare



Fisica Quantistica di Mn_{12}

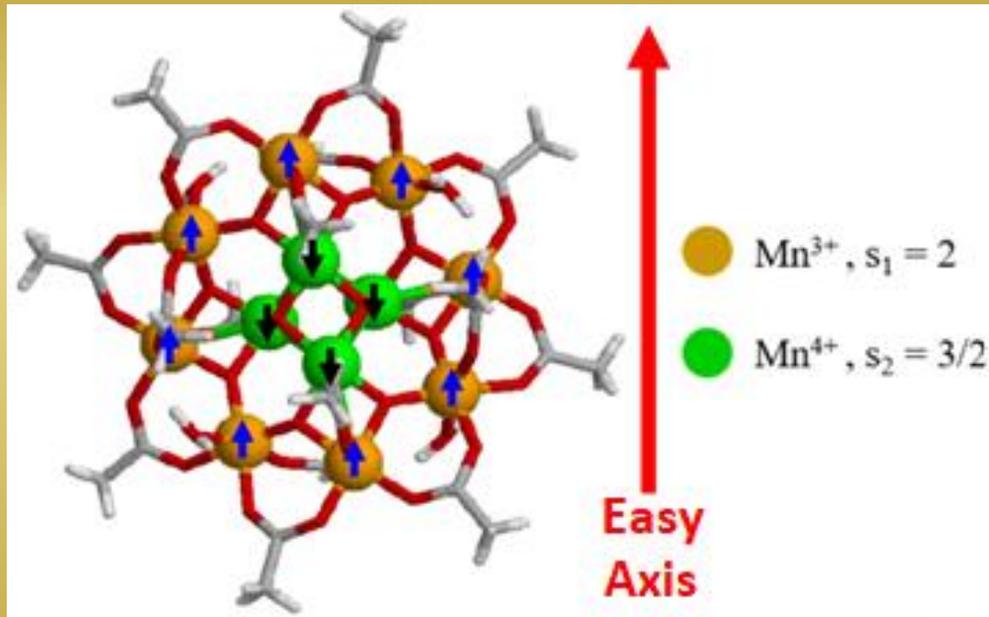
Il primo **Magnete a Singola Molecola (SMM)** ad essere sintetizzato: Mn_{12} - acetato



Pochi Spins (N) : $(2s+1)^N$ livelli

Fisica Quantistica di Mn_{12}

Configurazione dello Stato Fondamentale



Mn_{12} - $S_T = (8 \cdot 2) - (4 \cdot 3/2) = 10$ (spin gigante)

- Marcata anisotropia legata ad un campo cristallino di simmetria cilindrica per la quale una componente del tensore D domina sulle altre, per cui la $H_{anisotropia}$ può essere schematizzata con il termine di anisotropia di singolo ione:

$$H_{anisotropia} = D \sum_i (s_i^z)^2 = D(S_z)^2$$



I cui autovalori di energia risultano essere quindi:

$$E(m_s) = Dm_s^2$$

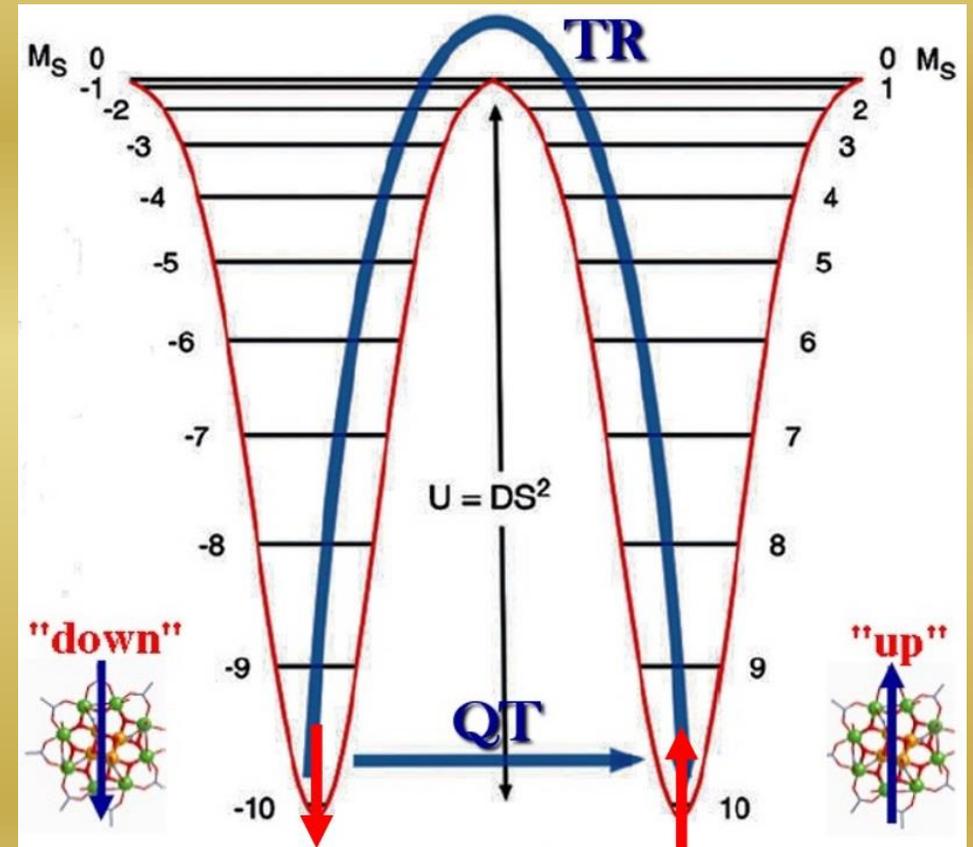
(livelli degeneri per $\pm m_s$)

Fisica Quantistica di Mn_{12}

Questo campo cristallino, produce, anche in campo magnetico esterno applicato nullo, uno splitting (Zero Field Splitting, ZFS) dell'energia in livelli discreti in forma di doppia buca, legato al fatto che il sistema, per ribaltare l'orientazione di M deve superare una barriera di energia potenziale:

$$U = DS^2$$

- ❑ Comportamento di tipo Superparamagnetico a temperature ordinarie.
- ❑ $|D| \sim 0.1 - 1K$ per un nanomagnete molecolare.



Fisica Quantistica di Mn_{12}

- Splitting dello stato fondamentale $S_T = 10$ per effetti di Zero Field Splitting (effetti di campo cristallino):

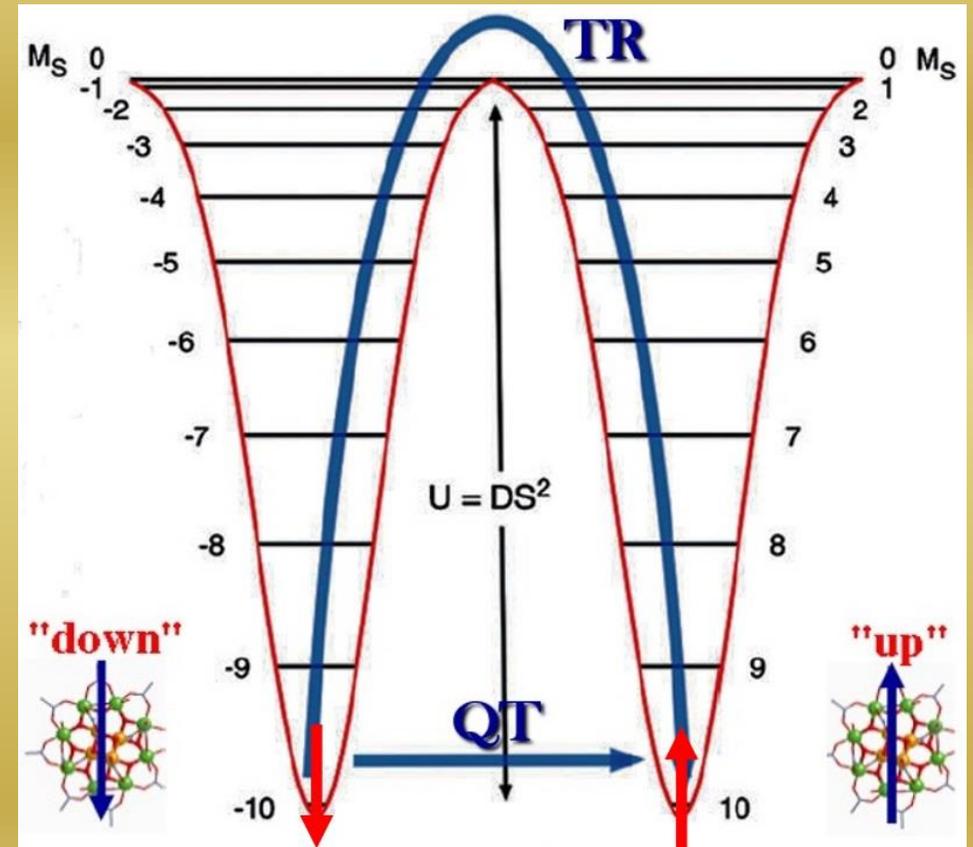
- a. Progressivo rallentamento di M a temperature intermedie con tempo di rilassamento termicamente attivato:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

$$(10^{-8}s < \tau_0 < 10^{-10}s)$$

- b. Tunneling quantistico di M a basse T:

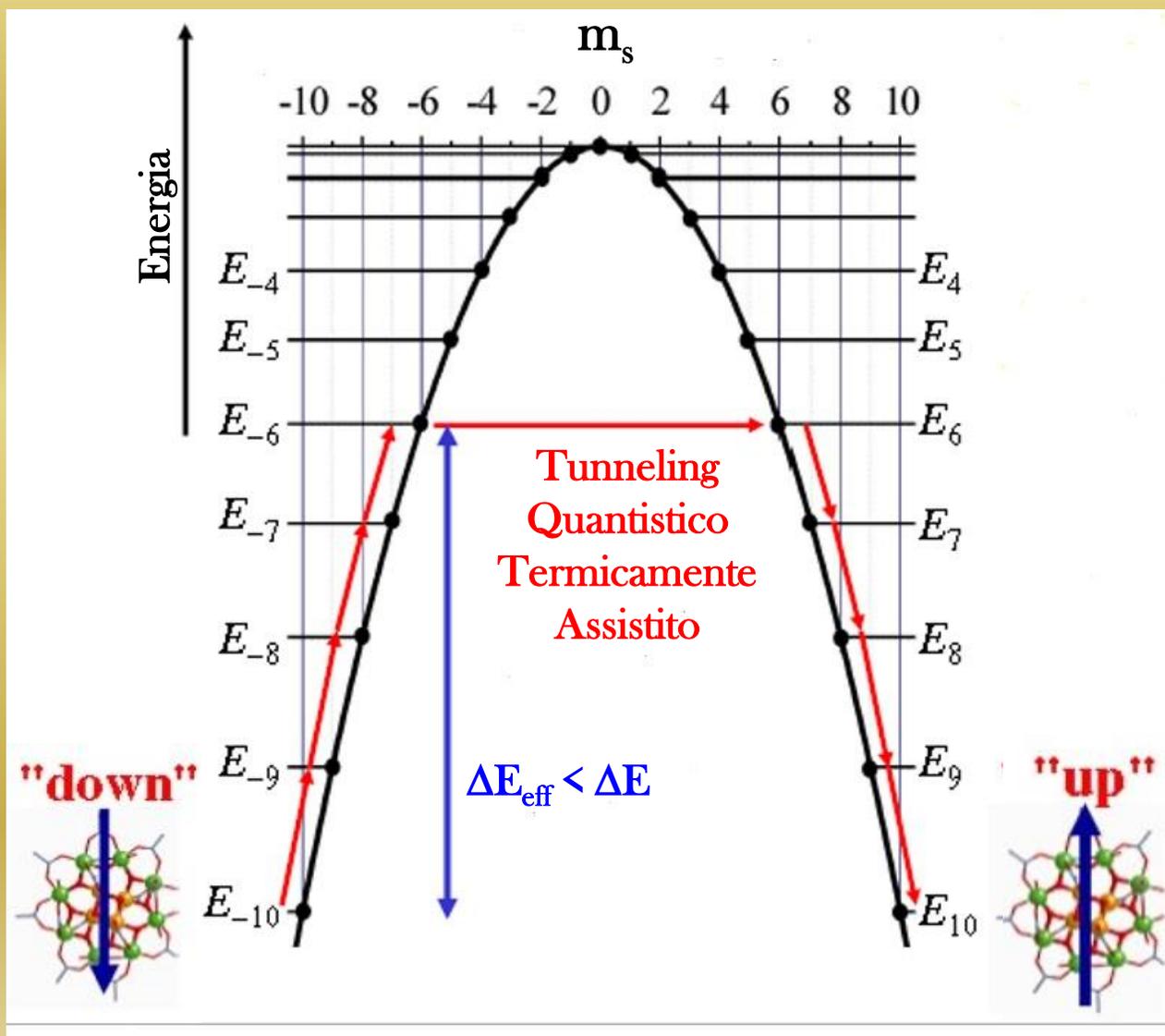
questa situazione si verifica quando due stati nelle due buche hanno la stessa energia e sono anche quantisticamente miscelati. La vera f. d'onda del sistema è una combinazione lineare dei due stati e si riscontra una delocalizzazione dello spin in entrambe le buche. L'energia in queste transizioni risulta essere inferiore a ΔE .



2 tipi di rovesciamento della Magnetizzazione:

- *attivazione termica al di sopra della barriera (TR)*
- *quantum tunneling (QT)*

Tunneling Quantistico Termicamente Assistito



$$H = DS_Z^2 + H_T$$

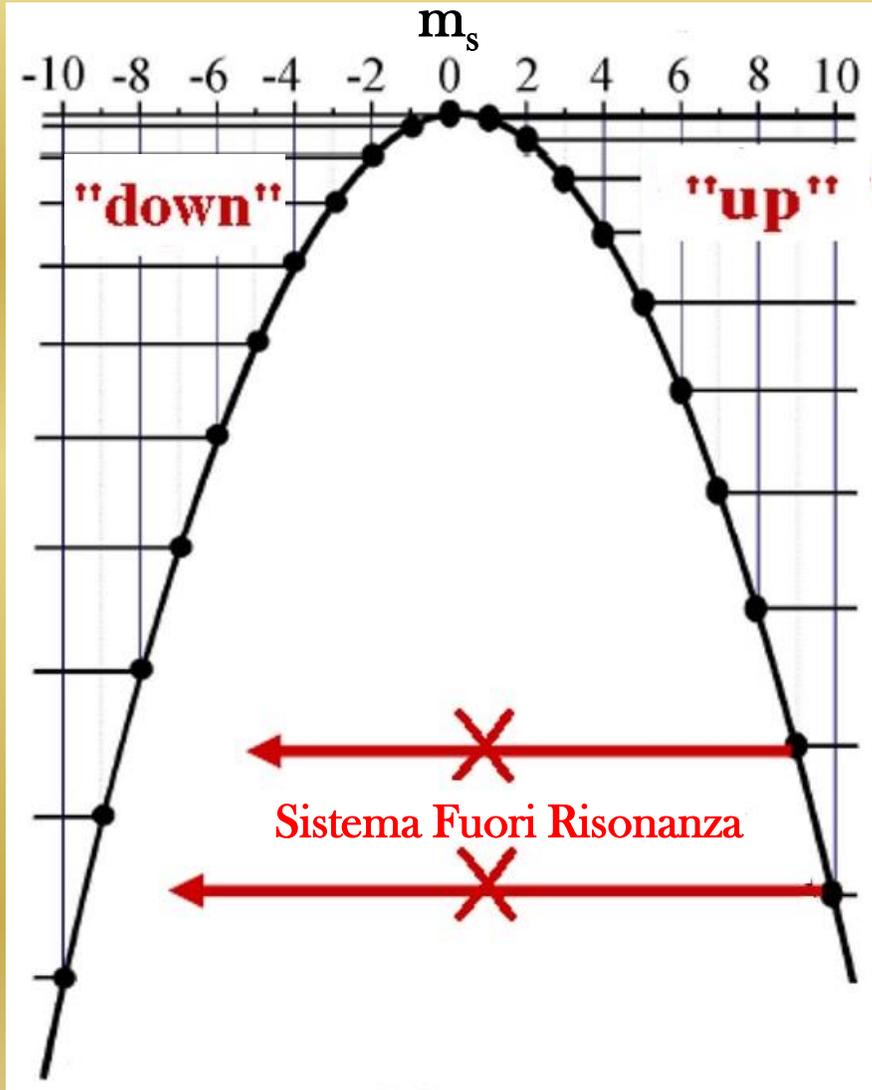
$H_T \Rightarrow$ interazioni che non commutano con S_Z^2

- m_s non è un buon numero quantico
- Mixing dei livelli a diversi m_s



Tunneling risonante di m_s attraverso la barriera con una più bassa barriera effettiva

Applicazione di un campo magnetico - Effetto Zeeman



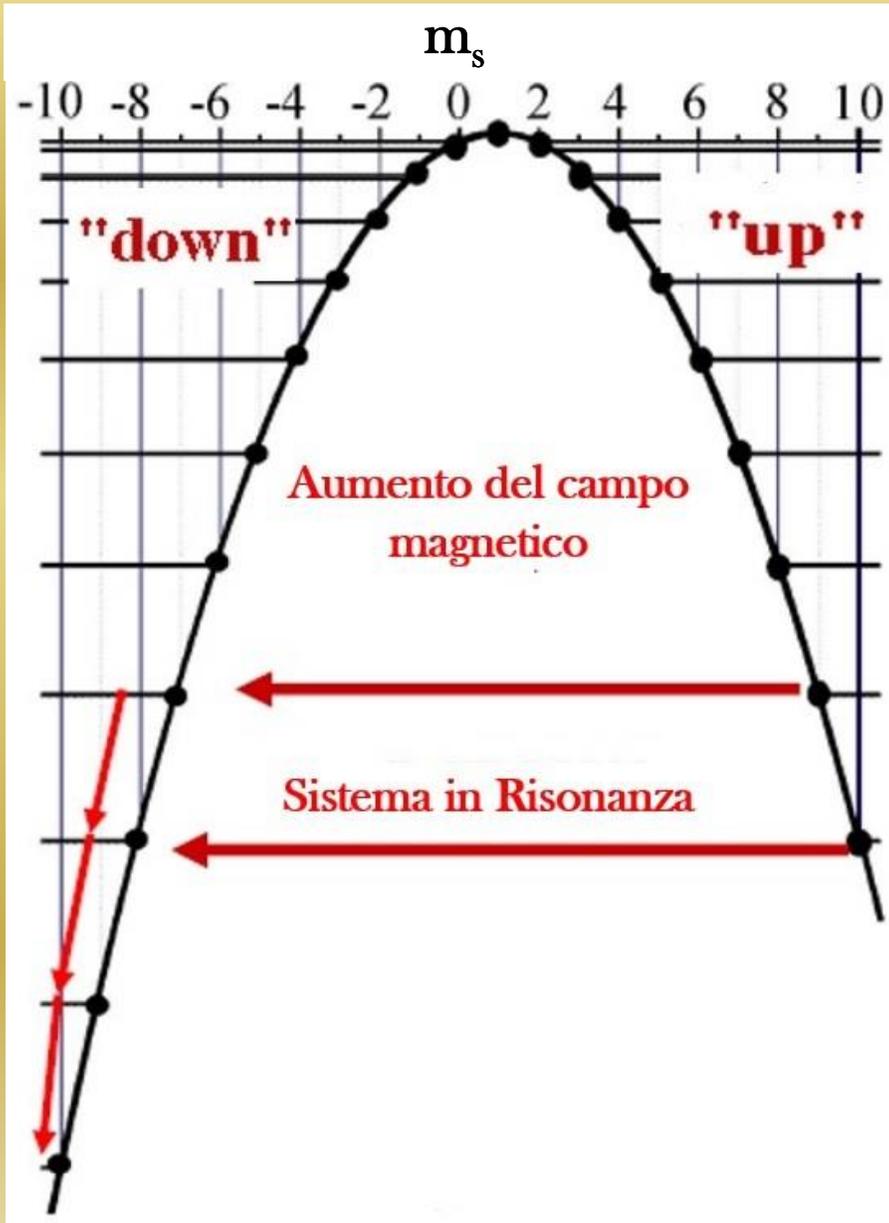
$$H = DS_Z^2 + H_T + g\mu_B \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

- L'applicazione di un campo magnetico è una nuova fonte di anisotropia trasversa.
- Supponendo solo $\mathbf{H} // \mathbf{z}$

$$E(m_s) = Dm_s^2 + g\mu_B H m_s$$

Il tunneling quantistico viene spento, perché il sistema non è più in risonanza, i livelli si sono spostati a causa dell'applicazione di H .

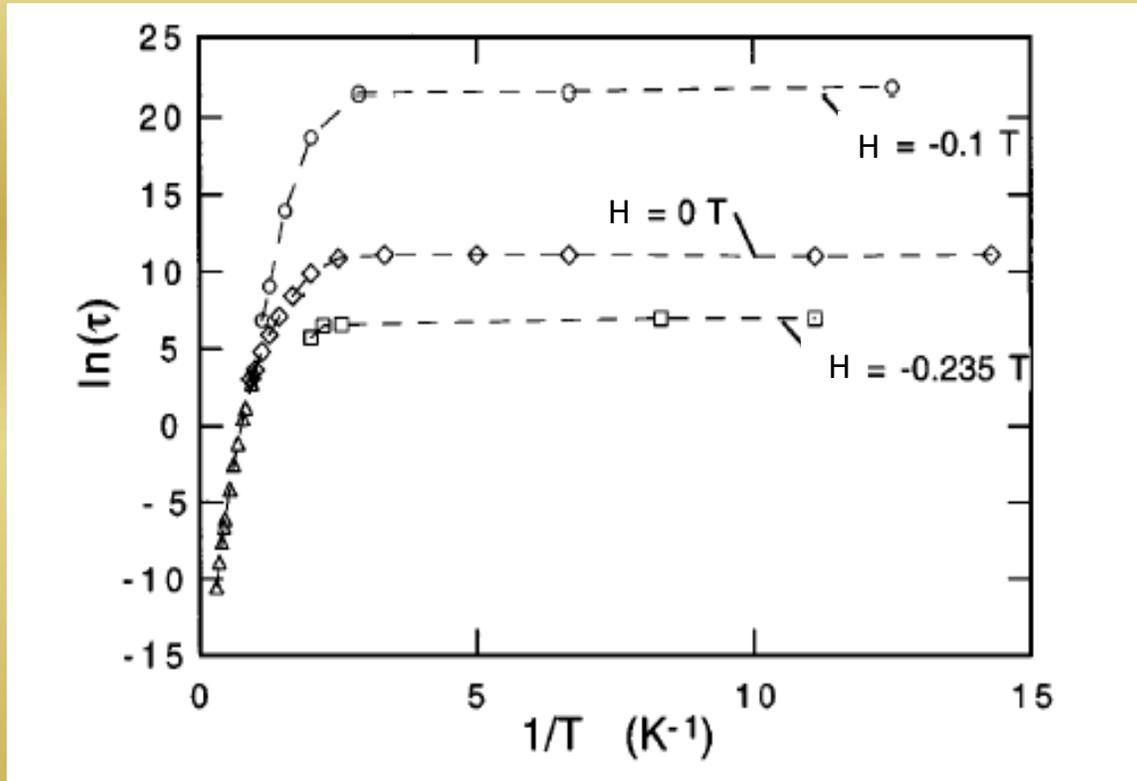
Applicazione di un campo magnetico - Effetto Zeeman



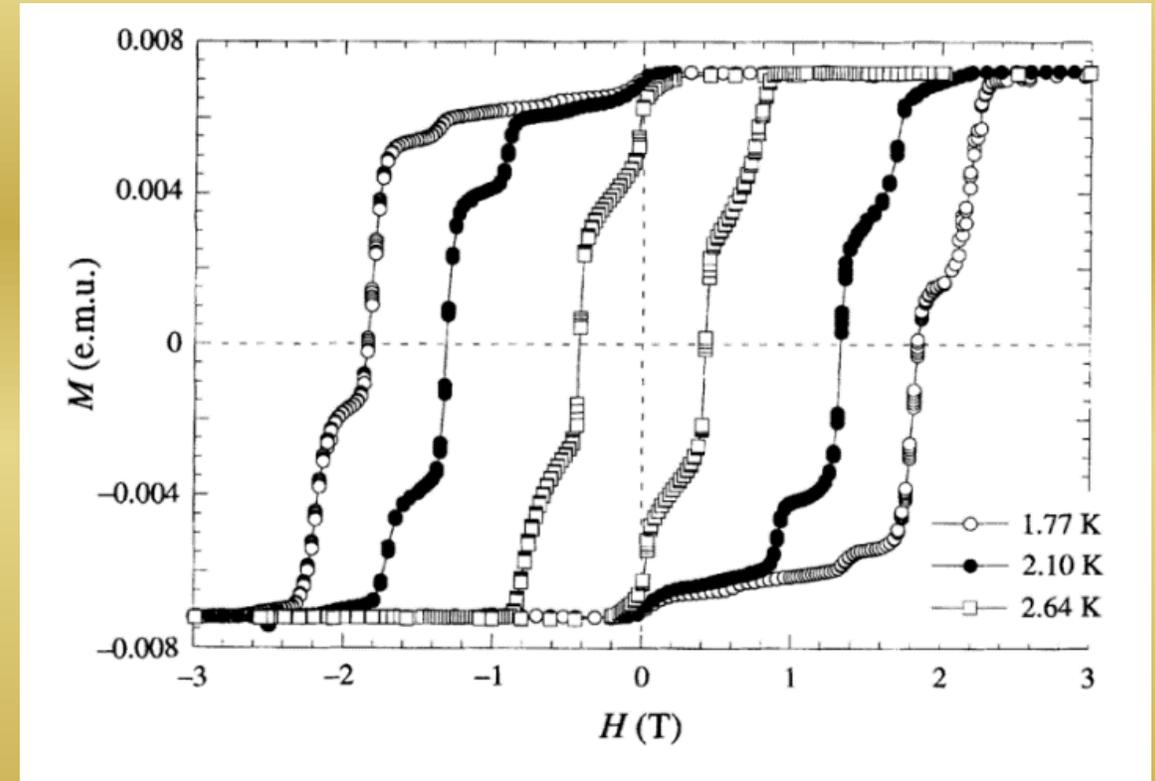
- L'incremento del campo magnetico, muove ulteriormente i livelli energetici discreti, in modo tale da rimettere il sistema in risonanza.

Il tunneling quantistico risonante viene riattivato tra livelli ad m_s diverso.

Tunneling Quantistico - Evidenze Sperimentali



Il tempo di rilassamento diventa indipendente dalla temperatura



Ciclo di isteresi di M caratterizzato gradini verticali in corrispondenza di valori di H_z corrispondenti al tunneling*

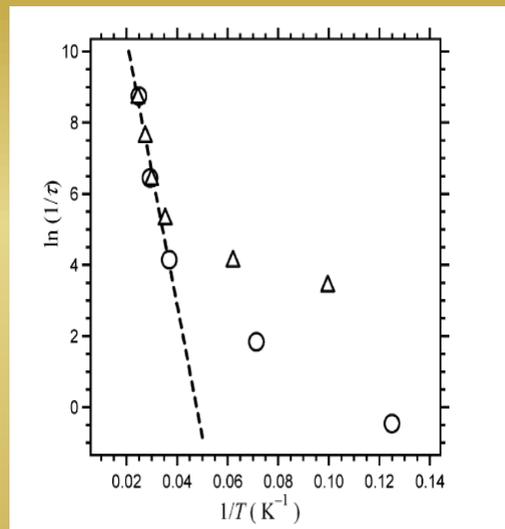
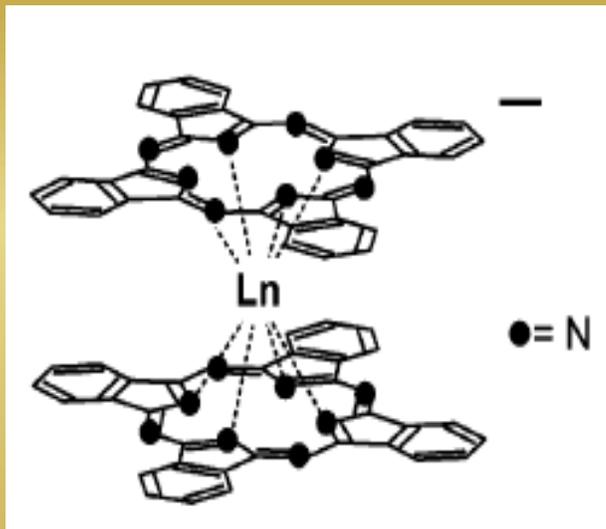
*L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, Nature 383, 145-147 (1996)

Ricerca di una barriera di anisotropia più alta
per l'applicazione dei magneti molecolari come

Memory Storage

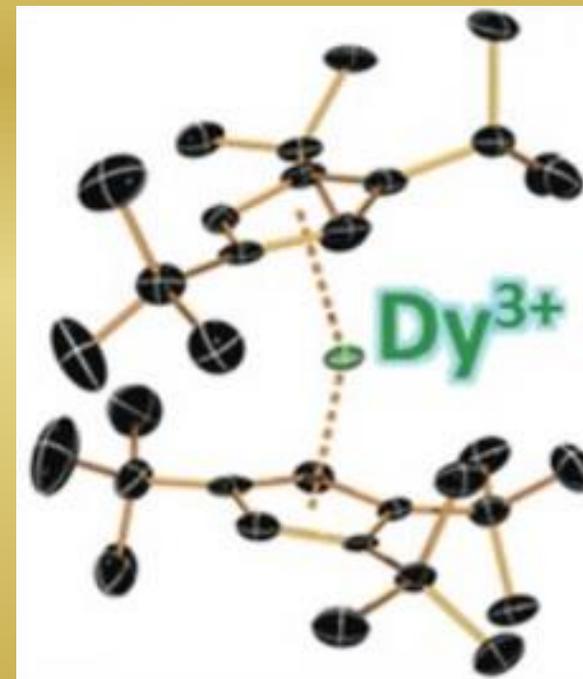
Magneti a Ione Singolo - Memory Storage

- L'obiettivo per usare i nanomagnetici molecolari per lo stoccaggio di memoria (memorie USB per esempio) è di trovare un Nanomagnete che abbia un'alta temperatura di bloccaggio e quindi un'alta barriera di anisotropia.



Ftalocianine double-deckers con i Lantanidi (Tb)*

$$\text{Tb}^{3+} (J = 6) \Delta E/k_B = 80\text{K}$$



$$\begin{aligned} &\text{Dy}^{3+} - \text{metallocene}^{\S} \\ &\Delta E/k_B = 1837\text{K per } H = 0 \\ &T_B = 60\text{K} \end{aligned}$$

*N. Ishikawa, m. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 31, 11265-11271

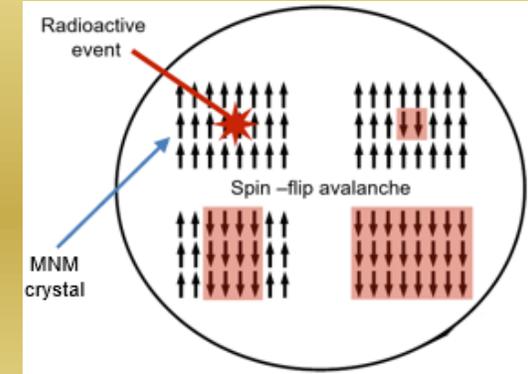
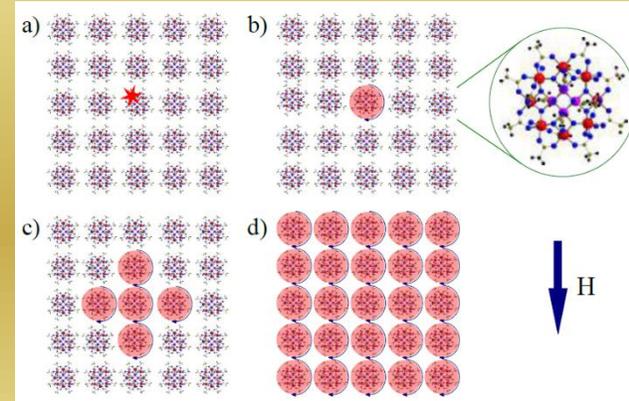
§C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton and D. P. Mills, *Nature* 548, 439 (2017); F. S. Guo, B. M. Day, Y.C. Chen, M. L. Tong and A. Mansikkamäki R. Layfield, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 11445 (2017)

RECORD PER ALTEZZA DI BARRIERA
RECORD PER TEMPERATURA DI BLOCCAGGIO

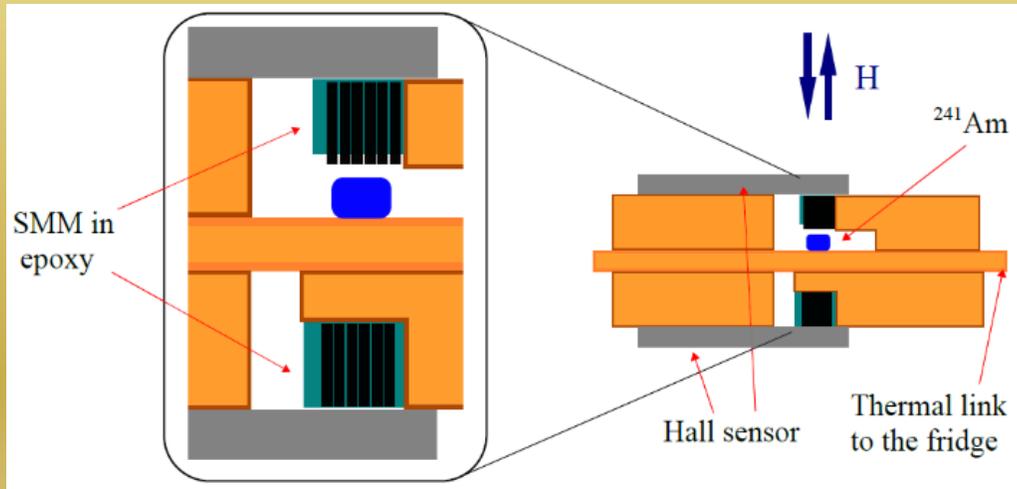
Nanomagneti Molecolari - Sensori di Particelle

• Partendo da:

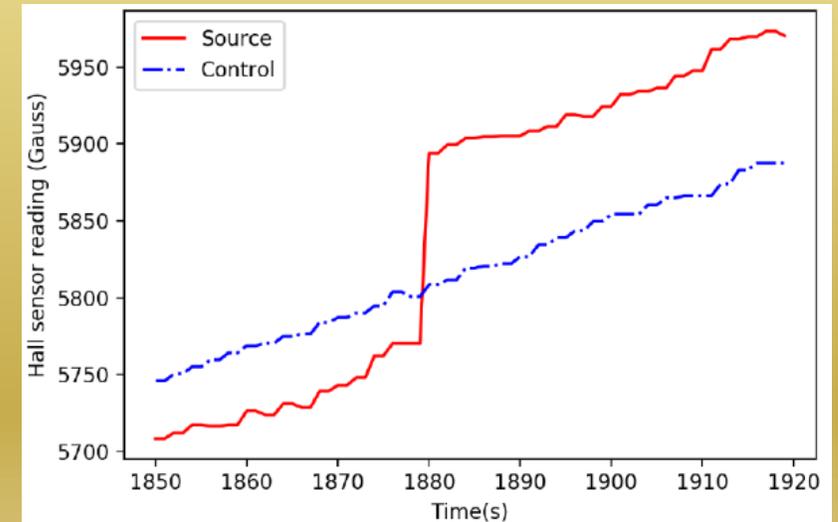
- a) Rivelazione di una **valanga di spin - flip** in un cristallo di MNMs dopo un deposito di energia (\sim meV) dovuto a una particella incidente[#]
- b) recenti esperimenti* hanno validato I MNMs come sensori per le particelle α (sorgenti di bassa attivit , \sim 0.1kBq)



*Descrizione pittorica del meccanismo della valanga degli spin-flip***



*Set-up sperimentale come concepito da Chen et al. **



*Rivelazione della valanga di rovesciamenti di spin **

[#] P. C. Bunting, G. Gratta, T. Melia, S. Rajendran, *Phys. Rev. D* 95, 095001 (2017);

* H. Chen, R. Mahapatra, G. Agnolet, M. Nippe, M. Lu, P. C. Bunting, T. Melia, S. Rajendran, G. Gratta and J. R. Long, arXiv:2002.09409v2 (2020)

Conclusioni

Nanomagneti Molecolari

Nanoparticelle superparamagnetiche

Fisica di Base



Studio dei
meccanismi di
rilassamento e
dei modelli
associati

Fisica Applicata

Studio delle
proprietà
rilassometriche
come Agenti di
Contrasto MRI

Studio delle
proprietà
ipertermiche per
Ipertermia
Magnetica Fluida

Nanomagneti Molecolari

Fisica di Base



Studio dei
meccanismi di
rilassamento e
dei modelli
associati (effetti
classici e
quantistici)

Fisica Applicata



Ottimizzazioni
delle performance
come memory
storage, sensori di
particelle...