

# Magnetismo molecular: da estratégia de síntese aos avanços nas aplicações em dispositivos de memória

Bruno J. C. Vieira<sup>1</sup>, João C. Waerenborgh<sup>1</sup>, Laura C. J. Pereira<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> C2TN, DECN, Campus Tecnológico e Nuclear, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Estrada Nacional 10, ao Km 139,7, 2695-066 Bobadela LRS, Portugal

\* lpereira@ctn.tecnico.ulisboa.pt

## 1. Introdução

O magnetismo é um fenómeno físico definido como a força de atração ou repulsão de um material devido ao arranjo de seus átomos, particularmente dos seus eletrões (cargas elétricas). Essa força permite gerar um campo magnético em torno do material.

A descoberta do magnetismo conduziu a desenvolvimentos substanciais na história moderna. Por exemplo, a utilização da bússola permitiu ao ser humano desenvolver a arte da navegação, ao mesmo tempo que revelava um mundo novo e corajoso. Hoje em dia, os materiais magnéticos são indispensáveis no nosso quotidiano e a sua aplicação abrange as mais variadas áreas da ciência e da tecnologia. Os magnetos têm uma multiplicidade de utilizações, tais como em dispositivos de armazenamento de dados, de motores elétricos para veículos automóveis, cartões de crédito/débito/ATM e outros cartões de identificação, televisões, dispositivos áudio, instrumentos altamente especializados como ressonância magnética médica, equipamento de raios X ou sincrotrões, transporte/gestão de energia (por exemplo, blindagem magnética para sistemas de linhas de alta tensão), entre muitos outros.<sup>1</sup> Estes e outros materiais têm um impacto significativo na nossa economia, tal como revelam os indicadores económicos recentes. Em 2022, o mercado mundial de materiais magnéticos aproximou-se das várias dezenas de milhares de milhões de dólares e prevê-se um crescimento a uma taxa de cerca de 7 % por ano.<sup>2</sup>

Contudo, os materiais magnéticos tradicionais têm aplicações limitadas pela natureza e propriedades físicas que lhes são inerentes, a maioria dos quais são à base de metais/intermetálicos e de óxidos metálicos. Este tipo de materiais condiciona muitas vezes as geometrias e multifuncionalidades dos dispositivos onde vão ser utilizados. Estudos prospetivos mostram que os materiais magnéticos não só verão a expansão das suas utilizações atuais como magnetos permanentes, mas serão também cruciais para o desenvolvimento dos chamados "materiais

inteligentes", ou seja, materiais que possam reunir mais do que uma funcionalidade, por exemplo, magnetismo e condutividade elétrica. Atualmente, uma das necessidades tecnológicas mais prementes é encontrar formas mais eficientes de armazenar e processar informação digital. Uma projeção dada pela lei de Moore<sup>3</sup> afirma que "a velocidade do processador, ou o poder global de processamento dos computadores duplicará a cada dois anos", o que significa que a indústria exige a criação de dispositivos de memória de maior densidade de forma a não só conseguir acomodar nas unidades centrais de processamento (CPU) maiores quantidades de memória cache, como conseguir continuar a expandir a capacidade de armazenamento das restantes memórias de um computador, seja ela do tipo RAM ou de armazenamento permanente (disco rígido), bem como a necessidade de desenvolver diferentes formas de processar a informação, tais como a computação quântica.

Estes requisitos para diminuir as dimensões dos dispositivos intensificaram a procura de materiais ao nível da nanoescala, mas com comportamento magnético idêntico aos magnetos tradicionais. A abordagem mais utilizada até agora tem sido a *top-down*, fabricando magnetos cada vez mais pequenos compostos por metais, ligas metálicas ou óxidos metálicos. No entanto, a capacidade de fabricação em nanoescala destes magnetos está a atingir os seus limites, uma vez que a redução do tamanho se torna cada vez mais difícil.<sup>4</sup>

Nas últimas décadas, tem havido esforços de mudar esse paradigma para uma aproximação *bottom-up* de forma a criar novos materiais magnéticos baseados em moléculas como módulos ou blocos de construção (*building blocks*). Esta abordagem bastante promissora está diretamente ligada ao campo da magnetoquímica, cuja investigação principal reside precisamente na relação entre as propriedades magnéticas e químicas dos materiais de base molecular,<sup>5,6</sup> combinando os esforços de químicos orgânicos e inorgânicos, físicos de estado sólido e investigadores teóricos.

Estes materiais magnéticos possuem uma grande diversidade na sua composição e um enorme potencial nas suas aplicações devido à sua natureza que lhes confere não só propriedades magnéticas únicas, como lhes permite combinar essas propriedades com outras características físicas. As tendências atuais neste campo envolvem uma abordagem interdisciplinar e centram-se principalmente em duas classes principais de materiais: nanomagnetos moleculares e materiais magnéticos multifuncionais. Os três principais candidatos com potencial para serem utilizados como dispositivos nano (ou *nanoswitch*) ou nano-memória são os compostos moleculares de transição de *spin* (SCO do inglês, *spin crossover*), os magnetos de molécula única (SMMs do inglês *single molecule magnets*) e os magnetos de cadeia única (SCM do inglês *single chain magnets*).<sup>7</sup>

Neste artigo, ilustraremos os conceitos de dois destes tópicos de investigação, os compostos moleculares SCO e SMM, ambos com comportamento magnético.

## 2. Materiais com transição de *spin* (SCO)

Um dos exemplos mais atrativos nos materiais moleculares magnéticos são os compostos com transição de *spin*. Estes materiais caracterizam-se pela capacidade de poderem alterar o seu estado de *spin* total quando estimulados com mudanças na temperatura ou pressão, por irradiação eletromagnética ou incorporação de moléculas na rede cristalina.<sup>8-10</sup> Esta variação do estado de *spin* é acompanhada pela alteração do tamanho das moléculas que constituem o material assim como de outras alterações físicas tais como cor e momentos magnético e dielétrico. Os materiais que exibem este comportamento são complexos de metais de transição de geometria octaédrica e onde o ião metálico tem uma configuração eletrónica entre  $d^4$  e  $d^7$  sendo maioritários os complexos de Fe(II/III) havendo também exemplos de Co(II/III), Mn(II/III) e Cr(II).

A transição de *spin* possui um conjunto de características que torna os compostos que a exibem atrativos para um conjunto alargado de aplicações tecnológicas tais como:

- A transição poder ocorrer num intervalo de temperaturas alargado entre 80 K-400 K;
- Os compostos manterem as propriedades após ciclos sucessivos;
- Terem um tempo de ativação muito curto (na escala dos nanossegundos), uma vez que a transição é de natureza eletrónica;
- Terem a capacidade de, mantendo as propriedades de transição de *spin*, serem preparados em diferentes formatos, tais como cristais líquidos, nanopartículas ou filmes finos.

Este conjunto de características despertou o interesse na comunidade científica para a utilização destes compostos em áreas tecnológicas como a eletrónica molecular, a óptica não linear, o armazenamento de dados, ecrãs para dispositivos eletrónicos ou fotomagnetismo.<sup>10-12</sup>

Este conjunto único de características está correlacionado com o tipo de alterações que ocorrem na população

dos eletrões de valência. Estes eletrões transitam entre orbitais antiligantes e não ligantes. Quando a alteração do estado de *spin* ocorre de um valor mais baixo (denominado de baixo-*spin*) para um valor mais elevado (denominado de alto-*spin*) os eletrões transitam das orbitais essencialmente não ligantes para orbitais antiligantes. Esta transição implica um enfraquecimento das ligações entre átomos que está na génese das alterações verificadas nos compostos que exibem este comportamento. A particularidade que permite que só alguns compostos consigam exibir este comportamento está no valor da diferença energética entre os dois subgrupos de orbitais não ligantes e antiligantes, denominado por  $\Delta_{\text{Oct}}$ , ser semelhante à energia de acoplamento dos spins. Isto pode ocorrer quando o catião metálico está hexacoordenado. O subgrupo de orbitais degeneradas de menor energia  $t_{2g}$  (nomenclatura segundo a Teoria do Campo Cristalino) é composto pelas orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  enquanto que o subgrupo de orbitais degeneradas de maior energia  $e_g$  é composto pelas orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  (Figura 1).

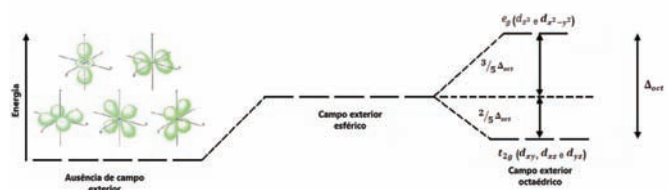


Figura 1 - Representação esquemática da variação da energia das orbitais num campo cristalino octaédrico.

Se o valor de  $\Delta_{\text{Oct}}$  for muito pequeno, os compostos permanecem sempre no estado de alto *spin*, pois o efeito da energia de acoplamento dos spins predomina, ao passo que se este valor for muito elevado, os compostos permanecem sempre no estado de baixo *spin*. Apenas quando esta diferença energética tem um valor intermédio da mesma ordem de grandeza da energia térmica é que um composto pode exibir a transição de *spin*. Existem vários parâmetros que contribuem para definir o valor de  $\Delta_{\text{Oct}}$ , sendo que os mais importantes são o metal de transição que compõe o material, o seu estado de oxidação, o tipo de moléculas que estão coordenadas ao metal e o tipo de interações intra- e intermoleculares que os diferentes átomos da molécula conseguem formar.

Tal como foi referido anteriormente, a transição de *spin* é acompanhada por um conjunto de modificações das propriedades do material. Não só ocorre a alteração do volume de cada molécula (devido à alteração da população eletrónica nas orbitais antiligantes), mas também existe a alteração das propriedades magnéticas, uma vez que ocorrem a alteração do estado de *spin* do composto, assim como alterações na cor e na constante dielétrica do material.<sup>8</sup> Todas estas alterações podem ser medidas recorrendo a diferentes técnicas de análise tais como difração de raio-X de monocristal, medidas de caracterização magnética, espectroscopia de Mössbauer (para o caso de composto de Fe) ou espectroscopia de ultravioleta/visível. A transição pode ocorrer de diferentes maneiras: pode

ocorrer num intervalo de temperaturas bastante curto (podendo ser chamada de transição brusca), pode ocorrer num intervalo de temperaturas longo (podendo ser chamada de suave), pode ocorrer de uma só vez ou ter múltiplos patamares, pode ser completa ou incompleta e pode exibir histerese (Figura 2). Estas diferenças estão relacionadas com a natureza das interações que existem em cada composto e com o tipo de empacotamento cristalino da estrutura.

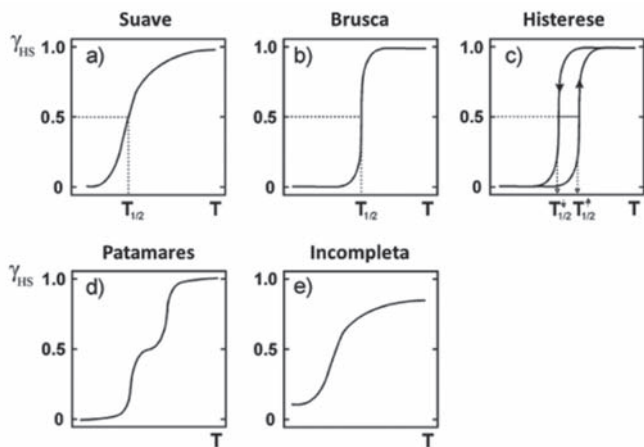


Figura 2 - Ilustração das várias formas da transição de *spin*.

O controlo dos diferentes tipos de transição permite que estes materiais possam ser usados para um conjunto muito alargado de diferentes soluções tecnológicas. Para a utilização das memórias de armazenamento magnético o que se procura são materiais com múltiplos patamares alargados de transição, que permitam numa só molécula guardar mais do que um bit de informação passando do sistema binário atual, onde se guarda em cada posição de memória 1 ou 0, para sistemas em que em cada posição se possa guardar mais do que 2 estados (por exemplo 0, 1 ou 2). Para outras potenciais utilizações, como sensores de gases ou moléculas, o que se pretende são compostos com transições bruscas que sejam acompanhadas, por exemplo, por variações de cor acentuada que permitam a construção de dispositivos implementando tecnologias já existentes.

Neste momento, parece evidente que o potencial que estes materiais com transição de *spin* demonstram no âmbito da sua aplicação em novas tecnologias é enorme, algo que justifica o crescente interesse que têm despertado na comunidade científica com o objetivo de definir por um lado todos os parâmetros que controlam a transição e utilizar essa informação para o desenvolvimento inteligente de materiais que tenham as propriedades desejadas.<sup>12,13</sup>

### 3. Exemplos de aplicações de materiais com transição de *spin* (SCO)

Tal como foi explicado anteriormente, os SCO, devido à sua natureza, conseguem ao mesmo tempo que modificam as suas propriedades magnéticas, modificar outras características físicas o que lhes confere um caráter de multifuncionalidade. Por exemplo, é possível desenvolver sensores baseados em materiais com transição de *spin* que detetam a presença de uma molécula que entra na

sua rede cristalina por esta induzir uma mudança no seu estado de *spin*, que modifica as suas propriedades ópticas como a cor ou o índice de refração. A presença da molécula alvo pode assim ser detetada através de um sistema foto-sensível.<sup>14</sup>

Para além do desenvolvimento de sensores moleculares, estes compostos já foram utilizados como sensores de pressão,<sup>15,16</sup> actuadores,<sup>10,17</sup> ecrãs térmicos,<sup>11</sup> em nanofotónica,<sup>18,19</sup> eletrónica molecular,<sup>20</sup> spintrónica,<sup>21,22</sup> como pigmento para impressão,<sup>23</sup> ou memórias de alta densidade.<sup>24,25</sup>

Ao nível das memórias de alta densidade, os dispositivos contruídos com estes materiais magnéticos apresentam um conjunto muito apelativo de características. Poderão acumular em cada bit de informação mais do que a atual informação binária (tal como explicado anteriormente), o que levaria a um aumento dramático da densidade de armazenamento de dados, ao mesmo tempo que reduziria o consumo energético, uma vez que estes materiais têm o potencial de ter um menor consumo energético quando comparados com materiais convencionais, tornando-os mais ecológicos e baratos.

A classe de SCO que se perfila para ser um dos melhores candidatos para o desenvolvimento de memórias são os compostos que exibem a capacidade de modificarem o seu estado de *spin* a partir da irradiação de luz (LIESST, do inglês *Light Induced Excited Spin State Trapping*) podendo não só transitar de um estado de baixo para um estado de alto *spin*, mas também estimular a transição inversa.<sup>26</sup> O efeito de LIESST pode manifestar-se numa grande diversidade de tipos de transição (Figura 3).

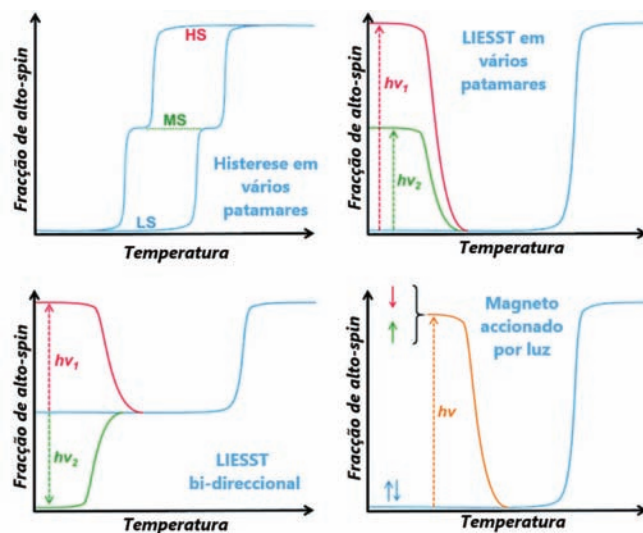


Figura 3 - Representação dos tipos de transição motivados por irradiação de luz (adaptado de<sup>27</sup>).

Este comportamento é particularmente interessante para o desenvolvimento das tecnologias de memórias uma vez que tornaria possível “escrever” informação num dispositivo contendo material SCO apenas com a emissão de um laser de comprimento de onda adequado. Sendo espetável que um dispositivo deste tipo possa ter uma densidade de informação muito superior à que os dispositivos utilizados atualmente conseguem atingir.<sup>28</sup>

Até hoje, este efeito só foi observado a baixas temperaturas. Nos últimos anos, tem-se feito um esforço para desenvolver materiais SCO que exibem este comportamento a uma temperatura cada vez mais elevada,<sup>26</sup> facilitando o desenvolvimento de sistemas de armazenamento comerciais. Para que isto aconteça é, no entanto, necessário que a comunidade científica continue a estudar estes compostos e consiga perceber com rigor todos os parâmetros estruturais que, correspondendo muitas vezes a pequenas alterações de interações entre átomos ou moléculas, levam a mudanças drásticas do comportamento magnético. Uma vez adquirido este conhecimento, será possível desenhar materiais, sabendo à partida quais serão as suas propriedades magnéticas. Tal permitirá o desenvolvimento de novos dispositivos com geometrias e funcionalidades atualmente impossíveis com materiais não moleculares.

#### 4. Magnetos de molécula única (SMMs)

Um dos sistemas moleculares que tem despertado especial interesse nas últimas duas décadas são os magnetos de uma molécula (*Single Molecule Magnet* - SMMs). O termo para definir um magneto de uma molécula é autoexplicativo, significando que uma única molécula pode ser considerada um pequeno íman. Mas o que é preciso para ser um íman? Num material magnético mais clássico, caracterizado pela presença de domínios magnéticos, o efeito de um campo magnético implica que os momentos magnéticos de *spin* dos eletrões desemparelhados formem arranjos paralelos/antiparalelos dentro desses domínios. Por outro lado, se considerarmos os SMMs, devemos assumir que uma única molécula é um domínio magnético. A molécula pode ser magnetizada por um campo magnético externo e quando este é removido a magnetização tende a relaxar lentamente abaixo de uma certa temperatura, ou seja, a molécula exibe bi-estabilidade magnética gerada por uma barreira de energia. Na rede cristalina destes compostos, a interação magnética entre as moléculas, é desprezável, o que significa que não existe ordem magnética coletiva de longo alcance. Pelo contrário, as interações intramoleculares são fortes pelo facto de cada uma dessas moléculas conter vários portadores de spins, promovendo um ordenamento a baixas temperaturas. A molécula comporta-se deste modo como um verdadeiro nanomagneto com um *spin* total gigante - superparamagnetismo.

Estes compostos têm sido vistos como promissores para um grande avanço no processo de miniaturização dos elementos de memória magnética, pois o bloqueio superparamagnético dá origem a um efeito de memória semelhante ao encontrado nos magnetos permanentes, uma vez que, tal como os magnetos clássicos, exibem ciclos de histerese juntamente com fenómenos quânticos como o túnel quântico da magnetização,<sup>29</sup> coerência quântica<sup>30</sup> ou interferência quântica<sup>31,32</sup> com cada bit armazenado como orientação de

magnetização de uma molécula individual.<sup>33-35</sup>

Os SMMs possuem um alinhamento preferencial do momento magnético ao longo de uma direção específica que surge da precessão do momento magnético de *spin* num campo magnético. Isto ocorre normalmente ao longo da direção energeticamente mais favorável da magnetização espontânea num sistema, o chamado eixo fácil (por convenção, a direção *s*) (Figura 4, esquerda). A combinação de estados de *spin* elevado (*S*) e da anisotropia magnética, ou desdobramento a campo zero (*D*), promove o aparecimento de uma barreira de energia,  $U_{\text{eff}}$  ( $U_{\text{eff}} = |D| S^2$  para valores inteiros de *spin* e  $U_{\text{eff}} = |D| (S^2 - 1/4)$  para valores não inteiros) entre estados *spin-up* e *spin-down* com um fosso duplo de energia potencial.<sup>36,37</sup> Consequentemente, e como se pode ver na Figura 4, quando um SMM é magnetizado, os *spins* desemparelhados das moléculas alinham-se segundo a direção do campo magnético aplicado, estabilizando mais um lado do fosso de potencial. Quando o campo é removido, a magnetização pode ser retida nessa direção durante uma determinada duração, a temperaturas inferiores à de bloqueio. Isto é atribuído à presença de bi-estabilidade magnética, com origem na barreira de energia que precisa de ser ultrapassada (ver Figura 4, à direita). Quanto maior for esta barreira energética, mais tempo a magnetização pode ser retida e mais elevada será a temperatura a que o fenómeno é observado.

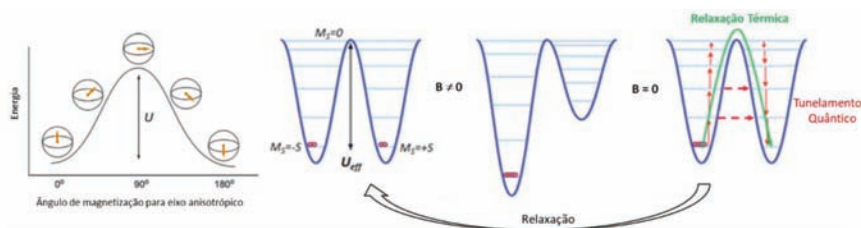


Figura 4 - (Esquerda) Relaxação lenta numa molécula SMM, segundo um eixo fácil; isto resulta da preferência energética para orientar a magnetização segundo o eixo principal de anisotropia magnética. (Direita) Esquema energético dos efeitos dinâmicos da magnetização de um SMM num potencial de fosso duplo (adaptado de<sup>38</sup>).

A primeira geração de SMMs foi baseada em complexos magnéticos polinucleares com forte acoplamento magnético entre iões de metais de transição *d*. Nestes aglomerados governados pela energia de troca magnética, uma pequena quantidade de iões paramagnéticos está ligada através de ligandos tais como  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ,  $OCH_3^-$ ,  $RCOO^-$  ou  $O_2^-$ . O primeiro e mais conhecido exemplo é acetato de manganês, com fórmula geral  $[Mn_{12}O_{12}(O_2CMe)_{16}(H_2O)_4]$ , conhecido por Mn12Ac.<sup>39,40</sup> Esta molécula é formada por doze núcleos de manganês<sup>41</sup> que formam um aglomerado magnético. O aglomerado é composto por oito iões  $Mn^{3+}$  ( $S = 2$ ) ferromagnéticos e quatro iões  $Mn^{4+}$  ( $S = 3/2$ ), que são acoplados de forma análoga entre eles e ligados por pontes oxo e acetato. Observa-se um maior comprimento de ligação entre o ião  $Mn(III)$  e os átomos dos ligandos que ocupam as posições axiais, característico da presença de distorções de Jahn-Teller, o que contribui para a elevada anisotropia magnética<sup>42</sup>. O acoplamento entre as redes externas e internas deste arquétipo é antiferromagnético, dando origem a um *spin* total elevado de  $S = 10$ .

A baixas temperaturas, da ordem dos 2 K, o momento magnético de *spin* resultante encontra uma barreira de energia  $U_{\text{eff}}$  e dá origem ao aparecimento de relaxação lenta entre os níveis de energia compreendidos entre  $+S$  e  $-S$ , a magnetização fica bloqueada observando-se histerese magnética semelhante à apresentada pelas nanopartículas magnéticas, tal como se observa na Figura 5. A inversão do *spin* pode ocorrer passando por todos os estados permitidos termicamente assistidos ou por tunelamento quântico entre estados quasi-degenerados colocados nos lados opostos da barreira.<sup>36</sup> O aparecimento de degraus na curva de histerese é atribuído ao fenómeno de tunelamento quântico da magnetização, onde o momento magnético de *spin* atravessa a barreira de energia entre diferentes estados de  $S_z$ .<sup>43</sup> Este processo pode ser ativado termicamente, ocorrendo entre os estados com número de *spin* segundo o eixo  $z$ ,  $S_z = 10$ , através do chamado tunelamento quântico termicamente ativado. Acima de 3 K, a temperatura de bloqueio<sup>33</sup>, a histerese deixa de existir e as moléculas comportam-se como superparamagnetos.

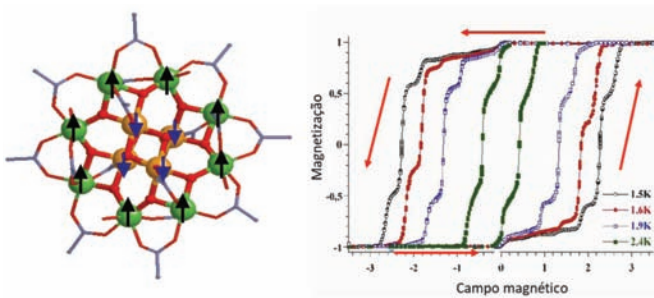


Figura 5 - (Esquerda) Estrutura molecular, Mn12Ac, Mn<sup>3+</sup> (laranja) e Mn<sup>4+</sup> (verde). As setas azuis e pretas correspondem à direção dos momentos de spin; (Direita) Ciclos de histerese para um monocristal de Mn12Ac a temperaturas inferiores a  $T_B = 3$  K (adaptado de<sup>36</sup>). As setas a vermelho correspondem ao sentido da aquisição dos dados.

O trabalho de investigação dedicado à compreensão das propriedades magnéticas do Mn12Ac foi sintetizado com base no estabelecimento de dois requisitos principais que serviram para orientar a síntese das moléculas que exibem comportamento SMM de modo a aumentar a barreira de energia  $U_{\text{eff}}$ .<sup>34</sup> O primeiro requisito era conceber uma molécula com um *spin* total  $S$  elevado. Durante muito tempo, procuraram-se moléculas com nuclearidades cada vez maiores<sup>44-46</sup> através do acoplamento de muitos íons magnéticos. O segundo requisito era que estas moléculas possuísem um valor elevado e negativo de anisotropia magnética,  $D$ , de modo a estabilizar o sub-nível  $M_S$  mais elevado.<sup>47</sup> No entanto, o sucesso desta abordagem nos SMM de metais de transição não teve o sucesso esperado tendo sido teoricamente demonstrado que um estado fundamental com  $S$  elevado contrariava a obtenção de uma anisotropia magnética elevada.<sup>47</sup>

Um dos desenvolvimentos mais marcantes no advento dos SMM foi a descoberta de relaxação lenta da magnetização em complexos mononucleares, ou seja, com apenas um íon metálico com momento magnético anisotrópico elevado e rodeado de ligandos de baixa simetria. Isto contribuiu para simplificar a conceção das moléculas e o modelo das suas estruturas cristalinas, comparadas com

as arquiteturas mais elaboradas de muitos complexos polinucleares com elementos  $d$ .<sup>48</sup> Em 2003, foi descoberto o comportamento SMM em complexos mononucleares contendo um único íon magnético, de metal lantanídeo (Ln), as bisfalcianinas de Ln(III) (LnPc2)<sup>49</sup>. Estes SMMs mononucleares são geralmente conhecidos como magnetos de íon único (*Single ion magnets*, SIMs) e representam o mais pequeno nanomagnetismo imaginável. Devido à elevada anisotropia magnética uniaxial dos íons de transição interna com electrões  $f$ , e ao momento magnético orbital mais elevado do que nos metais  $d$ , estes sistemas podem apresentar barreiras de energia que atingem valores uma ordem de grandeza mais elevados do que nos SMMs análogos baseados em agregados polinucleares com elementos  $d$ . Por exemplo, o SIM (TbPc2)<sup>-</sup>, apresenta  $T_B = 1,7$  K e  $U_{\text{eff}} = 300$  K.

Este trabalho pioneiro abriu a porta à possibilidade de obter novos derivados baseados em compostos mononucleares de coordenação de terras raras. Desde então, mais de duas centenas de SIMs baseados em lantanídeos têm sido referidos, como por exemplo o metaloceno de disprósio [(Cp)Pr5]Dy(Cp\*)<sup>+</sup> que apresenta uma barreira de energia  $U_{\text{eff}} = 1541$  K e histerese magnética a temperaturas já acima da temperatura do azoto líquido, com  $T_B = 80$  K,<sup>50</sup> cujos gráficos se apresentam na Figura 6.

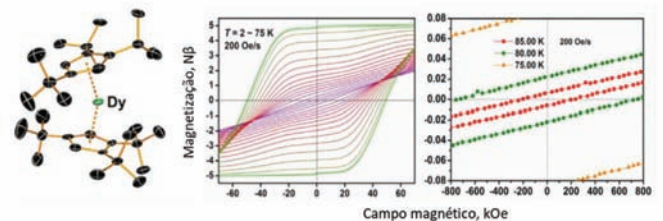


Figura 6 - Estrutura molecular do [(Cp)Pr5]Dy(Cp\*)<sup>+</sup> e curvas de histerese nos intervalos de  $T$  entre 2 e 85 K (adaptado de<sup>50</sup>).

## 5. Potenciais aplicações tecnológicas de SMMs e SIMs

Apesar do interesse na investigação fundamental que rodeia as propriedades físicas dos magnetos moleculares SMMs, a descoberta de histerese magnética de origem molecular fez suscitar o entusiasmo para a possibilidade de armazenar informação magnética numa só molécula apresentando assim potenciais aplicações em nanodispositivos para spintrónica molecular<sup>51</sup> e como *spin* qubits.<sup>52</sup> O grande inconveniente é, contudo, o facto das propriedades únicas dos SMMs serem apenas acessíveis utilizando o arrefecimento a temperaturas criogénicas (abaixo de 80 K), pelo menos por enquanto.

A spintrónica molecular baseia-se no controlo dos estados de *spin* de moléculas individuais. Ao contrário da eletrónica convencional, é possível usar as duas componentes de *spin*, *spin-up* e *spin-down*, para transmitir informações e dependendo do estado de magnetização, interagir com o meio para detecção, armazenamento, transporte e processamento de informações. O facto de os magnetos moleculares poderem apresentar um *spin* total elevado faz com que estes sistemas sejam particularmente interessantes nesta área aumentando a veloci-

dade no processamento de dados, reduzindo o consumo de energia elétrica e aumentando as densidades de integração em comparação com os componentes semicondutores convencionais.

Relativamente à sua aplicação em informação quântica, estes sistemas oferecem também oportunidades únicas para se observar efeitos quânticos, uma vez que a ocorrência de tunelamento quântico rápido é praticamente inevitável nestes sistemas.<sup>53</sup>

Alguns esforços no sentido da aplicabilidade têm vindo a ser explorados a partir de sistemas de SMM de metais de transição, nomeadamente com um derivado do complexo com quatro átomos de ferro  $[\text{Fe}_4(\text{L})_2(\text{dpm})_6]$  ( $\text{L} = 11\text{-}(\text{acetylthio})\text{-}2,2\text{-bis}(\text{hydroxymethyl})\text{undecano-}1\text{-ol}$  e  $\text{Hdpm} = \text{dipivaloylmetano}$ ) depositado numa superfície condutora de  $\text{Au}(111)$ .<sup>54</sup> Estes estudos revelaram que a memória magnética se mantém, com o aparecimento de histerese magnética e relaxação lenta da magnetização.

Já com SIMs preparados com elementos  $f$ , o composto mais estudado tem sido a bisftalocianina de  $\text{Tb}(\text{III})$ ,  $[\text{TbPc}_2]$ . A robustez estrutural elevada desta molécula, a fácil funcionalização dos ligandos, além da estabilidade do ião  $\text{Tb}^{3+}$ , são algumas das vantagens que permitiram a sua implantação em várias superfícies, nomeadamente em nanotubos de carbono, onde foi detetada relaxação magnética, e foi possível a leitura e manipulação coerente dos seus estados electronucleares.<sup>55</sup>

## 6. Conclusão

A grande vantagem de desenvolver dispositivos baseados em moléculas é que estas podem ser mais facilmente projetadas e construídas atendendo à previsão das suas propriedades. Devido à riqueza química molecular é possível sintetizar uma grande variedade de sistemas e incorporar neles múltiplas funcionalidades, a partir da combinação de um ou mais blocos moleculares com propriedades distintas. A abordagem mais lógica para responder à necessidade crescente que as novas tecnologias e dispositivos requerem no sentido da miniaturização e da multifuncionalidade consiste em construir dispositivos que tirem proveito dos materiais moleculares. Atualmente esta é a principal força motriz para a expansão de áreas como a do magnetismo molecular, nomeadamente nas vertentes da spintrónica molecular, das memórias magnéticas ou das tecnologias quânticas. A versatilidade química e física destas moléculas e a sua resposta controlada a diferentes estímulos externos tornam estes nanomateriais os candidatos únicos para integrar essas novas classes de dispositivos tecnológicos. Espera-se que num futuro próximo surjam materiais moleculares magnéticos com propriedades análogas e em muitos casos melhoradas relativamente às dos materiais convencionais, o que levará inevitavelmente a um fascinante salto tecnológico na área do magnetismo.

## Bibliografia

- [1] Comstock, L. *Magnetic Information-Storage Materials*. in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (eds. Kasap, S. & Capper, P.) 1155-1191 (Springer US, 2006). doi:10.1007/978-0-387-29185-7\_51.
- [2] Gutfleisch, O. *et al.* *Magnetic Materials and Devices for the 21st Century: Stronger, Lighter, and More Energy Efficient*. *Adv. Mater.* 23, 821-842 (2011).
- [3] Moore, G. E. *Cramming More Components onto Integrated Circuits*. *Electronics* (1965).
- [4] Escudero, A. *et al.* *Molecular Bottom-Up Approaches for the Synthesis of Inorganic and Hybrid Nanostructures*. *Inorganics* 9, 58 (2021).
- [5] Haase, W. Oliver Kahn: *Molecular magnetism*. VCH-Verlag, Weinheim, New York 1993. ISBN 3-527-89566-3, 380 Seiten, Preis: DM 154,-. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 98, 1208-1208 (1994).
- [6] *Magnetic Molecular Materials*. (Springer Netherlands, 1991). doi:10.1007/978-94-011-3254-1.
- [7] Blachowicz, T. & Ehrmann, A. *New Materials and Effects in Molecular Nanomagnets*. *Applied Sciences* 11, 7510 (2021).
- [8] Gütlich, P. & Goodwin, H. A. Spin Crossover—An Overall Perspective. in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I* (eds. Gütlich, P. & Goodwin, H. A.) vol. 233 1-47 (Springer Berlin Heidelberg, 2004).
- [9] *Spin-crossover materials: properties and applications*. (Wiley, 2013).
- [10] Molnár, G., Rat, S., Salmon, L., Nicolazzi, W. & Bousseksou, A. *Spin Crossover Nanomaterials: From Fundamental Concepts to Devices*. *Adv. Mater.* 30, 1703862 (2018).
- [11] Kahn, O. & Martinez, C. J. Spin-Transition Polymers: From Molecular Materials Toward Memory Devices. *Science* 279, 44-48 (1998).
- [12] Coronado, E. *Molecular magnetism: from chemical design to spin control in molecules, materials and devices*. *Nat Rev Mater* 5, 87-104 (2020).
- [13] Vieira, B. J. C. *et al.* *Correlation between Supramolecular Connectivity and Magnetic Behaviour of  $[\text{FeIII}(5\text{-X-qsal})_2]^+$ -Based Salts Prone to Exhibit SCO Transition*. *Magnetochemistry* 8, 1 (2021).
- [14] Bartual-Murgui, C. *et al.* *Spin-crossover metal-organic frameworks: promising materials for designing gas sensors*. *J. Mater. Chem. C* 3, 1277-1285 (2015).
- [15] Linares, J., Codjovi, E. & Garcia, Y. *Pressure and Temperature Spin Crossover Sensors with Optical Detection*. *Sensors* 12, 4479-4492 (2012).
- [16] Jureschi, C. *et al.* *Pressure Sensor via Optical Detection Based on a 1D Spin Transition Coordination Polymer*. *Sensors* 15, 2388-2398 (2015).
- [17] Mikolasek, M. *et al.* *Complete Set of Elastic Moduli of a Spin-Crossover Solid: Spin-State Dependence and Mechanical Actuation*. *J. Am. Chem. Soc.* 140, 8970-8979 (2018).
- [18] Bousseksou, A., Molnár, G., Salmon, L. & Nicolazzi, W. *Molecular spin crossover phenomenon: recent achievements and prospects*. *Chem. Soc. Rev.* 40, 3313 (2011).

- [19] Quintero, C. M. et al. *Hybrid spin-crossover nanostructures*. Beilstein J. Nanotechnol. 5, 2230-2239 (2014).
- [20] Ruiz, E. *Charge transport properties of spin crossover systems*. Phys. Chem. Chem. Phys. 16, 14-22 (2014).
- [21] Sanvito, S. *Molecular spintronics*. Chem. Soc. Rev. 40, 3336 (2011).
- [22] Cruddas, J. & Powell, B. J. *Multiple Coulomb phases with temperature-tunable ice rules in pyrochlore spin-crossover materials*. Phys. Rev. B 104, 024433 (2021).
- [23] Nagy, V. et al. *Cellulose-spin crossover particle composite papers with reverse printing performance: a proof of concept*. J. Mater. Chem. C 3, 7897-7905 (2015).
- [24] Kahn, O., Kröber, J. & Jay, C. *Spin Transition Molecular Materials for displays and data recording*. Adv. Mater. 4, 718-728 (1992).
- [25] Gütllich, P. & Goodwin, H. A. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*. vol. 235 (Springer Berlin Heidelberg, 2004).
- [26] Nadeem, M., Cruddas, J., Ruzzi, G. & Powell, B. J. *Toward High-Temperature Light-Induced Spin-State Trapping in Spin-Crossover Materials: The Interplay of Collective and Molecular Effects*. J. Am. Chem. Soc. 144, 9138-9148 (2022).
- [27] Chen, Y.-C. et al. *Light- and temperature-assisted spin state annealing: accessing the hidden multistability*. Chem. Sci. 11, 3281-3289 (2020).
- [28] Létard, J.-F., Guionneau, P. & Goux-Capes, L. *Towards Spin Crossover Applications*. in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III* vol. 235 221-249 (Springer-Verlag, 2004).
- [29] van Slageren, J. *New Directions in Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy on Molecular Nanomagnets*. in *EPR Spectroscopy* (eds. Drescher, M. & Jeschke, G.) vol. 321 199-234 (Springer Berlin Heidelberg, 2011).
- [30] Bogani, L. & Wernsdorfer, W. *Molecular spintronics using single-molecule magnets*. Nature Mater 7, 179-186 (2008).
- [31] Hill, S., Edwards, R. S., Aliaga-Alcalde, N. & Christou, G. *Quantum Coherence in an Exchange-Coupled Dimer of Single-Molecule Magnets*. Science 302, 1015-1018 (2003).
- [32] Wernsdorfer, W., Chakov, N. E. & Christou, G. *Quantum Phase Interference and Spin-Parity in Mn 12 Single-Molecule Magnets*. Phys. Rev. Lett. 95, 037203 (2005).
- [33] Gatteschi, D., Sessoli, R. & Cornia, A. *Single-molecule magnets based on iron(III) oxo clusters*. Chem. Commun. 725-732 (2000) doi:10.1039/a908254i.
- [34] *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena*. vol. 122 (Springer Berlin Heidelberg, 2006).
- [35] *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*. (Springer Netherlands, 1996). doi:10.1007/978-94-017-2319-0.
- [36] Gatteschi, D. & Sessoli, R. *Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials*. Angew. Chem. Int. Ed. 42, 268-297 (2003).
- [37] Gatteschi, D., Sessoli, R. & Villain, J. *Molecular Nano magnets*. (Oxford University Press, 2006). doi:10.1093/acprof:oso/9780198567530.001.0001.
- [38] Neese, F. & Pantazis, D. A. *What is not required to make a single molecule magnet*. Faraday Discuss. 148, 229-238 (2011).
- [39] Sessoli, R., Gatteschi, D., Caneschi, A. & Novak, M. A. *Magnetic bistability in a metal-ion cluster*. Nature 365, 141-143 (1993).
- [40] Sessoli, R. et al. *High-spin molecules: [Mn12O12(O2CR)16(H2O)4]*. J. Am. Chem. Soc. 115, 1804-1816 (1993).
- [41] Lis, T. *Preparation, structure, and magnetic properties of a dodecanuclear mixed-valence manganese carboxylate*. Acta Crystallogr B Struct Sci 36, 2042-2046 (1980).
- [42] Cornia, A. et al. *Disorder effects in Mn 12-acetate at 83 K*. Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun 58, m371-m373 (2002).
- [43] Friedman, J. R., Sarachik, M. P., Tejada, J., Maciejewski, J. & Ziolo, R. *Steps in the hysteresis loops of a high-spin molecule*. J. Appl. Phys. 79, 6031 (1996).
- [44] Aubin, S. M. J. et al. *Distorted Mn IV Mn III 3 Cubane Complexes as Single-Molecule Magnets*. J. Am. Chem. Soc. 118, 7746-7754 (1996).
- [45] Tasiopoulos, A. J., Vinslava, A., Wernsdorfer, W., Abboud, K. A. & Christou, G. *Giant Single-Molecule Magnets: A{Mn84} Torus and Its Supramolecular Nanotubes*. Angew. Chem. Int. Ed. 43, 2117-2121 (2004).
- [46] Murugesu, M. et al. *Large Mn 25 Single-Molecule Magnet with Spin S = 51/2: Magnetic and High-Frequency Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopic Characterization of a Giant Spin State*. Inorg. Chem. 47, 9459-9470 (2008).
- [47] Milios, C. J. et al. *A Record Anisotropy Barrier for a Single-Molecule Magnet*. J. Am. Chem. Soc. 129, 2754-2755 (2007).
- [48] Woodruff, D. N., Winpenny, R. E. P. & Layfield, R. A. *Lanthanide Single-Molecule Magnets*. Chem. Rev. 113, 5110-5148 (2013).
- [49] Ishikawa, N., Sugita, M., Ishikawa, T., Koshihara, S. & Kaizu, Y. *Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level*. J. Am. Chem. Soc. 125, 8694-8695 (2003).
- [50] Guo, F.-S. et al. *Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet*. Science 362, 1400-1403 (2018).
- [51] Thiele, S. et al. *Electrically driven nuclear spin resonance in single-molecule magnets*. Science 344, 1135-1138 (2014).
- [52] Shiddiq, M. et al. *Enhancing coherence in molecular spin qubits via atomic clock transitions*. Nature 531, 348-351 (2016).
- [53] Gaita-Ariño, A., Luis, F., Hill, S. & Coronado, E. *Molecular spins for quantum computation*. Nat. Chem. 11, 301-309 (2019).
- [54] Mannini, M. et al. *Magnetic memory of a single-molecule quantum magnet wired to a gold surface*. Nature Mater 8, 194-197 (2009).
- [55] McAdams, S. G., Ariciu, A.-M., Kostopoulos, A. K., Walsh, J. P. S. & Tuna, F. *Molecular single-ion magnets based on lanthanides and actinides: Design considerations and new advances in the context of quantum technologies*. Coordination Chemistry Reviews 346, 216-239 (2017).



Bruno Vieira, concluiu o doutoramento em química em 2014 no tema dos materiais moleculares com transição de *spin*. Desde essa altura, em paralelo com a investigação na área dos materiais avançados, especializou-se na caracterização das fases de ferro

em amostras com múltiplas origens por Espectroscopia Mössbauer. É autor e co-autor de mais de 30 publicações científicas em diversas áreas onde se destacam os materiais avançados e as ciências da terra e da saúde. É investigador auxiliar no Instituto Superior Técnico, onde também é docente e responsável pelo Laboratório de Espectroscopia Mössbauer localizado no Campus Tecnológico e Nuclear.



Laura C. J. Pereira, Investigadora Principal do Departamento de Engenharia e Ciências Nucleares do Instituto Superior Técnico (IST), é formada pela Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, com Licenciatura em Química Tecnológica (1989), Mestrado em

Química-Física dos Materiais (1993) e Doutoramento em Química Inorgânica (1998). Desenvolve a sua actividade de investigação na área da Química e Física do Estado Sólido, nomeadamente em correlações estrutura/propriedades magnéticas de novos materiais avançados tais como, nanoestruturas à base de óxidos magnéticos, compostos multifuncionais de base molecular e intermetálicos com elementos *3d* e *f* (lantanídeos e/ou actinídeos). Tem mais de 166 publicações em revistas internacionais indexadas no *ISI Web of Knowledge*.



João Carlos Waerenborgh, Investigador Principal do Instituto Superior Técnico (IST), licenciou-se em Engenharia Química em 1979 no IST e, como Assistente de Investigação do Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, completou o

Doutoramento em Química no IST em 1993. A sua atividade de investigação desenvolve-se na área da Química e Física do Estado Sólido, nomeadamente na caracterização de materiais moleculares multifuncionais e intermetálicos para além de caracterização mineralógica de amostras naturais e estudo da especiação do ferro em solos e escombros por espectroscopia Mössbauer. Responsável pela Infraestrutura de Espectroscopia Mössbauer do IST até 2022 e membro eleito do International Board on the Applications of the Mössbauer Effect (2016-2022). Conta com mais de 240 artigos indexados no *ISI Web of Knowledge*.