


UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA



Endofullerene d'azoto $N@C_{60}$
come componente molecolare
per computer quantistici

Filippo Busolo

Ad Elena

RIASSUNTO

Il progetto sviluppato durante il triennio di Tesi ha riguardato lo studio di strutture molecolari paramagnetiche per applicazioni nella *Quantum Information Processing* (QIP), un ambito di ricerca molto attivo nell'ultimo ventennio, il cui obiettivo è la realizzazione di dispositivi per l'elaborazione delle informazioni utilizzando i principi della meccanica quantistica. In particolare, questo lavoro ha avuto come obiettivo lo studio delle potenzialità dell'endofullerene d'azoto (una molecola di C_{60} all'interno della quale è presente un atomo di azoto) e del suo spin elettronico come unità base per l'informazione quantistica (qubit).

Normalmente, l'endofullerene d'azoto ($N@C_{60}$) viene prodotto per impiantazione ionica. Questa modalità di produzione non fornisce l'endofullerene in forma pura, ma come una miscela di $N@C_{60}/C_{60}$ non superiore a 1/10000. Per ottenere un materiale arricchito in $N@C_{60}$ è necessario procedere con dispendiose procedure di purificazione via HPLC. Per mettere a punto un metodo di arricchimento più conveniente rispetto ai sistemi HPLC standard, è stata avviata una collaborazione con il gruppo del Prof. F. Gasparriani dell'Università "La Sapienza" di Roma, finalizzata allo sviluppo di una nuova tecnica cromatografica di purificazione che utilizza un'apparecchiatura magneto-cromatografica.

L'endofullerene d'azoto è una molecola paramagnetica poichè l'atomo di azoto centrale possiede lo stato elettronico fondamentale di quartetto ($S=3/2$). La tecnica più adatta per lo studio di questo tipo di sistema è dunque la Spettroscopia di Risonanza Elettronica (EPR). La caratteristica notevole di $N@C_{60}$ è la sua larghezza di riga EPR estremamente ridotta a causa dei lunghi tempi di rilassamento di spin elettronico (alcune decine o centinaia di microsecondi a temperatura ambiente) rispetto a molecole paramagnetiche ordinarie, per le quali i tempi di rilassamento possono variare da nanosecondi a qualche

microsecondo. Questa proprietà è quella che rende $N@C_{60}$ particolarmente interessante per la costruzione di dispositivi adatti alla QIP. Nel caso degli spin elettronici il tempo di rilassamento di spin corrisponde al tempo di coerenza, e tempi di coerenza sufficientemente lunghi sono una condizione necessaria perché un sistema quantistico sia utile come qubit. Questo requisito deriva dalla necessità che il tempo di mantenimento della coerenza degli stati quantistici sia più lungo di quello richiesto per eseguire il numero di operazioni logiche che compongono un dato algoritmo. In letteratura sono apparsi negli ultimi anni alcuni studi sulle proprietà di $N@C_{60}$ in soluzione che hanno permesso di elucidare alcuni aspetti dei meccanismi di rilassamento di spin elettronico. In generale, tuttavia, è preferibile poter disporre di materiali in stato solido, sia per realizzare dispositivi in grado di effettuare calcoli quantistici, sia per facilitare un'eventuale integrazione con le tecnologie odierne. E' quindi fondamentale approfondire la conoscenza dei meccanismi di rilassamento anche allo stato solido.

In questo lavoro sono state studiate le proprietà di rilassamento di spin elettronico di una serie di derivati di $N@C_{60}$ (contenuto in una miscela non purificata di $N@C_{60}/C_{60}$) al fine di identificare i principali processi che causano la decoerenza di spin allo stato solido e valutare l'idoneità di $N@C_{60}$ come possibile qubit in matrice solida. A tale scopo sono state prodotte strutture molecolari nelle quali $N@C_{60}$ è soggetto a diverse modificazioni chimiche o interazioni con l'ambiente circostante. Nonostante i molteplici processi che concorrono a far diminuire il tempo di coerenza di $N@C_{60}$ nei derivati, i valori dei tempi di rilassamento misurati in questo lavoro di tesi hanno dimostrato come $N@C_{60}$ sia potenzialmente applicabile in sistemi allo stato solido adatti all'implementazione di algoritmi quantistici. I derivati studiati in questo lavoro sono stati scelti proprio perché offrono la possibilità di essere impiegati per realizzare sistemi ordinati di endofullerene su matrici solide, come ad esempio superfici di silicio.

Una parte significativa di questo lavoro di tesi ha riguardato perciò lo studio dell'immobilizzazione del C_{60} su di una superficie di silicio, attraverso la formazione di complessi host-guest con un derivato del calix[8]arene preventivamente legato alla stessa superficie. L'obiettivo a lunga scadenza di tale studio è la formazione di strati di $N@C_{60}$

nelle medesime condizioni messe a punto per il C_{60} , una volta che l'endofullerene d'azoto sia disponibile in forma pura o perlomeno sotto forma di una miscela più arricchita rispetto a quella attualmente disponibile. E' stata studiata quindi la possibilità di immobilizzare un derivato del calix[8]arene recante terminazioni alcheniliche su superficie di silicio attraverso la reazione di idrosililazione termica dei doppi legami. In particolare, sono stati ottenuti dei monolayer in cui il calixarene è stato immobilizzato in forma pura oppure diluito con 1-ottene. E' stata impiegata la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) come metodo principale per la caratterizzazione della superficie, mentre l'immobilizzazione non covalente del C_{60} su silicio è stata confermata attraverso l'uso della microscopia a forza atomica (AFM). La superficie di calixarene puro è risultata essere costituita da un layer non ben impaccato di molecole calixareniche e dalla presenza di una certa quantità di ossido. Questa situazione morfologica favorisce la formazione di cluster fullerenici in superficie. Dall'altro lato, il monolayer ottenuto dalla miscela calixarene/1-ottene presenta un elevato grado di impaccamento che previene sia la formazione di ossido in superficie sia la formazione di cluster fullerenici, rendendo quindi possibile la realizzazione del complesso di inclusione C_{60} /calix[8]arene su silicio.

La bassa quantità di endofullerene nella miscela $N@C_{60}/C_{60}$ non ha permesso però la registrazione di spettri EPR con la strumentazione in nostro possesso, per cui una parte del progetto di dottorato ha riguardato lo studio EPR di un sistema modello in cui un radicale organico è stato immobilizzato su superficie di silicio, anche di tipo poroso, al fine di trovare le condizioni ottimali per registrare spettri significativi.

Lo studio è stato realizzato impiegando strati di radicali nitrossilici ancorati su superfici di silicio tramite una reazione di idrosililazione termica. Attraverso l'uso di tecniche IR, XPS e di risonanza paramagnetica elettronica è stato possibile determinare il grado di ricopertura della superficie di silicio. Questo sistema allo stato solido ha permesso non solo di validare il metodo di caratterizzazione EPR per studiare superfici silicee contenenti layer di molecole paramagnetiche, ma anche di ottenere informazioni sulla dinamica dei nitrossidi legati alla superficie stessa.

Durante la tesi si è inoltre conclusa una ricerca che ha riguardato la sintesi di derivati

nitrossilici del fullerene C_{70} .

I risultati del presente lavoro di tesi si sono concretizzati in un lavoro pubblicato quest'anno su una rivista a diffusione internazionale,¹ in un lavoro spedito per la pubblicazione² e in due manoscritti che sono ancora in fase di stesura.³

¹F. Conti, C. Corvaja, F. Busolo, G. Zordan, M. Maggini, S. Weber, "Time-resolved EPR investigation of [70]fulleropyrrolidine nitroxide isomers", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 495.

²F. Busolo, L. Franco, L. Armelao, M. Maggini, "Dynamics of a nitroxide probe grafted onto porous silicon", *Langmuir*, submitted.

³a) F. Busolo, D. Dattilo, L. Armelao, R. Riccò, M. Maggini, "Supramolecular Immobilization of [60]Fullerene on Silicon Surfaces through a layer of Calix[8]arene". b) F. Busolo, L. Franco, M. Maggini, W. Harneit, "Electron spin relaxation times of $N@C_{60}$ in solid state".

Inoltre i risultati del presente lavoro di Tesi sono stati presentati in occasione dei seguenti convegni:

- Winter School on Physical Organic Chemistry (WiSPOC), Bressanone (Bz), gennaio 2007. *Poster*: "Sintesi e proprietà di $N@C_{60}$ ".
- VIII Congresso Nazionale di Chimica Supramolecolare, Trieste, settembre 2007. *Poster*: "Supramolecular Immobilization of [60]Fullerene on Silicon Surfaces".
- XXXIII Corso Estivo "A. Corbella", Gargnano (Bs), giugno 2008. *Poster*: "[60]Fullerene on Silicon Surfaces through a layer of Calix[8]arene".

ABSTRACT

The project presented in this thesis is deal with the study of paramagnetic molecular structures for Quantum Information Processing (QIP), whose aim is the development of devices based on the principles of quantum mechanics. The aim of this work is the evaluation of the prospect of using spins in endohedral fullerenes $N@C_{60}$ (made of a single nitrogen atom inside a fullerene) as basic units of quantum information (qubits).

$N@C_{60}$ is produced by ion implantation yielding a mixture of $N@C_{60}/C_{60}$ in a ratio of 1/10000. Extensive purification through HPLC is required to isolate the $N@C_{60}$ from the empty C_{60} . In order to purify $N@C_{60}$, a collaboration was started with the group of Prof. F. Gasparrini from Università "La Sapienza" di Roma. A new HPLC equipment known as High Performance Liquid Magneto-Chromatography (HPLMC) was developed as a result of this collaboration.

The ground state of the nitrogen atom inside the cage is a quartet ($S=3/2$) and a paramagnetic behavior of $N@C_{60}$. A very narrow EPR linewidth, due to the long electron spin relaxation times, is the distinctive feature of $N@C_{60}$. The electronic spin relaxation times, tens or hundreds of microseconds at ambient temperature, are much longer than those of most paramagnetic molecules that, usually, are in the nanoseconds to few microseconds range. This remarkable property makes $N@C_{60}$ particularly interesting for the realization of devices for QIP. The relaxation time for electronic spins corresponds to the coherence time. Long coherence time is a necessary condition for a quantum system to be useful as a qubit in order to execute a large number of logical operations for a given algorithm. Several papers have appeared in the literature in recent years on the relaxation properties of the electron spin in $N@C_{60}$ in solution. While these solution studies have helped to understand the relaxation mechanisms of the electron spin in $N@C_{60}$, solid sta-

te materials would be better suited to the realization of devices and their integration with current technologies. Deepening the understanding of relaxation mechanisms in the solid state is, therefore, crucial.

In this work, the electron spin relaxation properties of a series of $N@C_{60}$ derivatives (from an unpurified mixture of $N@C_{60}$ and C_{60}) were studied in order to identify the processes responsible for decoherence in the solid state and assess the suitability of $N@C_{60}$ as a qubit in a solid matrix. To this aim, several molecular structures were synthesized in which $N@C_{60}$ was chemically modified or included in a supramolecular architecture. Despite the many processes causing a decrease of the coherence time of $N@C_{60}$ derivatives, the relaxation times measured in this work show that $N@C_{60}$ is a promising building block for the realization of solid state systems that are suitable for the implementation of quantum algorithms. The derivatives presented in this work were chosen because of their suitability for the realization of ordered systems of endohedral fullerene on solid substrates such as silicon.

As a consequence, a relevant part of this thesis was concerned with the study of the non-covalent immobilization of C_{60} on silicon surfaces with a monolayer of a calix[8]arene derivative. The long-term goal of this work is the immobilization of $N@C_{60}$ onto silicon surfaces in order to develop molecular structures suitable for the manipulation of individual qubits and their interactions. I report herein the use of the non-covalent interactions between calix[8]arene receptors and fullerenes to immobilize C_{60} on silicon surfaces. Calix[8]arene molecules with double bond terminated alkyl chains were grafted on H-terminated Si(100) surfaces via thermal hydrosilylation of the double bonds. Pure and mixed monolayers were obtained from either pure calix[8]arene or a calix[8]arene/1-octene mixture. X-ray photoelectron spectroscopy has been used as the main tool for the monolayer characterization while atomic force microscopy was used to evaluate the supramolecular immobilization of C_{60} . Grafting of pure calix[8]arene leads to poorly packed layers in which a small quantity of silicon oxide was found. In this system, clusters of [60]fullerene on surface were detected. By contrast, monolayers obtained from a calix[8]arene/1-octene mixture consist of densely packed layers which prevent silicon

oxidation and fullerene clustering at the same time. This observation suggests that the calix[8]arene/1-octene layer was immobilized C_{60} on silicon surfaces through host-guest interactions. The low quantity of $N@C_{60}$ available, has prevented the EPR investigation on the paramagnetic layer made of calix[8]arene/ $N@C_{60}$ on silicon surfaces.

Thus, in the last part of this thesis, I report on the self-assembly of a functionalized nitroxide radical onto a porous silicon surface through a hydrosilylation route. IR and XPS methods were used to confirm the composition of the nitroxide layers, whereas EPR lineshape analysis was used to extract some relevant parameters related to the layers dynamics, such as rotational diffusion tensors.

Finally, a novel [70]fulleropyrrolidine functionalized with a nitroxide radical was synthesized.

INDICE

1	Endofullerene d'azoto e computazione quantistica	1
1.1	Spin Quantum Computing	6
1.1.1	Implementazioni	7
1.1.2	Prototipo di Kane	9
1.1.3	Magneti molecolari	10
1.1.4	Materiali organici	12
1.2	Endofullerene d'azoto	13
1.2.1	Proprietà di $N@C_{60}$	13
1.3	$N@C_{60}$ e Quantum computing	19
1.3.1	Accoppiamento dipolare	19
1.3.2	Chimica di $N@C_{60}$	22
1.3.3	Modelli di computer quantistico che impiegano $N@C_{60}$	35
1.4	Tentativi di purificazione di $N@C_{60}$ dalla miscela $N@C_{60}/C_{60}$	38
2	Rilassamento di spin elettronico in $N@C_{60}$	43
2.1	Parte sperimentale	45
2.2	$N@C_{60}$ - chetofulleropirrolidina	46
2.2.1	Sintesi di $N@C_{60}$ -chetofulleropirrolidina	46
2.2.2	Spettri EPR di $N@C_{60}$ -chetofulleropirrolidina	47
2.2.3	Misura del T_1 e T_2 di $N@C_{60}$ -chetofulleropirrolidina	48
2.3	Dimero $N@C_{60}$ -Ph- C_{60}	51
2.3.1	Sintesi di $N@C_{60}$ -Ph- C_{60}	52
2.3.2	Spettri EPR di $N@C_{60}$ -Ph- C_{60}	54

2.3.3	Calcolo teorico dello spettro EPR del dimero $N@C_{60}$ -Ph- $N@C_{60}$	55
2.4	$N@C_{60}$ in idrochinone	59
2.4.1	Spettri EPR di $N@C_{60}$ in idrochinone	59
2.4.2	Misura del T_1 e T_2 di $N@C_{60}$ in idrochinone	60
2.5	$N@C_{60}$ in p-tert-butil-calix[8]arene	63
2.5.1	Misura del T_1 e T_2 di $N@C_{60}$ -calixarene	64
2.5.2	Sequenza CPMG	66
2.6	$N@C_{60}$ in tetrafenilporfirina	67
2.7	Manipolazione dell'informazione quantistica in $N@C_{60}$ usando la spettroscopia EPR	68
2.8	Conclusioni	70
3	Immobilizzazione di C_{60} su silicio attraverso uno strato di calix[8]arene	71
3.1	Complessi di inclusione del C_{60} e formazione di strati fullerenici su superfici	71
3.1.1	Fullerene e calixarene	74
3.2	Cenni di chimica delle superfici di Silicio	78
3.2.1	Funzionalizzazione delle superfici di silicio mediante idrosililazione termica	79
3.2.2	C_{60} su silicio	80
3.3	Analisi AFM	94
3.4	Conclusioni	98
4	Dinamica di una sonda nitrossilica su silicio poroso	99
4.1	Introduzione	99
4.2	Parte Sperimentale	101
4.2.1	Sintesi del derivato paramagnetico	102
4.2.2	Analisi XPS	105
4.2.3	Studio EPR	107
4.3	Conclusioni	113

<i>Indice</i>	XV
5 Conclusioni	115
A Misura dei tempi di rilassamento di spin elettronico	119
A.1 Misura dei tempi di rilassamento	121
A.2 Misura di T_2 : decadimento dell'eco di Hahn	124
A.3 Misura di T_2 : Sequenza Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)	124
A.4 Misura di T_1	125
Bibliografia	127

ENDOFULLERENE D'AZOTO E COMPUTAZIONE QUANTISTICA

Il concetto fondamentale della computazione classica è il bit, che rappresenta l'unità elementare di informazione e che può assumere unicamente 2 stati, indicati con i valori 0 e 1. L'unità elementare di informazione in ambito quantistico viene detta qubit (quantum bit) e, a differenza del bit classico, può trovarsi in due stati o una qualsiasi sovrapposizione di essi. Il modo più diretto per rappresentare lo stato di un qubit è mediante un vettore unitario in uno spazio vettoriale a due dimensioni in cui due vettori $|0\rangle$ e $|1\rangle$ formano una base ortonormale comunemente nota come base computazionale standard. Questi due stati sono gli analoghi quantistici degli stati 0 e 1 di un bit classico. Quindi un qubit può essere descritto non solo attraverso gli stati $|0\rangle$ e $|1\rangle$, ma anche dalla loro combinazione lineare:

$$|\Psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle \tag{1.1}$$

dove α e β sono numeri complessi tali che $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$. Questa combinazione lineare è nota in meccanica quantistica come sovrapposizione degli stati (*superposition*).

Mentre per un bit classico possiamo sempre determinarne lo stato e stabilire con precisione se è 0 o 1, per un qubit non possiamo determinare con altrettanta precisione il suo stato quantistico, cioè i valori di α e β . Quindi un qubit si può trovare in un numero di stati che è infinitamente maggiore di quello dei possibili stati di un bit classico. Una visualizzazione utile di un qubit si può ottenere mediante un'interpretazione geometrica

che associa gli stati di un qubit ai punti sulla superficie di una sfera di raggio unitario. Il polo sud della sfera corrisponde a $|1\rangle$ e il polo nord a $|0\rangle$. Le altre posizioni sono le sovrapposizioni quantistiche di $|1\rangle$ e $|0\rangle$. Questa sfera è nota come la sfera di Bloch ed è rappresentata in Figura 1.1 e molte delle operazioni su un singolo qubit possono essere descritte all'interno di questa sfera. Per esempio, quando i qubit sono rappresentati da particelle a spin 1/2 (elettroni o nuclei), si è soliti esprimere lo spin-up come $|0\rangle$ e lo spin-down come $|1\rangle$:

$$|\Psi\rangle = \alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle \quad (1.2)$$

E' possibile riscrivere l'equazione 1.2 mediante l'interpretazione geometrica della sfera di Bloch, come funzione di due angoli θ e ϕ :

$$|\Psi\rangle = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)|\uparrow\rangle + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{i\phi}|\downarrow\rangle \quad (1.3)$$

dove θ e ϕ sono gli angoli rappresentati in Figura 1.1 e possono essere usati per descrivere un arbitrario stato di qubit come un punto nella sfera di Bloch.

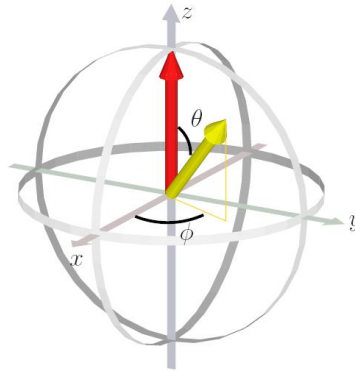


Figura 1.1: Rappresentazione di un qubit attraverso la sfera di Bloch.

Con due bits classici possiamo formare quattro possibili stati: 00, 01, 10, 11. In generale con n bits è possibile costruire 2^n stati distinti. Lo spazio degli stati generato da un sistema di n qubits ha pure dimensioni 2^n : ogni vettore normalizzato in questo

spazio rappresenta un possibile stato computazionale, che viene chiamato registro quantistico. La crescita esponenziale della dimensione dello spazio degli stati in funzione del numero di qubits suggerisce la potenziale capacità di un computer quantistico di elaborare informazioni ad una velocità esponenzialmente superiore a quella di un computer classico.

Quantum Gate

Analogamente ai computer classici, un computer quantistico è formato da circuiti quantistici costituiti da porte logiche quantistiche elementari. Nel caso classico esiste un'unica porta logica a un bit, la porta NOT, che implementa l'operazione logica di negazione definita mediante una tabella di verità in cui 1 diventa 0 e 0 diventa 1. Per definire un'operazione analoga su un qubit, non possiamo limitarci a stabilire la sua azione sugli stati di base $|0\rangle$ e $|1\rangle$, ma dobbiamo specificare anche come deve essere trasformato un qubit che si trova in una sovrapposizione degli stati. Quindi il NOT dovrebbe scambiare i ruoli dei due stati fondamentali e trasformare $\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$ in $\beta|0\rangle + \alpha|1\rangle$. Sperimentalmente, usando gli spin come qubits, il gate NOT è semplicemente la rotazione di uno spin di π . Oltre al NOT esistono diverse altre operazioni importanti, come per esempio la porta di Hadamard (indicata come **H**):

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.4)$$

Il suo effetto è quello di trasformare uno stato base in una sovrapposizione che risulta, dopo una misurazione, essere 0 oppure 1 con uguale probabilità. Ad esempio, applicando **H** a $|0\rangle$ si ottiene:

$$\mathbf{H}|0\rangle = \frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}} \quad (1.5)$$

Nel linguaggio della sfera di Bloch, il gate di Hadamard corrisponde ad una rotazione di $\pi/2$ della sfera attorno all'asse y seguita da una riflessione attraverso il piano xy . L'ef-

fetto di \mathbf{H} si può vedere come un NOT eseguito a metà in modo che lo stato risultante non è né 0 né 1, bensì una sovrapposizione coerente dei due stati di base. Per questo motivo \mathbf{H} viene spesso chiamata "radice quadrata di NOT".

Le operazioni su registri quantistici di due o più qubits sono necessarie per descrivere le trasformazioni di stati composti e in particolare dei cosiddetti stati intrecciati (*entangled*). Le più importanti porte logiche che implementano operazioni su due bits classici sono le porte AND, OR, XOR, NAND e NOR. Le porte NOT e AND formano un insieme universale, cioè qualsiasi funzione booleana si può realizzare mediante una combinazione di queste due operazioni.

L'analogo quantistico di XOR è la porta CNOT (controlled-NOT) che opera su due qubits: il primo è chiamato qubit di controllo e il secondo è il qubit target [1]. Se il controllo è zero allora il target è lasciato inalterato; se il controllo è uno, allora il target viene negato secondo la tavola di verità:

Input	Output
00⟩	00⟩
01⟩	01⟩
10⟩	11⟩
11⟩	10⟩

Tabella 1.1: Tabella di verità per CNOT gate.

Criteri di DiVincenzo

Sono stati definiti cinque criteri ampiamente accettati come i requisiti sufficienti per realizzare un computer quantistico. Essi sono noti come i criteri di DiVincenzo [2]:

1. *E' necessario avere un sistema fisico scalabile con qubit ben caratterizzati.* Per n qubits lo stato generale è definito come un vettore complesso di dimensioni 2^n . Se il sistema può essere implementato con elevato numero di qubits, è detto essere scalabile. Questo sistema deve ovviamente soddisfare anche gli altri criteri, condizione non sempre triviale. Una cosa diversa è invece, avere un qubit che possa essere chiamato

ben definito. Questo significa che i parametri fisici dovrebbero essere accuratamente noti, incluso l'Hamiltoniano interno del sistema. Oltretutto, devono essere ben noti eventuali accoppiamenti con altri stati di qubits, accoppiamenti con altri qubits e l'accoppiamento con campi esterni che potrebbero essere usati per manipolare gli stati.

2. ***Inizializzare gli stati di qubits in uno stato noto.*** Prima di iniziare qualsiasi implementazione quantistica, il registro quantistico dovrebbe essere inizializzato con un valore ben noto. Usualmente, questo può essere fatto usando lo stato fondamentale del sistema in esame. Tipicamente questo stato è scelto essere uguale a $|0000\dots\rangle$, ovvero $|0\rangle$ per tutti i qubits.
3. ***Il tempo di coerenza deve essere sufficientemente più lungo del tempo di operazione del gate.*** Il tempo di coerenza di un sistema quantistico descrive la sua interazione con l'ambiente. Se questa interazione è molto forte, cioè il tempo di coerenza è molto breve, le potenzialità di un computer quantistico non saranno molto diverse da quelle di una macchina classica. Il rapporto tra il tempo di coerenza T_{coe} o T_2 (vedere più avanti) e il tempo di operazione di gate T_{gate} , è misura della qualità del sistema fisico in studio e viene detto figura di merito Q_M . Affinché sia possibile implementare correzioni agli errori durante il processo di lavoro del quantum computer è necessario avere un Q_M compreso tra 10^2 e 10^5 .
4. ***Deve essere possibile eseguire operazioni logiche elementari tra qubits.*** Un algoritmo quantistico consiste in una sequenza di trasformazioni unitarie. Queste sono generate da interazioni tra qubits oppure da campi esterni usati per manipolare i qubits stessi. Nella realizzazione di un computer quantistico, sono necessari gate a uno e a due qubit.
5. ***Deve essere possibile leggere il risultato della computazione (readout).*** Infine, il risultato della computazione deve essere letto, ovvero deve esserne misurato lo stato di fine implementazione. Questo step sembra essere il più difficoltoso da realizzare.

1.1 Spin Quantum Computing

Per un computer quantistico basato sullo spin, i diversi stati di spin sono usati come qubits. A titolo di esempio possiamo considerare un sistema costituito da una particella con spin totale $S = 1/2$ posta in un campo magnetico costante B_0 lungo l'asse z . Il suo Hamiltoniano di spin è dato da:

$$H = -g_e\beta_e S_Z B_0 \quad (1.6)$$

Gli autostati di questo Hamiltoniano sono rappresentati dall'orientazione parallela e antiparallela dello spin rispetto al campo magnetico applicato, e sono identificati dai numeri quantici $m_S = \pm 1/2$. Per gli scopi della QIP risulta conveniente etichettare queste due orientazioni con la notazione $|0\rangle$ e $|1\rangle$ che corrispondono ai valori classici Booleani "vero" e "falso". Come illustrato in Figura 1.2 la degenerazione dei livelli di spin viene rimossa quando la particella viene posta in un campo magnetico; questo fenomeno è noto come effetto Zeeman.

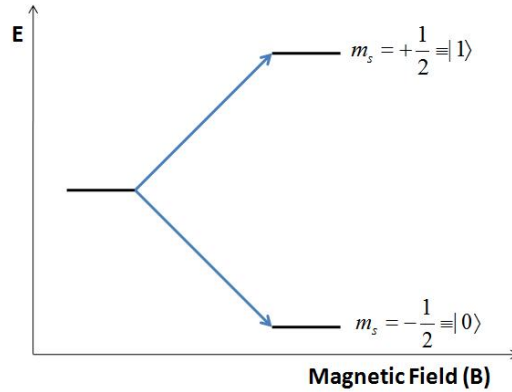


Figura 1.2: Diagramma dei livelli energetici per un singola particella con spin 1/2.

Lo stato generale, tuttavia, non ha un analogo classico e viene scritto come:

$$a_1|0\rangle + a_2|1\rangle = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

cioè come una sovrapposizione dei due stati. Nella parte destra dell'equazione 1.7 abbiamo introdotto la colonna vettore che rappresenta gli stati quantistici. Un'operazione di base che agisce su questi stati è detta quantum gate. Come visto precedentemente, esistono quantum gate che lavorano con un qubit e un esempio è dato dal NOT gate (coincidente con la matrice di Pauli X):

$$X = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

Se questa operazione unitaria è applicata all'equazione 1.7 si otterrà il seguente risultato:

$$X \cdot \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_0 \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

ovvero un'operazione che descrive una rotazione di π dello spin. Si definisce accoppiamento iperfine l'interazione tra il momento di spin elettronico e il momento di spin nucleare. Nel caso semplice in cui uno spin elettronico 1/2 accoppia con uno spin nucleare $I = 1/2$, otteniamo un sistema quantistico costituito da due qubits con quattro livelli energetici (1.3a). Più in generale, un sistema costituito da N spin nucleari 1/2 interagenti con lo spin $S=1/2$, possiede 2^{N+1} livelli energetici come mostrato in figura 1.3b.

1.1.1 Implementazioni

Storicamente, i primi sistemi fisici usati per implementare algoritmi quantistici furono basati sull'impiego di trappole ioniche basate su singoli ioni di ${}^9\text{Be}^+$ [3], grazie alle quali fu possibile realizzare un gate logico di tipo "controlled NOT (CNOT) gate" (si veda più avanti).

Come detto precedentemente, ad oggi il sistema più evoluto di QIP basato sullo spin è basato sull'NMR [4] di molecole in soluzione. In questo caso gli stati di spin dei nuclei sono usati come qubits e vengono manipolati utilizzando impulsi di radiofrequenze (RF).

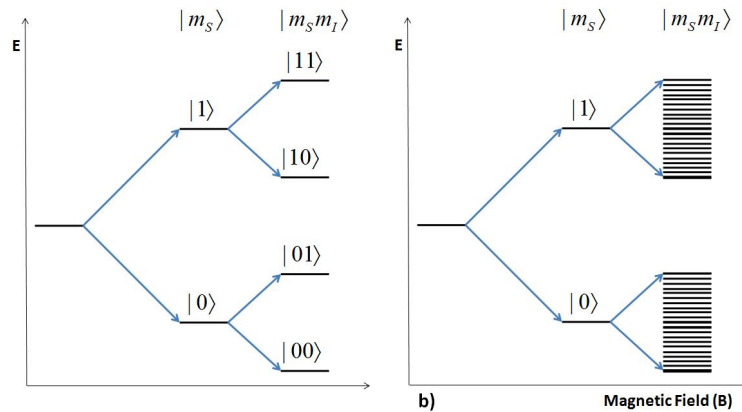


Figura 1.3: Diagramma dei livelli energetici per a) uno spin elettronico $S=1/2$ accoppiato con uno spin nucleare $I = 1/2$, o b) con N spin nucleari.

Questi qubits sono indirizzati (*addressing*) usando il *chemical shift*, mentre l'interazione di scambio è usata come interazione tra i qubits. Il sistema basato su NMR è stato, per ora, il solo a poter operare su sistemi a temperatura ambiente. Gli spin nucleari offrono il vantaggio di un lungo tempo di rilassamento (e quindi un lungo tempo di coerenza), e consentono di essere manipolati nella scala dei microsecondi garantendo una elevata quantità di operazioni. Purtroppo in un esperimento NMR, l'energia termica è molto maggiore rispetto alla separazione energetica dei possibili stati di qubits ($\beta_N g_N B \ll kT$) e il sistema può essere inizializzato solamente in uno stato misto. Ciò nonostante, la prima vera implementazione di un algoritmo quantistico è stata ottenuta usando l'NMR di molecole di cloroformio- ^{13}C dove lo spin nucleare del protone e dell'atomo di carbonio definiscono il sistema di qubits[5]. Un quantum computer basato su NMR (QC-NMR) si basa sul concetto di *ensemble* cioè viene usato un numero macroscopico di molecole ed ognuna di esse opera come un computer individuale ed indipendente [6]. Negli ultimi dieci anni, gli algoritmi di Grover e di Shor sono stati implementati usando questa tecnica[7]. Tuttavia, il computer quantistico basato su NMR non è scalabile ma limitato a non più di 12 qubits. È chiaro quindi che una grossa sfida nel campo della QIP è identificare un sistema che possa essere scalabile a più di 100 qubits in modo tale da poter eseguire algoritmi quantistici in maniera più efficace. Un altro problema nell'utilizzo dell' NMR per computazione quantistica è l'impossibilità, con le tecnologie attualmente disponibili,

di eseguire un readout su singola molecola.

La risonanza di spin elettronico (EPR o ESR), sembra essere una valida alternativa all’NMR in cui gli spin nucleari vengono sostituiti dagli spin elettronici. Il principale vantaggio di un quantum computer basato su EPR è offerto dal momento magnetico degli elettroni che risulta essere un migliaio di volte maggiore di quello nucleare e quindi garantendo una migliore separazione energetica, permettendo di ottenere sperimentalmente uno stato iniziale puro.

L’obiettivo ultimo per la QIP è la realizzazione di una tecnologia scalabile allo stato solido che possa essere usata a temperatura ambiente e che possa integrare dispositivi tecnologici già presenti in commercio. A tale scopo, in letteratura sono state riportate diverse proposte di sistemi qubit: dai circuiti superconduttori, ai quantum dot, a dispositivi basati su Silicio opportunamente drogato e, recentemente, a materiali basati su carbonio. Le tecnologie prototipo basate sul carbonio includono: nanotubi di carbonio [8], strutture fullereniche alterate con spin elettronici interni alla sfera carboniosa [9] e strutture di diamante nei quali sono presenti difetti di tipo NV (Nitrogen-Vacancy) [10].

1.1.2 Prototipo di Kane

La popolarità dei sistemi a semiconduttore nella QIP deriva dal loro vasto impiego in dispositivi di microelettronica già disponibili e basati sull’elettronica classica. Un sistema promettente sembra essere quello proposto da B. Kane nel quale singoli spin nucleari vengono impiantati in wafer di silicio [11]. In Figura 1.4, viene riportato concettualmente lo schema proposto da Kane.

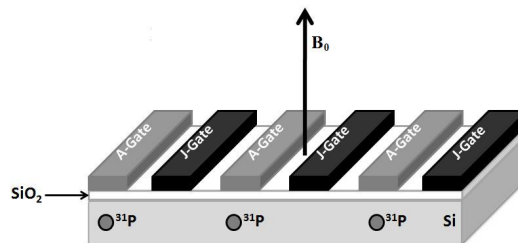


Figura 1.4: Architettura proposta da Kane in cui atomi di ^{31}P vengono impiantati in una matrice di ^{28}Si .

Questo dispositivo è costituito da una architettura ben ordinata di atomi di fosforo posti sotto la superficie del wafer di silicio isotopicamente puro. La ragione per cui sono stati scelti atomi di fosforo come qubits, è dovuta principalmente al fatto che questo elemento è il drogante standard per i convenzionali dispositivi semiconduttori basati su silicio e di conseguenza esiste una notevole conoscenza di questi sistemi sia a livello teorico che in ambito tecnologico. Per realizzare il computer quantistico di Kane è necessario incorporare gli spin nucleari $I = 1/2$ (fosforo-31) in un ambiente libero da spin. Si tratta di un requisito fondamentale perchè consente di evitare l'incorrere di interazioni spin-spin indesiderate tra i qubits e qualsiasi altro spin nucleare garantendo quindi un lungo tempo di coerenza. Ogni atomo di fosforo funge quindi da qubit, e l'array lineare di questi atomi permette di formare il registro quantistico. Per eseguire un algoritmo quantistico con questo sistema concettuale, è necessario intervenire sui singoli qubits in modo da generare un'interazione dipolare tra di essi. Questa operazione potrebbe essere possibile ponendo il sistema in un campo magnetico statico B_0 ad una temperatura di 1.5 K. La Figura 1.4, mostra la presenza di due gate: A-gate è posto precisamente in corrispondenza di ogni singolo atomo di fosforo e potrebbe essere usato per controllare la forza dell'interazione iperfine; il J-gate è posto tra atomi adiacenti e permette l'accoppiamento tra i qubits attraverso l'interazione dipolare. Infine, la manipolazione dei singoli qubits viene fatta applicando un campo magnetico oscillante è stato stimato un tempo di coerenza $T_{dec} \simeq 1000s$ con il quale è possibile eseguire 10000 operazioni logiche. Il problema principale connesso alla realizzazione di questo prototipo è dovuto alla difficoltà di porre con estrema precisione atomi di fosforo in una matrice di silicio isotopicamente pura. Purtroppo questo problema è legato alle attuali possibilità della nanofabbricazione, che sembra non dispone, per il momento, di tecnologia sufficientemente avanzata per realizzare questa impiantazione di atomi di fosforo in matrice di silicio.

1.1.3 Magneti molecolari

Una proposta alternativa si basa sull'elevato numero di stati quantistici e transizioni non degeneri presenti nei magneti molecolari (Single Molecule Magnet, SMM) cioè molecole

paramagnetiche dotate di elevato spin elettronico. I SMM sono di forte interesse per i propositi della QIP, poichè sono sistemi allo stato solido con un lungo tempo di coerenza (permettono di eseguire 10^5 operazioni), con un alto *zero-field splitting*, ZFS (dovuto all'alta anisotropia magnetica) ed hanno un elevato numero di spin elettronico.

Recentemente, Coronado e collaboratori hanno dimostrato teoricamente come sia possibile usare un sistema di polioossometallati (figura 1.5) depositati su superficie d'oro come sistema per *quantum information processing*, in cui due spin con $S = 1/2$ possono essere accoppiati attraverso gli elettroni di un *core* centrale. Attraverso la manipolazione elettrica dei potenziali redox molecolari, la carica del *core* può essere cambiata, offrendo la possibilità di creare un dispositivo con il quale è possibile implementare un gate a due qubits, e leggerne l'output (readout) [12].

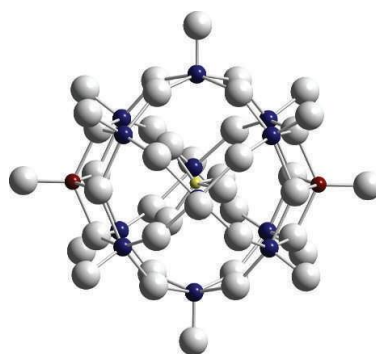


Figura 1.5: Struttura di $PMo_{12}O_{40}(VO)_2^{9-}$ [12]. O (grigio), Mo (blue), V (rosso) e P (giallo).

La prima misura dei tempi di coerenza di nanomagnetici molecolari è stata riportata nel 2007 da Ardavan e collaboratori [13] usando tecniche di EPR ad impulsi. L'effetto dell'interazione dipolare tra le molecole è stato in gran parte eliminato usando soluzioni diluite di Cr_7Ni e Cr_7Mn in toluene. I risultati ottenuti sono estremamente promettenti, mostrando un tempo di coerenza dell'ordine dei 3 ms a bassa temperatura. In questo lavoro è stato inoltre esaminata l'influenza degli spin nucleari sulla coerenza usando derivati deuterati di Cr_7Ni e Cr_7Mn . L'utilizzo dei sistemi deuterati ha evidenziato come il tempo di coerenza aumenti di un fattore sei rispetto ai sistemi con idrogeno, valore che è esattamente uguale al rapporto del momento magnetico nucleare del nucleo 1H rispetto

al nucleo ^2D .

Infine, Bertina et al. hanno riportato la misura delle oscillazioni quantistiche di Rabi per sistemi anionici di poliossometallato V_{15} [14]. In questo caso la fonte di interazione iperfine è ovviamente il ^{51}V , tuttavia sembra evidente come i protoni presenti nell'intorno chimico, possano giocare un ruolo fondamentale nei meccanismi di rilassamento. Infatti, per il sistema di V_{15} , il tempo di coerenza è risultato essere dell'ordine delle centinaia di nanosecondi. Data la complessità della molecola e la presenza di un centro metallico con un spin nucleare significativo (il vanadio), non sorprende come il tempo di coerenza sia minore rispetto ai sistemi Cr_7Ni e Cr_7Mn , e molto minore rispetto al valore ottenuto per l'endofullerene d'azoto (vedere sotto) [15]. Tuttavia, l'osservazione più importante è che, anche in V_{15} , dove l'interazione iperfine gioca un ruolo importante, gli esperimenti di EPR pulsato mostrano come i tempi di coerenza nei nanomagnetici molecolari siano sufficientemente lunghi da permettere la manipolazione degli spin del sistema e quindi, in linea di principio, di soddisfare i requisiti richiesti per la QIP.

1.1.4 Materiali organici

I materiali organici dotati di spin elettronico sono i radicali liberi. I radicali nitrossilici mostrano una notevole stabilità e per questo hanno trovato notevoli applicazioni in ambito chimico e biochimico come molecole-sonda dell'ambiente molecolare in cui si trovano (spin probes). Tuttavia, questi materiali non sembrano particolarmente adatti ad essere candidati come qubit poiché il loro tempo di coerenza è generalmente troppo breve in condizioni ordinarie ($< 1\mu\text{s}$). Affinchè si possa realizzare un computer quantistico basato su spin elettronici e operante con metodi di risonanza di spin elettronico, è necessario disporre di un materiale con un tempo di coerenza sufficientemente lungo. Questa caratteristica è stata riscontrata in una nuova classe di molecole a base di carbonio: gli Endofullereni.

1.2 Endofullerene d'azoto

Gli endofullereni sono costituiti di atomi, ioni o cluster inclusi all'interno della sfera fullerenica carboniosa e vengono divisi in metallo-endofullereni e fullereni non metallici a seconda degli atomi presenti all'interno della gabbia.

I metallo-endofullereni sono caratterizzati dal fatto che il metallo è ionizzato poiché vi è un parziale trasferimento di carica dall'atomo di metallo alla gabbia fullerenica. A causa di questa parziale ionizzazione il metallo è localizzato non al centro della gabbia. Alcuni di essi, come per esempio $La@C_{82}$ [16], $Sc@C_{82}$ [17] e $Y@C_{82}$ [18] sono EPR attivi e devono il loro carattere paramagnetico ai metalli di transizione presenti. Le proprietà magnetiche di questi materiali sono oggetto di diverse ricerche, per le potenziali applicazioni di queste molecole nella realizzazione di computer quantistici basati sulla risonanza di spin elettronico. Tuttavia questi endofullereni possiedono, in condizioni di temperatura ordinarie, efficienti meccanismi di rilassamento di spin elettronico, che porta a decoerenza tra gli stati di spin (equazione 1.1). Per questo motivo i metallo-endofullereni non soddisfano pienamente i requisiti della QIP.

A differenza delle molecole appena viste, nell'endofullerene d'azoto $N@C_{60}$ (un endofullerene non metallico) l'atomo di azoto racchiuso all'interno della gabbia del fullerene C_{60} è localizzato in posizione esattamente centrale e non forma perciò legami con gli atomi di carbonio del fullerene [19], limitando quindi le interazioni con l'ambiente e preservando un lungo tempo di coerenza. A causa delle trascurabili interazioni con la gabbia circostante e per l'elevata simmetria dell'intorno, l'azoto incapsulato mantiene la sua configurazione elettronica di stato fondamentale e uno stato di spin elettronico di quartetto ($S=3/2$) rendendo $N@C_{60}$ una molecola paramagnetica [20, 21].

1.2.1 Proprietà di $N@C_{60}$

Produzione e purificazione di $N@C_{60}$

Nel corso degli ultimi dieci anni, sono state sviluppate svariate metodologie per produrre endofullerene d'azoto che si basano sull'impiantazione ionica [22] con la quale è pos-

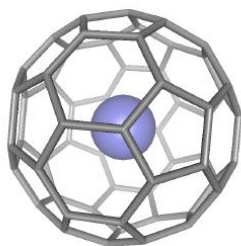


Figura 1.6: Molecola di $N@C_{60}$. L'atomo di azoto è localizzato al centro della gabbia fullerenica.

sibile produrre polvere mista di $N@C_{60}/C_{60}$ in rapporto molare di $\sim 1/10^4$ (2 g circa di miscela prodotta tramite impiantazione ionica contengono circa 0.2 mg di $N@C_{60}$). Sperimentalmente le specie N_2^+ e N^+ prodotte all'interno di una camera a medio vuoto da un cannone ionico vengono indirizzate su un bersaglio di rame raffreddato su cui si fa crescere un film sottile di C_{60} proveniente da una cella di sublimazione. L'energia degli ioni può essere variata in base alla differenza di potenziale tra la sorgente ionica e il contro-elettrodo ove viene depositato il C_{60} . Dopo alcune ore di bombardamento il materiale depositato sul bersaglio viene disciolto in toluene o solfuro di carbonio. La parte solubile, contenente la miscela di endofullerene e fullerene, rappresenta il 10-20% del materiale. La parte insolubile è costituita da frammenti di fullereni e specie polimeriche carboniose. La parte solubile può essere analizzata usando la spettroscopia EPR per verificare le proprietà paramagnetiche del materiale. Con la spettroscopia EPR è quindi possibile identificare la presenza di endofullerene.

Per poter effettuare ulteriori studi su queste molecole e soprattutto per poter verificare le possibili applicazioni di questo nuovo materiale, è indispensabile poter sviluppare una tecnica di arricchimento e purificazione del materiale grezzo [23]. Recentemente è stato pubblicato uno studio sulla purificazione di $N@C_{60}$ che prevede cicli ripetuti di separazioni cromatografiche HPLC [24]. Ad oggi questo metodo è l'unico disponibile per arricchire e la purificare $N@C_{60}$ nonostante sia laborioso e richieda l'impiego di grandi quantità di solventi e tempo.

Stabilità termica di $N@C_{60}$

L'endofullerene $N@C_{60}$ è stabile a temperatura ambiente per tempi molto lunghi come dimostrato dalla persistenza del segnale EPR anche per molti mesi in un campione di polvere di endofullerene esposto all'aria a temperatura ambiente.

A temperature maggiori di 400 K, $N@C_{60}$ si decompone rilasciando l'atomo intrappolato. In Figura 1.7 viene mostrato l'andamento della perdita dell'azoto in $N@C_{60}$, (monitorato con l'intensità del segnale EPR) in funzione della temperatura di riscaldamento. Si nota che il segnale scompare attorno a $500 \div 600$ K [25]. La sostanziale somiglianza tra i due profili di decadimento del segnale EPR di $N@C_{60}$ in soluzione e allo stato solido, fanno pensare che il meccanismo di rilascio sia influenzato da interazioni fullerene/fullerene o fullerene/solvente.

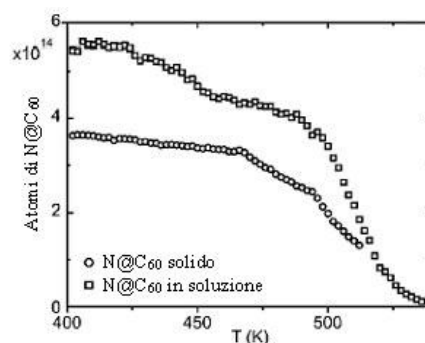


Figura 1.7: Andamento della stabilità di $N@C_{60}$ in funzione della temperatura. per un campione solido (polvere) e in soluzione (1-cloronaftalene). La stabilità viene valutata a partire dalla intensità degli spettri EPR.

Alcune misure sono state condotte anche per l'endofullerene $N@C_{70}$ e per alcuni addotti funzionalizzati di $N@C_{60}$. Si è riscontrato che $N@C_{70}$ sia meno stabile termicamente di $N@C_{60}$, mentre i poli-addotti fullerenici sono i più stabili.

Il motivo per cui $N@C_{60}$ è più stabile di $N@C_{70}$ è dovuto essenzialmente alla curvatura della gabbia fullerenica. Questo comportamento viene associato alla piramidalizzazione degli atomi di carbonio fullerenici e al minor carattere p degli orbitali π interni al fullerene. In pratica, più curva è una superficie costituita da atomi di carbonio più piccoli saranno i lobi degli orbitali p_z interni.

Infine, la funzionalizzazione del fullerene mediante addizioni multiple produce una diminuzione ancora di più marcata dell'interazione tra l'atomo di azoto e la densità elettronica fullerenica endoedrica, aumentando così la stabilità termica dell'endofullerene.

Proprietà magnetiche di $N@C_{60}$

E' stato dimostrato come nella molecola di $N@C_{60}$, l'atomo di azoto incapsulato mantiene gli stati elettronici dell'atomo isolato, nel quale i termini spettroscopici che derivano dalla configurazione elettronica dell'atomo di azoto ($1s^2 2s^2 2p^3$) sono 4S , 2P e 2D . In accordo con le regole di Hund il termine 4S risulta essere quello a minore energia e rappresenta lo stato fondamentale dell'atomo di azoto di $N@C_{60}$.

L'Hamiltoniano di spin per la molecola di $N@C_{60}$, caratterizzata da uno spin elettronico $S=3/2$ che accoppia attraverso l'interazione iperfine isotropa con un nucleo di ^{14}N ($I=1$), può essere scritto come:

$$H = g_e \beta_e B_0 S_z - g_N \beta_N B_0 I + hSAI + SDS \quad (1.10)$$

Dove B_0 è il campo magnetico lungo l'asse z , g_e il fattore g elettronico, β_e il magnetone di Bohr, g_N il fattore g nucleare, β_N il magnetone di Bohr nucleare, D il tensore di struttura fine, e A il tensore iperfine. I primi due termini sono i contributi di interazione Zeeman elettronica e Zeeman nucleare, il terzo termine rappresenta l'interazione iperfine e il quarto contributo deriva dall'interazione fine o interazione di Zero Field Splitting (ZFS). Gli autovalori e le autofunzioni dell'Hamiltoniano 1.10 forniscono le energie ed i livelli tra i quali possono avvenire transizioni da cui originano le righe dello spettro EPR.

Per interpretare e prevedere la forma di uno spettro EPR del $N@C_{60}$ è utile partire dal caso di un sistema isotropo. Se la molecola paramagnetica è dotata di elevata libertà rotazionale, quale una molecola di $N@C_{60}$ in soluzione, si ottiene una efficace mediazione delle interazioni di spin anisotrope ed il quarto termine dell'Hamiltoniano si annulla. Del terzo termine rimane solo la componente iperfine isotropa. Complessivamente, l'Hamiltoniano di spin isotropo risulta:

$$H_{m_S, m_I} = g_e \beta_e M_S B_0 - g_N \beta_N M_I B_0 + h a m_S m_I \quad (1.11)$$

Dove M_S e M_I corrispondono ai numeri quantici magnetici di spin elettronico mentre a è la costante di accoppiamento iperfine isotropa, che determina lo splitting delle righe EPR in uno spettro EPR. Questo Hamiltoniano produce un sistema a 12 livelli, mostrato in figura 1.8 risultante da un uno spin nucleare $I=1$ e uno spin elettronico $S=3/2$ che corrisponde al sistema $N@C_{60}$.

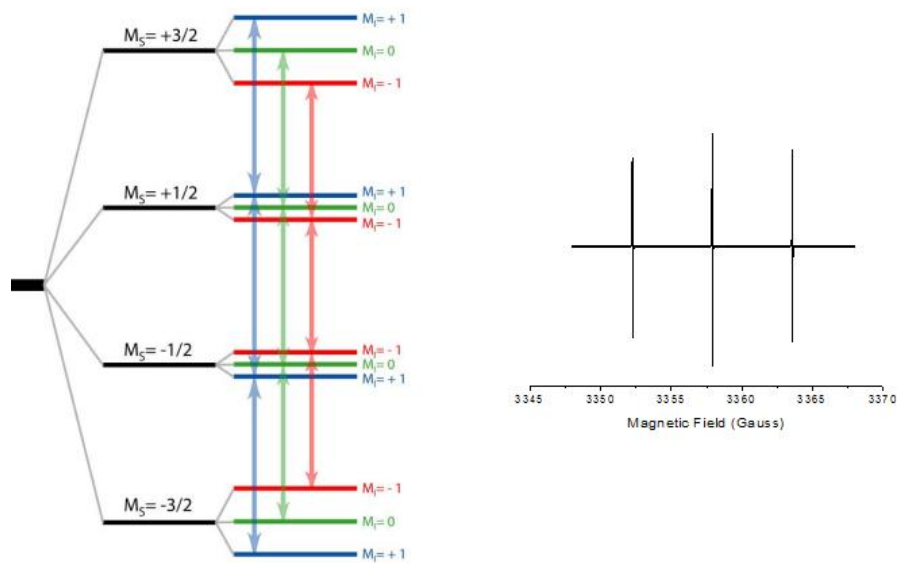


Figura 1.8: Schema dei livelli di spin e delle transizioni EPR permesse nel $N@C_{60}$, ($S=3/2$, $I=1$) in presenza di un campo magnetico esterno. M_S e M_I sono i numeri quantici magnetici di spin elettronico e nucleare rispettivamente. Nello schema sono indicate tutte le transizioni possibili dettate dalle regole di selezione. I colori indicano i gruppi di transizioni degeneri. Lo spettro EPR risultante viene visualizzato nella parte destra della figura.

Applicando le regole di selezione per le transizioni EPR, $\Delta m_S = \pm 1$ e $\Delta m_I = 0$, si ottengono le transizioni indicate nello schema in figura 1.8. In questa configurazione sono possibili nove transizioni, a tre a tre equi-energetiche. Lo spettro EPR quindi è costituito da tre picchi come rappresentato in figura 1.8.

La separazione tra i tre picchi EPR (che sono solitamente rappresentati in forma di derivata prima di un picco spettroscopico lorentziano) è data dalla costante iperfine a ,

che viene misurata essere pari a 5.66 Gauss. La caratteristica notevole dello spettro è la larghezza di riga estremamente ridotta, pari a circa 10 mGauss (è da ricordare che per radicali organici ordinari le righe EPR più strette raramente scendono sotto i 100 mGauss e spesso sono dell'ordine di alcuni Gauss). Da studi effettuati con tecniche EPR a trasformata di Fourier è stato dimostrato che la larghezza naturale della riga è inferiore al valore riportato sopra poichè il dato sperimentale di 10 mGauss è il limite della risoluzione strumentale ordinaria. La larghezza di riga estremamente ridotta dipende dal fatto che i tempi di rilassamento di spin elettronico per l'endofullerene sono molto lunghi (alcune decine o centinaia di microsecondi a temperatura ambiente) rispetto a molecole paramagnetiche ordinarie, per le quali i tempi di rilassamento possono variare da meno di un nanosecondo a qualche microsecondo [22]. La causa di questi valori anomali dei tempi di rilassamento dipende dalla limitata interazione dello spin dell'endofullerene, che risiede principalmente sull'atomo centrale, con l'ambiente circostante. Il disaccoppiamento dello spin dall'ambiente rende particolarmente inefficaci i meccanismi responsabili del rilassamento di spin elettronico in molecole ordinarie. Se lo spettro EPR viene registrato su un campione di polvere di $N@C_{60}$ in C_{60} , l'esito è sorprendentemente identico al risultato ottenuto in soluzione. Si ottiene cioè uno spettro EPR costituito da tre righe separate dalla medesima costante iperfine trovata in soluzione e una larghezza di riga altrettanto stretta (larghezza di riga ≈ 0.01 Gauss). Il fatto che le righe siano così strette anche in fase solida indica che il centro paramagnetico si trova in un intorno altamente simmetrico, annullando così completamente le interazioni anisotrope quali il termine di struttura fine e la componente anisotropa dell'interazione iperfine e del fattore g . Queste considerazioni dimostrano come l'azoto sia localizzato all'interno della struttura fullerenica ed in una posizione perfettamente centrale. Tutte queste proprietà hanno portato a speculazioni circa l'utilizzo di $N@C_{60}$ come qubits in computer quantistico [9].

1.3 $N@C_{60}$ e Quantum computing

In un quantum computer l'informazione è codificata nei qubits che nel caso di spin elettronici sono rappresentati dagli stati di spin in un campo magnetico. Mentre la computazione e il processo di lettura (readout) sono eseguite usando tecniche impulsive EPR, il qubit deve essere ben isolato dall'ambiente così da poter mantenere la coerenza quantistica durante le operazioni logiche. Al fine di capire se uno spin elettronico possa essere impiegato come qubits, è necessario disporre di un lungo tempo di coerenza, che in termini di stati di spin viene identificato con il tempo di rilassamento T_2 . Questo tempo va comparato con il tempo necessario a compiere una operazione logica sul sistema di qubits, detto tempo di gate [2].

1.3.1 Accoppiamento dipolare

La sola interazione esistente tra molecole di endofullerene sembra essere dovuta all'accoppiamento dipolare magnetico, che per due spin elettronici S (assumendo dominante l'interazione Zeeman, cioè per $g_e\mu_B B_0 \gg J$) è descritta come:

$$H_{coupl} = J(r, \vartheta) S_{1z} S_{2z} \quad (1.12)$$

dove

$$J(r, \vartheta) = \frac{\hbar\gamma^2}{r^3} (1 - 3\cos^2\vartheta) = J_0(1 - 3\cos^2\vartheta) \quad (1.13)$$

Nel caso di due endofullereni a contatto tra di loro, produce un valore di $J \sim 50 MHz$ per $r=1$ nm e $\vartheta = 0^\circ$ e dove, γ è il rapporto giromagnetico dell'elettrone, r la distanza tra i due spins elettronici e ϑ l'angolo tra r e il campo magnetico B (Figure 1.9).

In letteratura [26] viene dimostrato come la larghezza di riga dello spettro cw-EPR di polvere di $N@C_{60}$, dipende fortemente dalla concentrazione degli spin elettronici e quindi dall'interazione dipolare tra gli spin. L'arricchimento di $N@C_{60}$ in C_{60} porta ad un allargamento delle righe come conseguenza della forte interazione dipolare tra spin

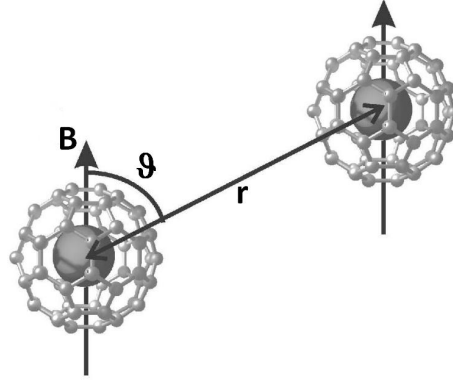


Figura 1.9: Accoppiamento dipolare tra due spin endoedrici.

endoedrici [26] che per i requisiti della QIP, questo corrisponde ad avere la necessità di lavorare con sistemi di spin diluiti così da limitare l'allargamento delle righe. Inoltre la realizzazione di un quantum computer costituito da molte molecole di $N@C_{60}$ può essere realizzato solo se il sistema di spin interagenti (registro di qubits) è orientato in modo tale da poter controllare l'interazione dipolare.

Decoerenza

L'endofullerene di azoto, trovandosi in un ambiente ben schermato dall'esterno, è caratterizzato da lunghi tempi di rilassamento di spin elettronico T_1 e T_2 (quest'ultimo noto appunto come tempo di coerenza)¹ Questa proprietà è fondamentale per la possibilità di usare $N@C_{60}$ come unità di immagazzinamento di informazione quantistica (qubit). La larghezza di riga EPR Γ misurata attraverso esperimenti EPR in onda continua (CW-EPR) dipende dai tempi di rilassamento di spin elettronico T_1 e T_2 secondo l'equazione:

$$\Gamma = \frac{2}{T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (1.14)$$

dove γ è il rapporto giromagnetico dell'elettrone, B_1 è l'intensità del campo magnetico oscillante della radiazione usata negli spettrometri EPR (radiazione nelle microonde)

¹Maggiori informazioni sui tempi di rilassamento e la loro misurazione sono riportate in appendice A.

e T_1 il rilassamento spin-reticolo. Nelle misure CW-EPR, per intensità molto basse di radiazione, possiamo ridurre l'equazione 1.14 a:

$$\Gamma \approx \frac{2}{T_2} \quad (1.15)$$

Che mostra come, ad elevati valori di T_2 corrispondono larghezze di riga molto piccole. Nel caso di un campione di $N@C_{60}$, la larghezza di riga in un esperimento CW-EPR condotto nelle condizioni sperimentali migliori, è pari a circa $4.8 \mu\text{T}$ corrispondenti, secondo l'equazione 1.14 a un tempo di rilassamento T_2 di $14.8 \mu\text{s}$.

Per campioni in polvere in cui la concentrazione degli spin sia elevata, il tempo di rilassamento T_2 si accorcia a causa delle interazioni dipolari tra le molecole di endofullerene. I primi studi eseguiti su campioni di polvere di endofullerene d'azoto, hanno mostrato come il tempo di rilassamento T_1 vari in maniera drastica con la temperatura [27]. Sopra i 100 K l'andamento del T_1 con la temperatura può essere descritto da una funzione monoesponenziale, ma sotto i 100 K l'andamento è più complesso [28]. In un sistema con $S=3/2$, il meccanismo di rilassamento di spin elettronico è più complesso di una sistema con spin $S=1/2$, essendo dipendente da transizioni ($3/2 \rightarrow 1/2$, $1/2 \rightarrow -1/2$ e $-1/2 \rightarrow -3/2$) tra loro collegate. Risulta quindi necessario uno studio sistematico al fine di studiare i diversi meccanismi di rilassamento coinvolti.

In letteratura [28], il rilassamento T_1 di $N@C_{60}$ è attribuito alle modulazioni della interazione iperfine causate dall'oscillazione dell'atomo di azoto all'interno del fullerene C_{60} . A basse temperature (minori di 100 K), è prevedibile quindi un tempo di rilassamento T_1 molto lungo a causa della diminuita popolazione dei livelli vibrazionali eccitati dell'azoto nella gabbia. Tuttavia, alcuni processi di rilassamento ulteriori, causati dalle vibrazioni reticolari, entrano in gioco e limitano i tempi di rilassamento.

A differenza del T_1 , il tempo di rilassamento spin-spin T_2 , ottenuto dal decadimento dell'eco di Hahn, dipende dalla concentrazione di spin nel campione. Per l'endofullerene d'azoto in miscela (10^{-4}) con fullerene C_{60} cristallino, il valore tipico di T_2 è di circa $20 \mu\text{s}$ a temperatura ambiente ma a temperature inferiori esso aumenta fino a 0.25 ms a

170K. Un valore di tempo così lungo permette di eseguire più di 10^4 operazioni logiche, soddisfacendo i requisiti della QIP.

I primi studi dei meccanismi di rilassamento per $N@C'_{60}$ in soluzione di toluene, indicano come i rilassamenti di spin siano principalmente determinati dalla modulazione del tensore di zero-field splitting (ZFS), che è diverso da zero se la simmetria viene ridotta a causa delle collisioni tra le molecole di fullerene e le molecole di solvente [29].

In soluzione di solfuro di carbonio (CS_2), l'andamento dei tempi di rilassamento in funzione della temperatura sembra inconsistente con le fluttuazioni del meccanismo di ZFS comunemente invocato per spiegare il rilassamento di spin elettronico, per specie con $S \geq 1$, in soluzione [30]. Questi risultati, e la dipendenza di tipo Arrhenius dalla temperatura, hanno portato alla ipotesi che il rilassamento di spin elettronico sia guidato principalmente da un processo Orbach [31].

Tuttavia, ad oggi, nessuno studio è stato fatto per misurare in modo sistematico i rilassamenti di spin per $N@C_{60}$ in matrice solida. Le proprietà di sistemi alla stato solido di $N@C_{60}$ verranno analizzate dettagliatamente nel capitolo 2.

1.3.2 Chimica di $N@C_{60}$

Effetto della funzionalizzazione sui parametri EPR

E' possibile dimostrare come la funzione d'onda dell'azoto in $N@C_{60}$ possa essere perturbata dalle distorsioni permanenti della gabbia fullerenica, come conseguenza dell'abbassamento di simmetria del C_{60} (icosaedrico, I_h). Un modo semplice per controllare la distorsione della gabbia è realizzare una reazione esoedrica di addizione al doppio legame [6,6] generando un monoaddotto di fullerene [32].

Il primo derivato di $N@C_{60}$ è stato sintetizzato da Hirsch e collaboratori sfruttando la reazione di ciclopropanazione con dietil bromomalonato [33] che, dopo purificazione attraverso colonna cromatografica, permette di ottenere il derivato $C_{61}(COOEt)_2$ e l'analogo con endofullerene $N@C_{61}(COOEt)_2$ (figura 1.10). Questa reazione ha messo in luce come la reattività dell'endofullerene verso i nucleofili sembra essere la stessa osser-

vata per il C_{60} , confermando l'assenza di interazioni rilevanti tra la gabbia fullerenica e l'atomo di azoto.

Uno studio EPR del derivato in soluzione ha evidenziato uno spettro con un aspetto molto simile a quello dell'endofullerene, mentre nello spettro allo stato solido compaiono alcune particolarità assenti nell'endofullerene cristallino. Ad una prima osservazione si nota come le tre linee principali rimangono agli stessi valori di g , ma risultano considerevolmente più allargate.

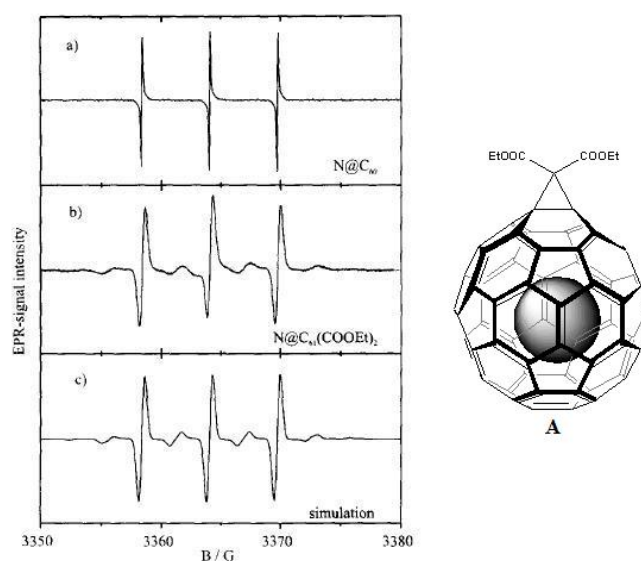


Figura 1.10: Spettri EPR della polvere di a) $N@C_{60}$, b) $N@C_{61}(COOEt)_2$, e c) simulazione dello spettro b).

In secondo luogo, è possibile osservare la presenza di righe aggiuntive. Queste nuove righe, tuttavia, sono assenti nello spettro in soluzione, indicando la tendenza di queste righe a mediarsi a causa dei moti rotazionali del fullerene. Queste righe aggiuntive nello spettro EPR allo stato solido, sono dovute alla struttura fine risultante dalla distorsione della simmetria della gabbia che porta alla perdita della degenerazione dei tre orbitali p dell'azoto.

La simulazione dello spettro EPR (figura 1.10c) è in accordo con i dati sperimentali e consente di determinare i valori dei parametri di ZFS, D ed E , rispettivamente 6.1 MHz e 0.45 MHz [34]. Il valore non nullo del parametro E , indica come la struttura mo-

lecolare dell'addotto di endofullerene non possiede simmetria assiale. Infatti, mentre il parametro D descrive la entità della interazione di ZFS, il parametro di rombicità E indica l'abbassamento della simmetria da I_h a una simmetria inferiore, quale C_{2v} .

Un secondo derivato studiato è l'esaaddotto, $N@C_{66}(COOEt)_{12}$ [34] che mostra, allo stato solido, uno spettro EPR del tutto identico a quello dell'endofullerene cristallino. Questa osservazione sperimentale è stata giustificata con il ripristino di una condizione di alta simmetria della gabbia fullerenica che passa ad una simmetria ottaedrica O_h , in cui la gabbia del C_{60} è equamente distorta in tutte le tre dimensioni. Il debole abbassamento di simmetria da I_h a O_h non elimina la degenerazione degli orbitali p dell'atomo di azoto e mantiene nulla l'interazione fine.

Un'analisi dei tempi di rilassamento di questi derivati, ha portato ad assumere come la fluttuazione di ZFS sia la principale fonte di rilassamento, e come i tempi di rilassamento possano essere approssimati secondo le equazioni:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{1}{2} \frac{\tau_c + \tau_c(1 + \omega^2\tau_c^2)}{\tau_c/(1 + 4\omega^2\tau_c^2)} \quad (1.16)$$

$$\frac{1}{T_1} \approx \frac{8}{5} (D^2 + 3E^2) \frac{\tau_c}{1 + 4\omega^2\tau_c^2} \quad (1.17)$$

dove D ed E sono i valori di ZFS e ω la frequenza di lavoro.

Il tempo di correlazione τ_c descrive il cambio di orientazione dei principali assi di ZFS, che può essere causato dal *tumbling* in soluzione (per sistemi con ZFS non nullo) o dalle fluttuazioni dovute dall'impatto del solvente con la gabbia. È stato dimostrato come per il monoadotto riportato in figura 1.10, il tempo di correlazione sia pari a 25 ps con un valore di D_{eff} pari a 8.5 MHz ($D_{eff} = \sqrt{D^2 + 3E^2}$), che diviene pari a 6.1 MHz allo stato solido. La prossimità tra i due valori indica come la modulazione dello ZFS attraverso il *tumbling*, sia la maggior fonte di rilassamento di spin elettronico in soluzione.

Infine, si riporta per completezza una tabella dei tempo di correlazione, di D_{eff} e i tempi di rilassamento di spin elettronico per le molecole finora trattate 1.2.

	T_1 (μ s)	T_2 (μ s)	τ_c (ps)	D_{eff} (MHz)
$N@C_{60}^a$	120	120	11	5.8
$N@C_{61}(COOEt)_2^a$	78	13	25	8.5
$N@C_{66}(COOEt)_{12}^b$	116	24	20	6.8

Tabella 1.2: Misure dei tempi di rilassamento di spin elettronico, tempo di correlazione e D_{eff} a 300 K a) in soluzione di toluene, b) in soluzione di diclorometano.

Al fine di analizzare in dettaglio l'effetto della distorsione della gabbia di $N@C_{60}$, sono stati recentemente sintetizzati e studiati presso questo Dipartimento una serie di nuovi derivati dell'endofullerene contenuti anelli a 5 e 6 termini (Figura 1.11) [35].

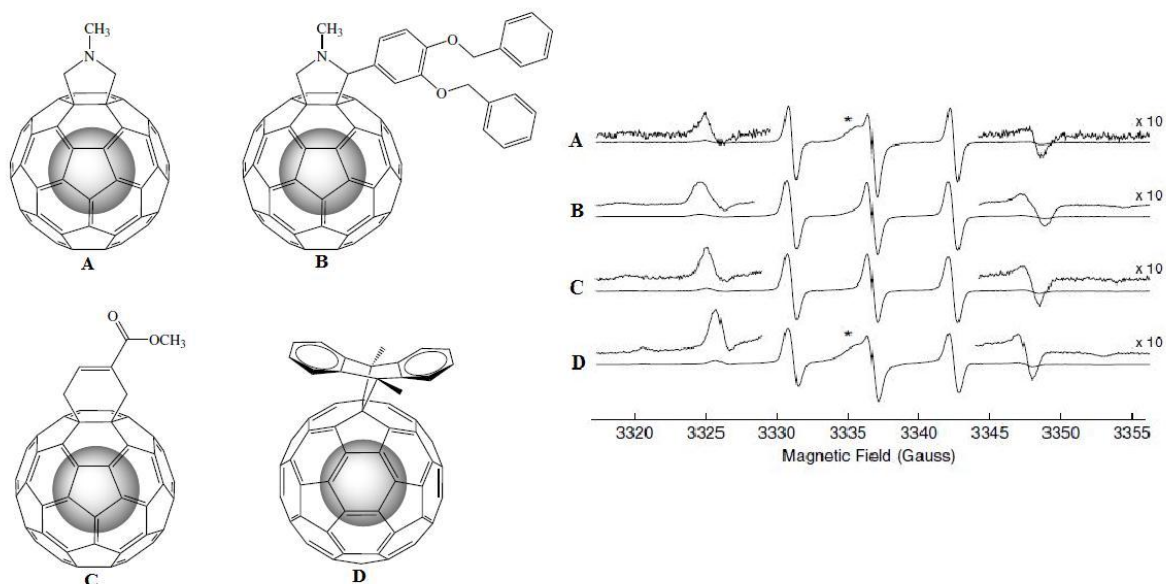


Figura 1.11: Derivati sintetizzati in [35] e i relativi spettri EPR a temperatura ambiente (in polvere). Le linee laterali sono state allargate verticalmente per essere ben visibili. Gli asterischi indicano la presenza di un radicale come impurezza.

Gli spettri EPR a temperatura ambiente delle polveri dei derivati mostrati in figura 1.11 risultano essere tra loro simili, con alcune differenze significative nella larghezza di riga e nella larghezza spettrale. La differenza nella larghezza di riga può essere attribuita alle piccole interazioni dipolari tra gli elettroni spaiati dell'atomo di azoto ed i protoni del

gruppo esoedrico.

In tabella 1.3 vengono riassunti e confrontati i parametri EPR per i derivati riportati in figura 1.10 in figura 1.11A-D e per il dimero (vedere più avanti) riportato in [36].

	n	<i>g</i>	<i>a</i> (MHz)	<i>D</i> (MHz)	<i>E</i> (MHz)
$N@C_{60}$	0	2.0030	15.90	0.0	0.00
1.10	3	2.0030	15.80	6.1	0.45
rif.[36]	4	2.0030	15.55	14.0	0.56
1.11A	5	2.0028	15.95	16.4	0.40
1.11B	5	2.0031	15.95	17.2	0.60
1.11C	6	2.0031	15.87	16.2	0.40
1.11D	6,6	2.0031	15.93	14.9	0.40

Tabella 1.3: Parametri EPR per i derivati figura 1.10 e in figura 1.11A-D e per il dimero riportato in [36]. Il simbolo **n** è riferito alla dimensione dell'anello legato a $N@C_{60}$; *a* è riferito alla costante iperfine isotropica; *g* al fattore isotropico, infine *D* ed *E* sono i parametri di ZFS.

Come nel caso delle ciclopropanazioni, la distorsione permanente della gabbia dell'endofullerene d'azoto, conduce ad un abbassamento di simmetria e quindi a parametri di ZFS non nulli. Analizzando i dati riportati in tabella 1.3, si nota un aumento del valore di *D* passando da anelli esoedrici a tre termini ad anelli con cinque termini con una diminuzione del valore del tensore in derivati a 6 termini. Per razionalizzare questi risultati è stato considerato l'angolo θ , come definito in figura 1.12.

La densità elettronica dell'endofullerene funzionalizzato risulta essere indebolita dal legame esoedrico modificando quindi la simmetria attorno all'atomo di azoto. La geometria più favorevole per la formazione di un legame, ovvero quella che porta alla sovrapposizione ottimale tra l'orbitale *p* e gli orbitali degli atomi dell'anello, avviene quando l'angolo θ è vicino a 101.6° .

Nel caso di legami con elevata energia tensionale, come per esempio l'addotto a tre termini, c'è una minore partecipazione della densità elettronica del fullerene al legame e la distorsione della distribuzione elettronica endoedrica è ridotta. Mentre per gli addotti a tre termini viene mantenuta la forma quasi sferica della densità elettronica endoedrica, nel

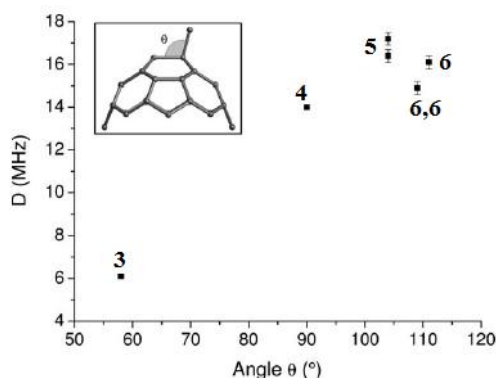


Figura 1.12: Grafico del parametro D di ZFS per i diversi derivati di $N@C_{60}$ come funzione dell'angolo θ . I numeri 2,3,4,5,6 e 6,6 sono riferiti al numero dei termini degli anelli legati alla gabbia fullerenica.

caso dei derivati a cinque termini la simmetria sferica viene distorta notevolmente. Una analisi qualitativa dei parametri di struttura fine suggerisce come il parametro D abbia un massimo per un angolo θ di circa 104° . Nonostante l'angolo θ nel derivato 1.11D sia prossimo ai 101.6° , il valore del tensore D risulta essere minore rispetto a quello dell'adotto 1.11C.

Questa osservazione è stata spiegata in termini di effetto induttivo del gruppo metilico nel derivato 1.11D, che dona densità elettronica all'azoto attraverso il legame con il carbonio del fullerene, risanando parzialmente la densità dell'endofullerene. In conclusione, la differenza nei parametri di ZFS per i diversi derivati di $N@C_{60}$ suggerisce come la densità elettronica dell'azoto endoedrico sia sensibile alle diverse distorsioni della gabbia fullerenica.

Effetto della funzionalizzazione sui tempi di rilassamento

Lo studio dei tempi di rilassamento per i derivati dell'endofullerene è un ambito di ricerca poco esplorato in letteratura, e solamente un lavoro utilizza le tecniche di EPR pulsato per confermare la presenza delle anisotropie di ZFS ed iperfine [37].

Il gruppo di Briggs, ha sintetizzato un derivato fulleropirrolidinico di $N@C_{60}$ ($N@C_{60}/C_{60} = 1/100$) con l'obiettivo di studiare gli effetti del gruppo funzionale sui tempi di rilassamento T_1 e T_2 (Figura 1.13).

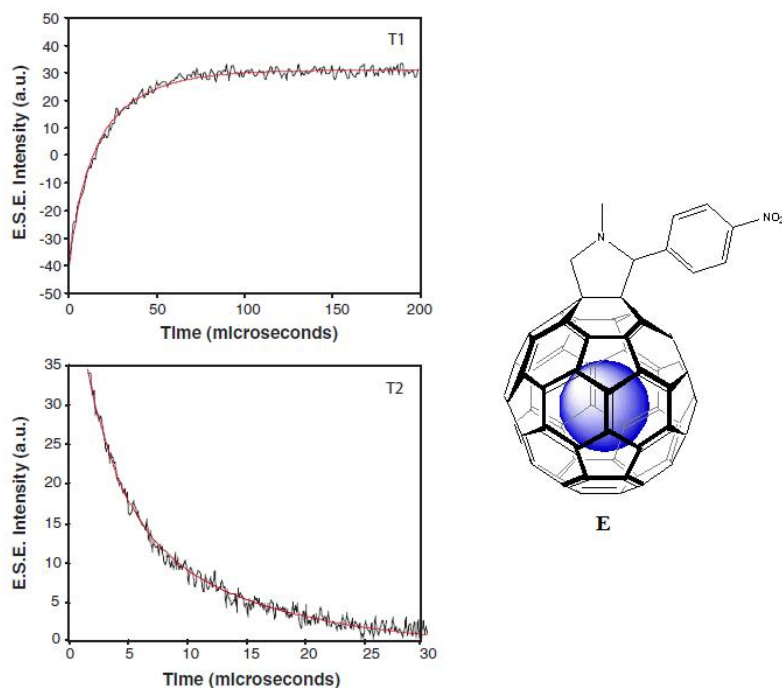


Figura 1.13: Misure di EPR pulsato per il derivato E in CS_2 a temperatura ambiente.

In entrambi i casi, i dati vengono ben fittati usando un decadimento biesponenziale, con i due tempi di rilassamento T_1 e T_2 caratterizzati da due diverse componenti, relative alle transizioni "inner" ($M_S = +1/2 \rightarrow -1/2$) e alle transizioni "outer" ($M_S = +3/2 \rightarrow +1/2$ e $M_S = -1/2 \rightarrow -3/2$). Mentre il tempo di rilassamento T_2 per $N@C_{60}$ in CS_2 a temperatura ambiente è pari a $80 \mu s$, per il derivato 1.13E si ottiene un decadimento biesponenziale T_2 con costanti di tempo pari a $12.3 \pm 0.7 \mu s$ e $2.8 \pm 0.2 \mu s$ con una intensità relativa delle due componenti pari a circa $2/3$. Il tempo di correlazione (τ_c pari a 31.4 ± 2.5 ps e un valore di $D_{eff} = 16.0 \pm 0.5$ MHz) risulta essere molto più lungo rispetto a quello riportato per l'endofullerene in soluzione di toluene (vedere tabella 1.2) suggerendo come la funzionalizzazione dell'endofullerene porta ad una riduzione del *tumbling* del fullerene che, in presenza di interazione iperfine anisotropa, fornisce un meccanismo di rilassamento addizionale.

Le potenzialità dell'endofullerene come qubit sono legate alle interazioni che si vengono a creare tra due o più endofullerene. In letteratura vengono riportati numerosi esempi

di architetture ordinate di fullereni; dai dimeri di fullereni, ai *peapod* in cui il fullerene incluso in nanotubi di carbonio, a endofullereni in cristalli liquidi ed infine a fullerene depositato su superfici di silicio.

Dimeri di $N@C_{60}$

La versatile chimica del fullerene permette di estendere lo studio delle proprietà di $N@C_{60}$ a sistemi in cui siano presenti più molecole dotate di spin legate covalentemente.

Il caso più semplice è rappresentato da dimeri di fullerene, ovvero coppie fullereniche legate attraverso uno spaziatore molecolare opportuno. Nel caso di due endofullereni queste strutture rappresentano sistemi a due qubit. Nel corso dell'ultima quindicina d'anni, sono stati realizzati e studiati numerosi dimeri di fullerene C_{60} [38], la cui via di sintesi può essere utilizzata per preparare dimeri di $N@C_{60}$. In questi dimeri risulta interessante lo studio dell'interazione dipolare e di scambio (se presente) tra gli spin [39]. Tuttavia, a causa della difficoltà nell'ottenere $N@C_{60}$ puro, in letteratura vengono riportati esempi di dimeri in cui l'atomo di azoto è incapsulato solo in una delle due gabbie carboniose [40, 36].

Il primo dimero di questo genere (figura 1.14A) è stato sintetizzato dal gruppo di Weidinger usando una procedura meccano-chimica [36].

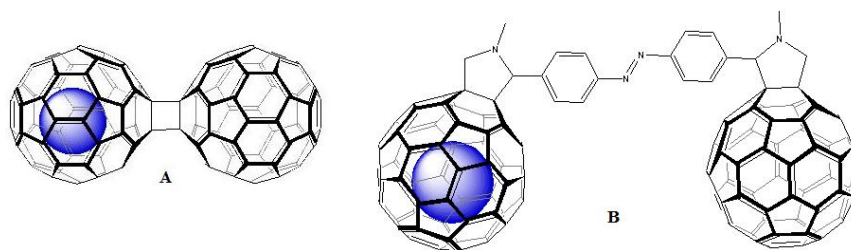


Figura 1.14: Strutture schematiche dei dimeri misti $C_{60}-N@C_{60}$.

Lo spettro EPR del dimero $C_{60}-N@C_{60}$ allo stato solido a 80 K, rivelato in modo impulsato con una sequenza di eco di spin, viene riportato in figura 1.15. Lo spettro è caratterizzato dalle tre principali linee attribuite all'interazione iperfine dell'azoto con una costante $a = 15.55$ MHz, e dalla presenza delle righe laterali dovute alle interazioni

anisotrope nello stato di quartetto. Come per i derivati precedentemente discussi, anche in questo caso la simmetria della sfera fullerenica viene abbassata passando da I_h (per $N@C_{60}$) a C_S (per il dimero), generando una interazione di ZFS non nulla (i valori sono riportati in tabella 1.3).

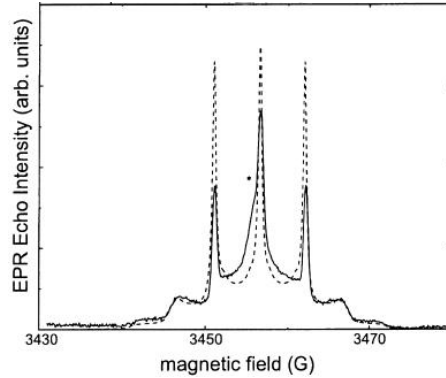


Figura 1.15: Spettro della polvere del dimero (mostrato come echo-detected), registrato a 80 K.

Il secondo dimero riportato in letteratura (Figura 1.14B) è caratterizzato dalla presenza di uno spaziatore contenente un azogruppo [40] che permette di modulare l'interazione qubit-qubit sfruttando luce UV per passare da una conformazione trans a cis e luce visibile per passare da cis a trans [41]. Per gli isomeri cis e trans, è stato possibile determinare i tempi di rilassamento di spin elettronico a temperatura ambiente usando una opportuna illuminazione per passare da una conformazione all'altra.

Come per il derivato E illustrato in figura 1.13, anche in questo caso si è notato un decadimento biesponenziale. Da un'analisi EPR, sono stati ricavati i valori dei tempi di correlazione, $\tau_c = 27.2$ ps (trans), $\tau_c = 34.8$ (cis). Questi valori dimostrano come il tempo di correlazione dell'isomero trans sia leggermente più lungo rispetto all'isomero cis, tuttavia entrambi risultano essere molto più lunghi rispetto ai valori di $N@C_{60}$ cristallino e al derivato 1.13E. Infine i parametri di ZFS ($D_{eff} = 12.8$ MHz per il trans, $D_{eff} = 13$ MHz per il cis) del dimero B in figura 1.14 e di accoppiamento iperfine risultano essere simili a quelli misurati per il corrispondente monomero 1.13E.

Nel capitolo 2, sarà presentata la sintesi e le proprietà magnetiche di un nuovo dimero di fullerene in cui in una delle due gabbie è presente l'elemento spin attivo.

Peapods

Per realizzare un sistema quantistico costituito da più di due qubit ed ottenere quindi sistemi scalabili (cioè costituiti da un elevato numero di qubits), è necessario disporre di strutture ordinate di endofullerene d'azoto.

Un interessante approccio riguarda l'incapsulamento di fullereni, o dimeri fullerenici, all'interno di nanotubi di carbonio a parete singola (SWNT) per formare strutture note come *peapods* (figura 1.16) [42].

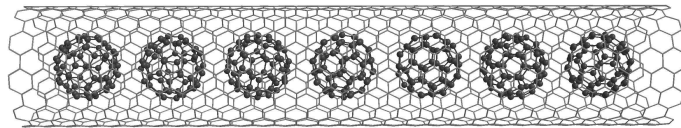


Figura 1.16: Peapod di fullerene C_{60} .

I nanotubi di carbonio sono sistemi noti per le loro importanti proprietà elettroniche [43]. L'incapsulamento di molecole quali il fullerene è potenzialmente in grado di modificare gli stati elettronici del nanotubo.

E' stato dimostrato come i livelli elettronici di SWNT possono essere modificati con l'incapsulamento di metallo-endofullereni [44] attraverso l'accoppiamento di scambio tra il metallo-endofullerene e il SWNT. Quindi, se gli stati elettronici del nanotubo e del fullerene sono tra di loro accoppiati, è possibile ottenere un sistema che permetta ai qubit di interagire tra di loro attraverso il nanotubo.

Recentemente è stata presentata la preparazione di un peapod di $N@C_{60}$ [45] ($N@C_{60}@SWNT$) la cui natura è stata confermata attraverso la spettroscopia EPR. Lo spettro EPR mostra infatti le tre righe iperfini dell'azoto sovrapposte ad un ampio segnale dovuto alle impurezze paramagnetiche contenute nei nanotubi di carbonio (Figura 1.17).

In un altro lavoro, è stato dimostrato come $N@C_{60}$ nei peapods abbia una stabilità termica molto più elevata rispetto all'endofullerene cristallino [46]. Questa elevata stabilità è stata attribuita alla vicinanza degli endofullereni all'interno del nanotubo.

Infine, Dinse e collaboratori hanno effettuato uno studio dei tempi di rilassamento di spin elettronico per $N@C_{60}$ in $N@C_{60}@SWNT$. E' stato evidenziato come il valore di

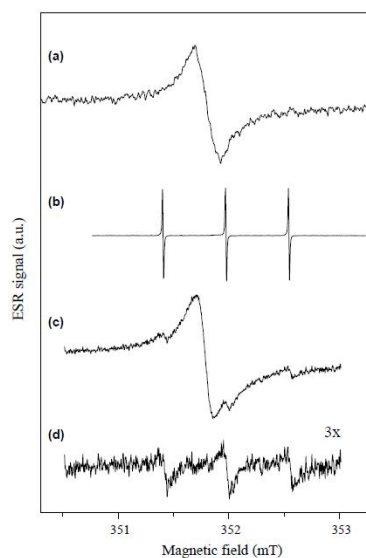


Figura 1.17: Spettro EPR a temperatura ambiente di: (a) SWNT, (b) $N@C_{60}/C_{60}$, (c) $(N@C_{60} : C_{60})@SWCNT$, (d) differenza tra c ed a.

T_1 sia molto più piccolo rispetto all'endofullerene cristallino ponendo severi limiti all'applicazione di $N@C_{60}@SWNT$ come architettura ai fini della QIP. La misura del tempo di coerenza mostra un minimo attorno ai 100K ($13 \mu s$) che può essere razionalizzato invocando l'accoppiamento dipolare tra due spin elettronici posti ad una distanza di un nanometro. Il valore piccolo del tempo di correlazione (circa 10 fs) esclude i modi traslazionali dell'endofullerene come sorgente del processo di rilassamento che invece sembra essere dovuto principalmente all'accoppiamento dipolare.

Cristalli liquidi

I cristalli liquidi sono sostanze che non passano direttamente dallo stato solido a quello liquido, ma in particolari condizioni sono in grado di organizzarsi in fasi intermedie (mesofasi) che presentano caratteristiche sia dello stato solido cristallino che di quello liquido. L'esistenza di queste mesofasi è dovuta ad una certa organizzazione che le molecole possono assumere passando dall'ordinata disposizione cristallina dello stato solido alla disposizione casuale dello stato liquido. Alle proprietà tipiche dello stato solido (anisotropia ottica ed elettrica) e dello stato liquido (fluidità e mobilità molecolare) si aggiungono

caratteristiche peculiari dei cristalli liquidi: ad esempio la possibilità di variarne il grado di ordine per mezzo di campi magnetici ed elettrici. La possibilità di allineare l'endofullerene in cristalli liquidi può essere estremamente utile perché consente di determinare gli elementi dei tensori di interazione, come l'accoppiamento dipolare o la struttura fine.

In letteratura viene riportato un solo lavoro in cui $N@C_{60}$ è disciolto in un cristallo liquido: la 4-metilbenzilidene-4'-n-butylanilina (MBBA) [47] (figura 1.18). In figura 1.18 si può notare come l'interazione di struttura fine (D_{eff} pari a 0.090 MHz) divida ogni linea iperfine in ulteriori tre linee che comporta la formazione di nove linee EPR, corrispondenti alle transizioni riportate in figura 1.8.

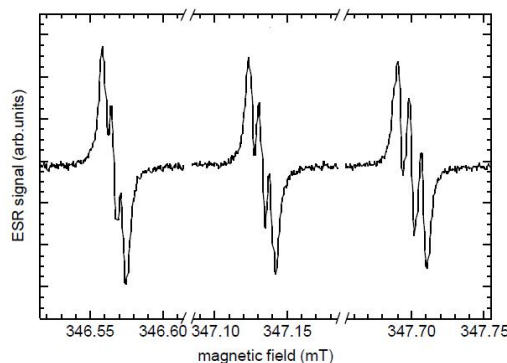


Figura 1.18: Spettro EPR di $N@C_{60}$ nel cristallo liquido 4-metilbenzilidene-4'-n-butylanilina (MBBA).

I risultati sopra riportati suggeriscono quindi come la dissoluzione di $N@C_{60}$ nei cristalli liquidi provochi una non completa mediazione delle interazioni anisotrope e di conseguenza la rimozione della degenerazione delle transizioni.

Matrici Solide

Un modo alternativo per creare sistemi ordinati di endofullereni è offerto dall'inclusione di $N@C_{60}$ in matrice solida cristallina, come ad esempio la 2,4,6-tris-(4-bromofenossi)-1,3,5-triazina (BrPOT, figura 1.20a e b) [48]. Il lavoro riportato da Harneit e collaboratori mostra come questa inclusione porti alla formazione di due diversi sistemi host-guest, ma solamente uno di questi comporta una deformazione assiale del guest fullerenico tale da determinare una considerevole struttura fine dello stato di quartetto dell'atomo di azoto.

In figura 1.20 viene mostrato lo spettro EPR per il singolo cristallo di $N@C_{60}$ in BrPOT. Rispetto al caso di $N@C_{60}$ cristallino, è possibile notare come il valore della costante iperfine non subisca variazioni significative ($a = 15.8$ MHz, $D = 8.1$ MHz) in seguito all'incapsulamento dell'endofullerene nella matrice solida. Tuttavia, ognuna delle tre righe iperfini è soggetta ad un ulteriore splitting causato dallo ZFS, cosicchè le nove transizioni possono essere ben distinte e, in linea di principio, manipolate singolarmente attraverso l'utilizzo di tecniche di risonanza magnetica impulsata.

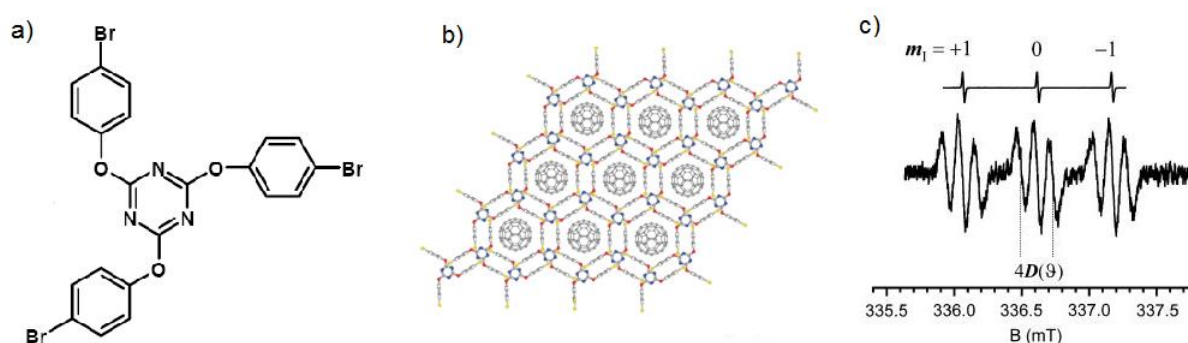


Figura 1.19: a) Struttura di 2,4,6-tris-(4-bromofenossi)-1,3,5-triazina (BrPOT), b) struttura del cristallo del C_{60} incluso in BrPOT, c) spettro EPR di $N@C_{60}$ in BrPOT.

Deposizione di $N@C_{60}$ su superfici di silicio

In letteratura vengono offerte diverse metodologie per depositare fullereni su superfici metalliche con precisione atomica, ma queste di solito prevedono condizioni di evaporazione termica di fullereni in ultra alto vuoto (UHV) [49].

Purtroppo, l'instabilità termica dell'endofullerene d'azoto risulta essere non compatibile con le temperature usate per il deposito via UHV. Nel corso dell'ultimo decennio sono stati riportati in letteratura metodi alternativi non termici per depositare fullereni su superfici di grafite, metalliche e semiconduttive attraverso l'utilizzo della chimica supramolecolare [50, 51]. Tuttavia, sia i metalli sia la grafite producono forti interferenze negli spettri EPR che ne limitano l'uso come substrati per immobilizzare $N@C_{60}$.

A differenza dei metalli, il silicio non presenta particolari problemi dal punto di vista

della risonanza magnetica e un suo utilizzo per disporre in maniera ordinata gli endofullereni permetterebbe di integrare le caratteristiche di $N@C_{60}$ con le odierne tecnologie di produzione e lavorazione de silicio. In letteratura [52] viene riportato un lavoro in cui la microscopia a forza atomica (AFM) viene usata per indurre un'ossidazione anodica locale su silicio consentendo di depositare molecole di fullerene formando cluster di altezza di circa $2 \div 5$ nm.

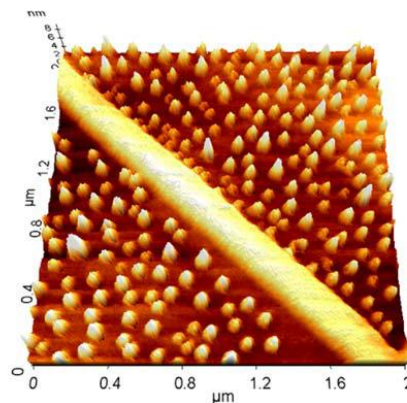


Figura 1.20: Immagine topologica AFM di isole di C_{60} su superficie di silicio.

1.3.3 Modelli di computer quantistico che impiegano $N@C_{60}$

Nel corso degli ultimi anni, sono stati ipotizzati numerosi modelli di computer quantistici basati su endofullereni del V gruppo ($N@C_{60}$, $N@C_{70}$, $P@C_{60}$)[9, 53, 54]. In questi modelli l'implementazione di algoritmi quantistici è attuata attraverso l'uso di impulsi di microonde ed attraverso il controllo dell'interazione dipolare magnetica tra gli spin elettronici (figura 1.21).

Questi schemi teorici, assumono di poter eseguire l'*addressing* attraverso le diverse frequenze di risonanza dei singoli qubit: endofullereni identici possono essere localmente indirizzati applicando un gradiente di campo magnetico. L'indirizzamento locale è realizzabile ponendo un sistema contenente un numero elevato di $N@C_{60}$ perpendicolarmente tra due fili elettrici 1.21. Impiegando una corrente I è possibile produrre un gradiente di campo magnetico B capace di realizzare uno shift delle frequenze di risonanza di ogni

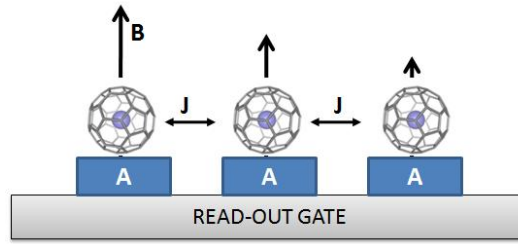


Figura 1.21: Schema concettuale per un computer quantistico allo stato solido basato sugli endofullereni come qubits. L'accoppiamento tra i qubits viene ottenuto attraverso l'interazione dipolare magnetica (J) mentre l'addressing, A , (o indirizzamento) è mediato attraverso un gradiente di campo magnetico (B).

spin. In questo modo potrebbe essere possibile l'eliminazione della diffusione di spin dall'insieme di endofullereni, ovvero è possibile trascurare il termine $(S_{1+}S_{2-} + S_{1-}S_{2+})$ nell'Hamiltoniano di accoppiamento di $N@C_{60}$ e considerare termine solo il termine secolare $JS_{1z}S_{2z}$. La condizione ottimale è quindi legata ad un campo esterno (ovvero una variabile classica) capace di modulare i parametri dell'Hamiltoniano di spin, e cioè le transizioni energetiche dei singoli qubit (A -gate), l'accoppiamento qubit-qubit (J -gate), e l'accoppiamento qubit-detector (readout). Tuttavia, l'accoppiamento con il campo esterno non dovrebbe essere estremamente forte in modo tale da non perturbare la sovrapposizione degli stati (eq. 1.1). La forza del gradiente di campo magnetico, necessario per separare le frequenze di spin, può essere ridotta sfruttando la chimica del fullerene, realizzando sistemi organizzati in strutture a sequenza controllata.

Il numero di operazioni possono essere potenziate se si usano gli spin nucleari come *memoria quantistica* (caratterizzata da lunghi tempi di coerenza), relegando gli spin elettronici alla sola funzione di registro quantistico. La tipica lunghezza di una operazione di gate CNOT di spin elettronico, è stata stimata essere di $50 \div 100$ ns, permettendo circa $200 \div 400$ operazioni con un tempo di coerenza di spin elettronico $T_2 \sim 20\mu s$. L'uso degli spin nucleari offre inoltre la possibilità di disaccoppiare efficientemente l'interazione dipolare tra gli spin elettronici se l'informazione quantistica viene immagazzinata negli spin nucleari: questa è possibile usando l'operazione, nota come SWAP, tra gli spin elettronici e gli spin nucleari.

L'ostacolo maggiore nella realizzazione sperimentale di un computer quantistico allo stato solido, è il processo di readout, con il quale è possibile leggere le informazioni ottenute dall'applicazione di algoritmi quantistici sul registro quantistico. Un metodo diretto di readout dell'informazione di spin codificata in un singolo endofullerene è ancora assente. L'idea principale è di convertire l'informazione di spin in altre quantità fisiche. In letteratura sono stati proposti diversi metodi per "leggere" i singoli spins anche se sono stati presentati solo pochi risultati sperimentali:

1. Magnetic Resonance Force Microscopy (MRFM). Questo tipo di sistema è stato proposto come schema di readout per un computer quantistico basato sugli spin nucleari [55].
2. ESN-STM. E' un sistema di rilevazione dello *spin noise* nella corrente di tunneling di un esperimento STM che lavora alla frequenza di Larmor dello spin di interesse [56]. Risultati recenti hanno provato come questa tecnica può essere impiegata nella rilevazione di singoli spin organici depositati su superficie [57].
3. Pulsed Electrically Detected Magnetic Resonance (p-EDMR). Si tratta di un'interessante tecnica per la misura della risonanza di spin in semiconduttori [58]. Con questa metodologia è possibile controllare una misura precisa su un piccolo numero di spin ($\sim 10^4$) nella scala di tempi dei nanosecondi senza distruggere la coerenza. Di recente, questa tecnica è stata applicata ad un film sottile di endofullerene su superficie di silicio [59].

1.4 Tentativi di purificazione di $N@C_{60}$ dalla miscela $N@C_{60}/C_{60}$

In letteratura è stato riportato un metodo cromatografico HPLC che permette di separare $N@C_{60}$ dal C_{60} ed ottenere piccoli quantitativi di endofullerene d'azoto in forma pura [24]. Tuttavia la laboriosità del metodo e l'ingente impiego di solvente rendono la procedura poco conveniente. Recentemente è apparsa in letteratura [60] un'evoluzione della tecnica HPLC, la magneto-cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLMC) che permette di separare una specie paramagnetica in miscela con altre specie non paramagnetiche. Il principio del metodo si basa sulla presenza di una fase stazionaria costituita da particelle magnetiche soggette ad un campo magnetico esterno. In queste condizioni si genera un gradiente di campo attorno alle particelle che a loro volta interagiscono con gli analiti paramagnetici che fluiscono in colonna modificandone i tempi di ritenzione. Dal punto di vista sperimentale, l'HPLMC è caratterizzata da una colonna per cromatografia liquida HPLC in acciaio avvolta da un solenoide di rame in cui la fase stazionaria è costituita da microparticelle di ossido di silicio (SiO_2) all'interno delle quali sono immobilizzate nanoparticelle di magnetite (Fe_3O_4). Una procedura per ottenere questa fase stazionaria è riportata in letteratura [61]. La presenza del solenoide, collegato ad un generatore di corrente (I), permette di avere un campo magnetico esterno (B) noto grazie alla dipendenza tra le due grandezze fisiche tramite l'equazione $B = \mu_0 n I$, dove μ_0 è la permeabilità magnetica nel vuoto e n il numero di spire. Tipicamente i valori di B riportati sono dell'ordine di $5 \div 6$ mT. Di seguito (figura 1.22) è riportato uno schema della struttura di tale apparato (figura 1.22), costituito da componenti base per la cromatografia liquida quali un contenitore per la fase mobile (1), una pompa volumetrica (2), una valvola di iniezione (3), una colonna (4) e un detector (7) che può essere interfacciato ad un PC. In particolare la colonna è avvolta da un solenoide di rame (5) collegato ad un generatore di corrente (6) così che, variando la corrente applicata, è possibile controllare l'intensità del campo magnetico applicato secondo l'equazione vista in precedenza.

Usando questa nuova tecnica cromatografica, in collaborazione con l'Università "La Sapienza di Roma è stato realizzato un sistema HPLMC con lo scopo di purificare in

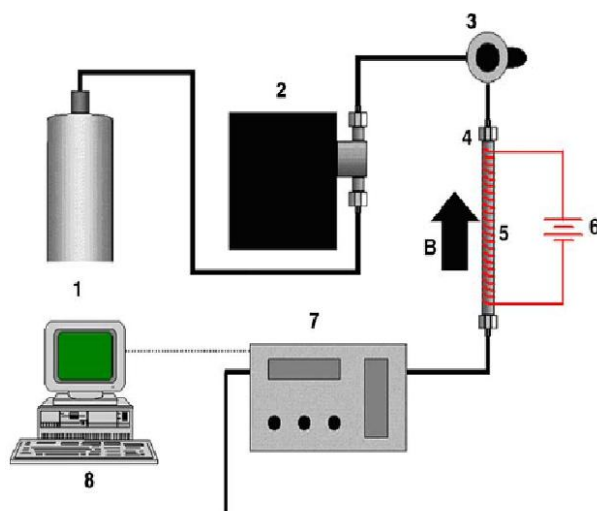


Figura 1.22: Schema di apparato per HPLMC (High Performance Liquid Magneto-Chromatography).

un singolo passaggio l'endofullerene dal fullerene diamagnetico. Il gruppo di Roma ha costruito la stazione sperimentale HPLMC secondo lo schema di figura 1.22. In figura 1.23 sono illustrati alcuni dettagli dello strumento.

In particolare, in figura 1.23a e 1.23b viene mostrato l'alloggiamento della colonna, la cui fase stazionaria è costituita di microparticelle silicee sferiche porose contenenti nanoparticelle superparamagnetiche. Esse sono state preparate dal gruppo di Roma secondo un protocollo riportato in letteratura (figura 1.24) [62, 63]. In figura 1.23c viene mostrata la consolle attraverso cui è possibile controllare il voltaggio, l'intensità di corrente in colonna e la temperatura di lavoro che può essere mantenuta al valore desiderato attraverso una camicia di raffreddamento su cui porre un fluido criogeno.

In figura 1.25 è riportata la colonna cromatografica e il solenoide. Esso è costituito da un tubo in vetro pyrex attorno al quale è stato avvolto un filo di rame, che funge da solenoide, il quale genera un campo magnetico di intensità nel range $0 \div 60$ mT grazie ad un generatore di corrente continua. Il riscaldamento della colonna viene controllato attraverso un sistema di raffreddamento ad azoto liquido.

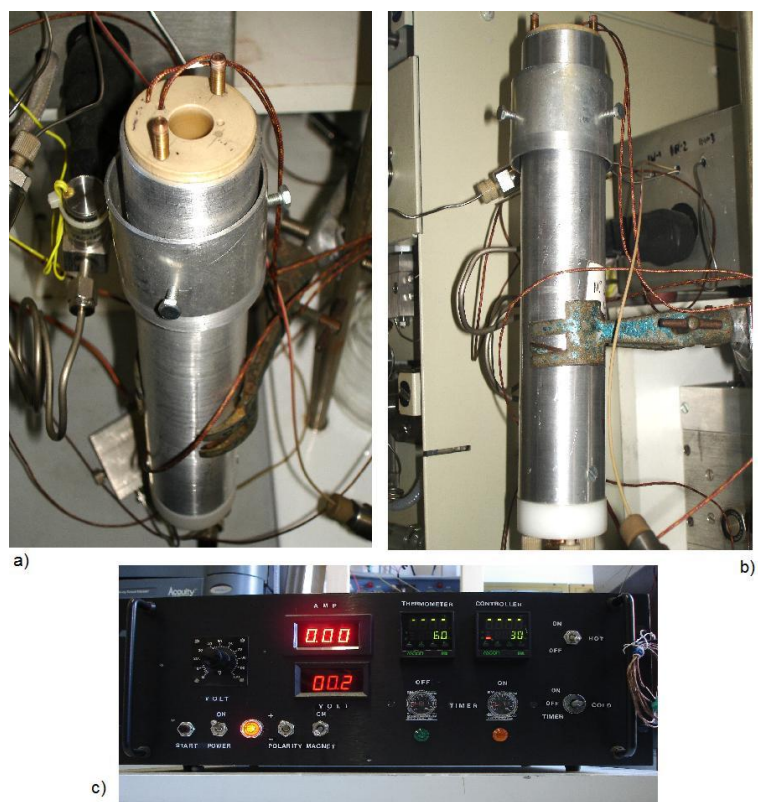


Figura 1.23: Particolari dell'apparecchiatura HPLC costruita in collaborazione con l'Università "La Sapienza" di Roma. a) e b) alloggiamento della colonna, e c) consolle di controllo dei parametri.

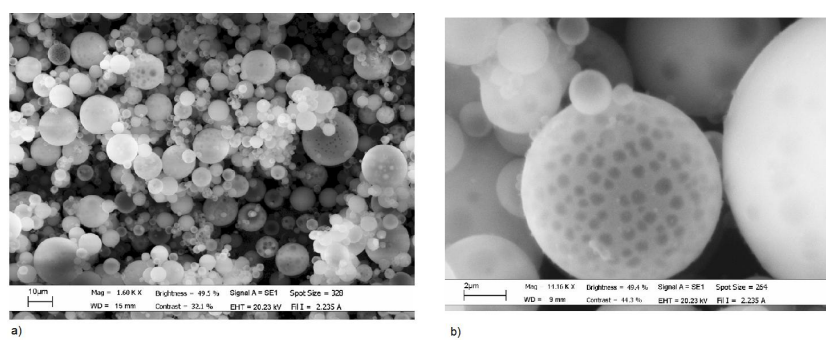


Figura 1.24: Immagini ottenute mediante *scanning electron microscopy* (SEM) impiegate nella colonna HPLC.

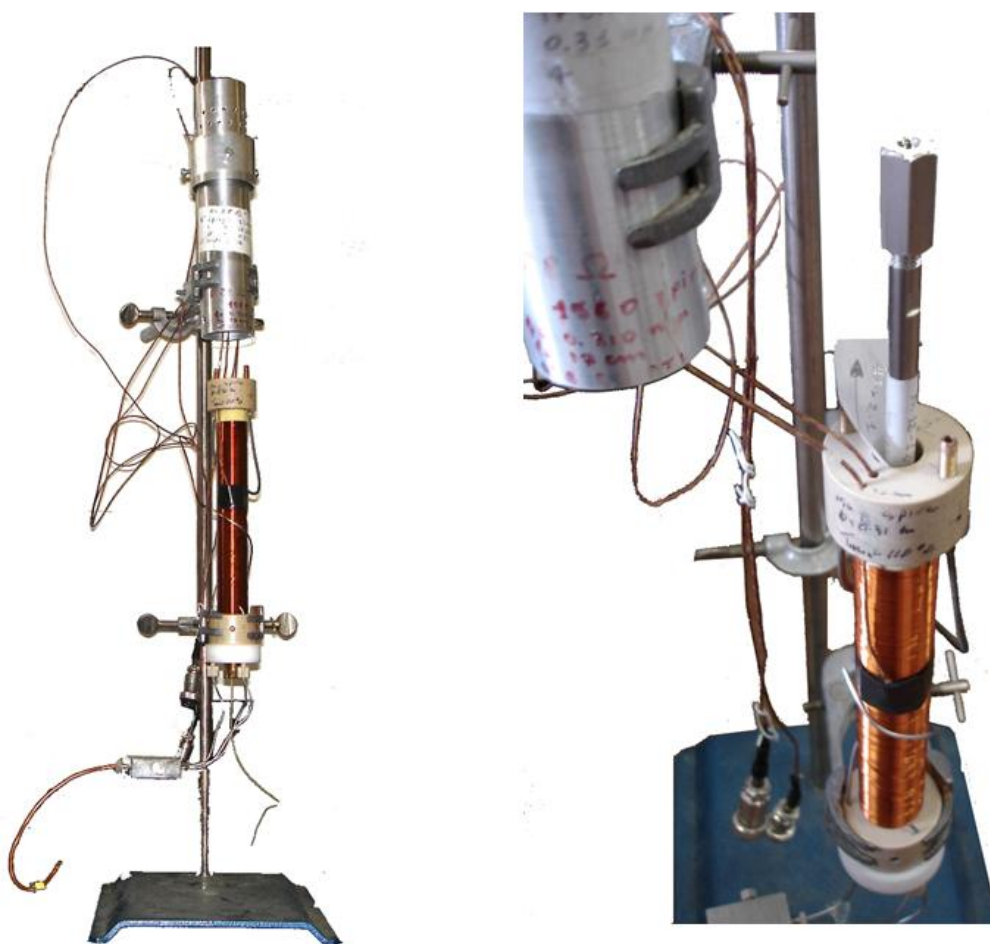


Figura 1.25: Dettagli strutturali della colonna magnetica per HPLMC costruita a Roma presso il gruppo del Prof. F. Gasparri.

RILASSAMENTO DI SPIN ELETTRONICO IN $N@C_{60}$

La creazione e manipolazione di strutture atomiche o molecolari ordinate interagenti in maniera controllabile tra loro e con l'ambiente nel quale si trovano, costituisce l'obiettivo principale della ricerca e sviluppo di dispositivi per l'elaborazione quantistica dell'informazione (Quantum Information Processing, QIP) e per la computazione quantistica (Quantum Computing, QC).

Per la realizzazione pratica di dispositivi in grado di effettuare calcoli quantistici è preferibile poter disporre di materiali in stato solido (capitolo 1). Per questi sistemi in fase solida risulta quindi necessaria la conoscenza approfondita dei meccanismi che governano le interazioni tra qubit ed i processi di perdita di coerenza tra gli spin, ovvero i processi di rilassamento di spin. Il rilassamento di spin elettronico può essere causato da fluttuazioni dei termini nell'Hamiltoniano di spin: queste derivano ad esempio dalle fluttuazioni delle interazioni con dipoli magnetici dell'intorno (sia nucleari che elettronici), e da altri moti che causano variazioni nell'interazione tra gli spin e il loro ambiente. L'intorno altamente simmetrico del C_{60} in $N@C_{60}$ rimuove gran parte dei convenzionali meccanismi di rilassamento di spin elettronico poichè le anisotropie delle interazioni magnetiche dell'atomo di azoto centrale (come per esempio le interazioni di Zero Field Splitting, le anisotropie di g ed iperfini) sono annullate e quindi sono pure eliminate le loro fluttuazioni causate dai moti.

In letteratura esistono solo pochi studi dei tempi di rilassamento di spin elettronico per l'endofullerene d'azoto e si limitano a misure del T_1 e T_2 per $N@C_{60}$ in soluzioni di

diversi solventi a varie temperature [31]. Per spiegare la presenza dei processi residui di rilassamento di spin elettronico per il $N@C_{60}$ in soluzione è stata invocata la presenza di deformazioni della gabbia in seguito a collisioni con le molecole di solvente [20], deformazioni che inducono termini di ZFS fluttuanti. Il rilassamento di spin per il $N@C_{60}$ allo stato solido, non è ancora stato studiato in modo sistematico essendo apparso sinora un unico articolo che riporta la misura dei tempi di rilassamento per l'endofullerene puro in campioni policristallini a temperatura ambiente [9]. I valori dei tempi di rilassamento riportati in questo articolo sono di $T_1=120 \mu s$ e $T_2=20 \mu s$. Data l'assenza di uno studio sistematico dei tempi di rilassamento per derivati di endofullerene d'azoto, in questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati e studiati cinque nuovi derivati di $N@C_{60}$, riportati schematicamente in figura 2.1.

Da qui in poi quando si descriveranno i derivati di $N@C_{60}$ si intenderanno in miscela con quelli in cui il C_{60} non contiene l'atomo di azoto. Oltre alla sintesi, si sono misurati i tempi di rilassamento di spin elettronico con l'obiettivo di identificare i principali meccanismi di rilassamento allo stato solido in sistemi che presentano diversi intorni chimici per la gabbia fullerenica. Alcuni dei derivati illustrati in figura 2.1 offrono la possibilità di essere impiegati per realizzare sistemi ordinati allo stato solido [50]. La comprensione dei meccanismi di rilassamento di spin elettronico, può a sua volta fornire una ampia varietà di informazioni circa la perturbazione dell'ambiente sullo spin elettronico, sulla dinamica di diffusione ri-orientazionale, e sui moti residui locali dell'endofullerene in stato solido. La risonanza paramagnetica elettronica (EPR) è il metodo spettroscopico usato per misurare i tempi di rilassamento di spin elettronico, essendo la tecnica principale per lo studio della dinamica e della struttura di sistemi con elettroni spaiati. Inoltre, nell'ambito della *quantum information processing* la spettroscopia EPR pulsata fornisce lo strumento teorico e sperimentale per la preparazione, la manipolazione e la misurazione di qubit basati sullo spin elettronico.

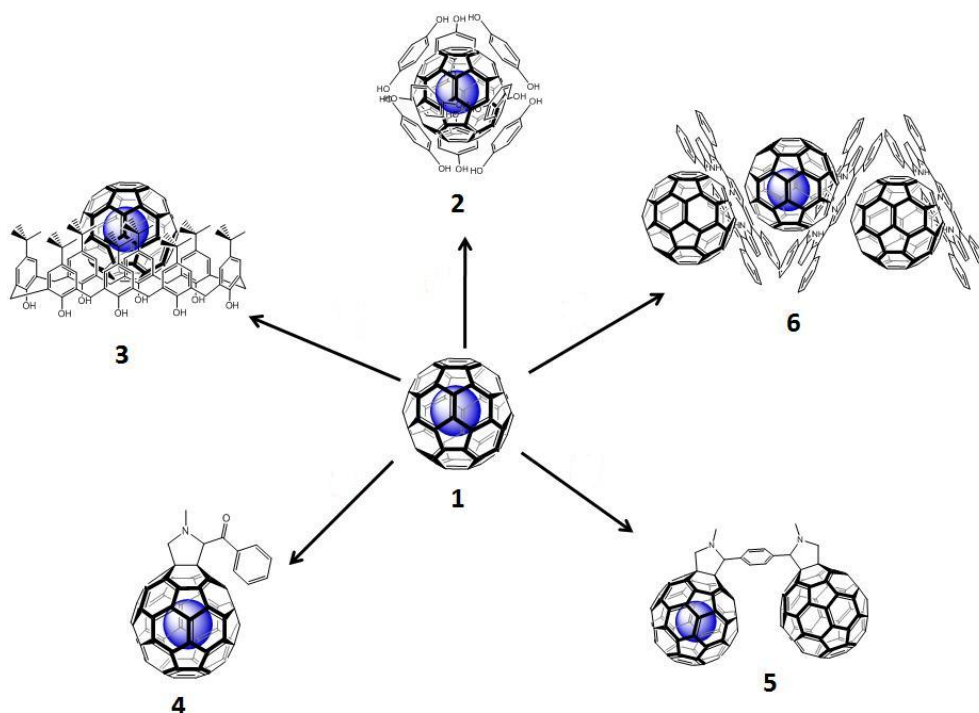


Figura 2.1: Sistemi molecolari con $N@C_{60}$ (1): sistemi host-guest e clatrati (2,3, 6) e derivati (chetofulleropyrrolidina 4 e dimero 5).

2.1 Parte sperimentale

$N@C_{60}$ è stato preparato sottoforma di miscela con il C_{60} dal Prof. W. Harneit dell'Università di Berlino [64]. La miscela $N@C_{60}/C_{60}$ che ci è stata fornita è stata utilizzata senza ulteriori arricchimenti in $N@C_{60}$ (1/10000). Tutti i reagenti impiegati sono stati acquistati presso Aldrich e usati senza ulteriori purificazioni. Il clatrato **2** è stato preparato partendo da una soluzione di idrochinone e $N@C_{60}/C_{60}$ in rapporto molare 3:1 in toluene come da procedura riportata in letteratura [65]. I complessi supramolecolari **3** e **6** sono stati preparati come da letteratura [66, 67]. Infine, la chetofulleropyrrolidina **4** e il dimero **5** sono stati sintetizzati attraverso la reazione di cicloadizione di ilidi azometiniche al C_{60} a partire dalla rispettiva aldeide (fenilgliossale o tereftalaldeide) e dalla sarcosina usando la procedura riportata in letteratura [68]. I campioni per le misure EPR sono stati preparati ponendo le polveri dei derivati di $N@C_{60}$ (circa 1/10000) in un tubo di quarzo di

3 mm di diametro. Le misure CW-EPR sono state eseguite su di uno spettrometro Bruker ER200 operante in banda X (9.4 GHz) e le simulazioni degli spettri sono state eseguite con il pacchetto software EasySpin, che opera in ambiente Matlab [69]. Le misure EPR pulsate sono state eseguite con uno spettrometro Bruker Eleksys E580 operante in banda X. I tempi di rilassamento T_1 e T_2 sono stati misurati usando sequenze di *inversion recovery* e di eco di Hahn in cui la durata degli impulsi $\pi/2$ e π sono rispettivamente 100 e 200 ns. E' stato usato un ciclo di fase per eliminare il segnale del FID non desiderato.

2.2 $N@C_{60}$ - chetofulleropirrolidina

2.2.1 Sintesi di $N@C_{60}$ -chetofulleropirrolidina

In un pallone da 50 ml provvisto di ancorotta magnetica si sciolgono 102.2 mg $N@C_{60}$ (0.142 mmoli, 1 eq) 28.1 mg (0.325 mmoli, 2 eq) di N-metilglicina e 21.8 mg (0.726 mmoli, 5 eq) di fenilgliossale in 40 ml di toluene. Si porta a riflusso per 2 ore seguendo il decorso della reazione via TLC (eluente: toluene, $R_f(\mathbf{4}) = 0.5$). Dopo aver riportato la miscela di reazione a temperatura ambiente si purifica il prodotto mediante cromatografia flash su gel di silice usando toluene per eluire $N@C_{60}$ non reagito e poi toluene/etilacetato 9:1 per eluire il prodotto. Le frazioni contenenti il prodotto sono state quindi concentrate a pressione ridotta a circa 1 ml e la soluzione trasferita in provetta da centrifuga. Si precipita con metanolo, si lava per tre volte con lo stesso solvente e si secca sotto vuoto. Si ottengono 27.1 mg (25 %) di chetofulleropirrolidina **4** come solido marrone scuro.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $CS_2/CDCl_3$): δ (ppm) = 2.96 (s, 3H), 4.33 (d, 1H, $J = 9.3$ Hz), 5.07 (d, 1H, $J = 9.4$ Hz), 5.71 (s, 1H), 7.50 (m, 5H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.5 MHz, $CS_2/CDCl_3$): δ (ppm) = 195.03, 155.65, 153.48, 152.37, 151.85, 148.06, 147.45, 147.42, 146.46, 146.44, 146.36, 146.30, 146.27, 146.22, 146.10, 145.79, 145.75, 145.55, 145.53, 145.50, 145.48, 145.47, 145.39, 145.35, 145.33, 144.84, 144.65, 144.55, 144.42, 143.32, 143.20, 142.89, 142.80, 142.78, 142.73, 142.34, 142.31, 142.30, 142.27, 142.18, 142.07, 141.98, 141.90, 141.85, 141.73, 140.45, 140.19, 139.75, 137.26, 136.42, 136.23, 135.68, 130.10, 128.40, 124.02, 82.75, 70.18, 69.06, 68.05, 40.14.

UV-Vis (cicloesano): λ max 213, 254, 314, 432 nm.

MS-ESI: m/z 882 $[M + H]^+$.

Analisi elementare calcolata $C_{70}H_{11}NO$. C 95.34, H 1.26, N 1.59; trovato: C 95.38, H 1.25, N 1.80.

2.2.2 Spettri EPR di $N@C_{60}$ -chetofulleropirrolidina

In figura 2.2 viene mostrato lo spettro EPR convenzionale in onda continua (CW-EPR) relativo alla polvere del derivato **4** a 295 K. Data la bassa concentrazione di endofullerene, l'interazione di scambio tra gli spin di diverse molecole puo essere tranquillamente ignorata e l'Hamiltoniano di spin per il sistema ($S=3/2$) viene scritto come:

$$H = g\beta B_0 S_z + SAI + SDS \quad (2.1)$$

dove g è il fattore g elettronico, β è il magnetone di Bohr, B_0 il campo magnetico, S_z e S è l'operatore di spin elettronico, A il tensore di interazione iperfine con l'azoto ($I = 1$), e D è il tensore di struttura fine o tensore di Zero Field Splitting. I parametri di ZFS D ed E sono connessi agli autovalori (X, Y, Z) del tensore dipolare attraverso le relazioni $D = -3Z/2$ e $E = (Y - X)/2$.

La struttura delle tre principali linee è attribuita all'interazione iperfine dello spin elettronico ($S=3/2$) con il nucleo di azoto ($I=1$). In aggiunta a queste linee principali, è possibile notare due componenti larghe dovute allo ZFS [35]. La funzionalizzazione della gabbia fullerenica, inducendo una distorsione della simmetria, rimuove la degenerazione degli orbitali p dell'azoto, portando ad una distribuzione asimmetrica della densità elettronica e producendo un termine di ZFS non nullo.

Per ricavare i parametri magnetici di interazione iperfine e di ZFS, è stata fatta una simulazione spettrale calcolando lo spettro di polvere policristallina di una specie $S=3/2$ con una interazione iperfine isotropa ed un tensore di Zero Field Splitting rombico (E non nullo). I parametri utilizzati per il *best fit* dello spettro sperimentale sono: $D = 17$

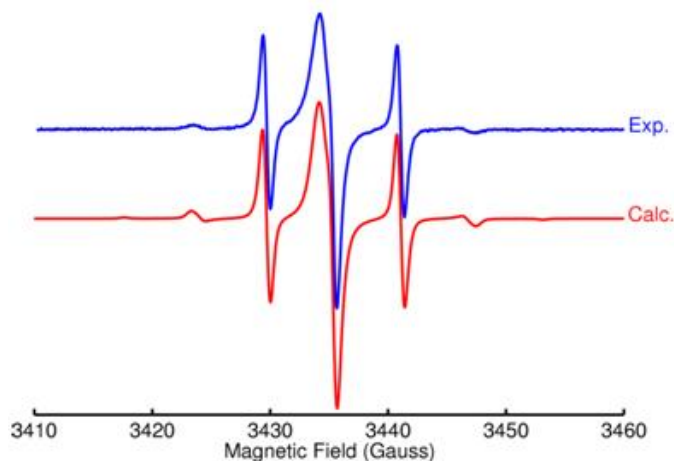


Figura 2.2: Spettro CW EPR (X-band) per il derivato **4** (polvere, temperatura ambiente) e sua simulazione.

MHz e $E = 0.4$ MHz. La costante iperfine isotropa risulta pari ad $a_{iso} = 5.7$ Gauss. Sia i valori dell'interazione fine che iperfine sono in accordo con i dati di letteratura per derivati pirrolidinici dell'endofullerene d'azoto [35]. In letteratura è riportato che, per soluzioni di $N@C_{60}$, gli spin nucleari del solvente rappresentano la principale causa di rilassamento dello spin elettronico [31]. Inoltre, l'effetto del gruppo funzionale aggiunto al $N@C_{60}$ in soluzioni di solventi poveri di spin nucleari (come ad esempio il solfuro di carbonio) causa un decadimento bi esponenziale della magnetizzazione in esperimenti di misura dei tempi di rilassamento T_1 e T_2 [37]. Al fine di determinare quale sia l'effetto del gruppo aggiunto alla gabbia fullerenica sui tempi di rilassamento di spin elettronico in fase solida, sono state eseguite misure di EPR pulsato.

2.2.3 Misura del T_1 e T_2 di $N@C_{60}$ -chetofulleropirrolidina

In figura 2.3 viene mostrato la misura dei tempi di rilassamento T_1 e T_2 , usando la linea $M_I = 1$, per il derivato **4** in polvere a temperatura ambiente.

Il decadimento della magnetizzazione trasversale, misurato nella sequenza di misura del T_2 , è efficacemente simulato da un decadimento mono esponenziale, $y_0 + Ae^{-t/T_2}$, la cui costante di tempo ha un valore di $5.9 \pm 0.3 \mu s$ ($T=290K$). Anche nel caso della mi-

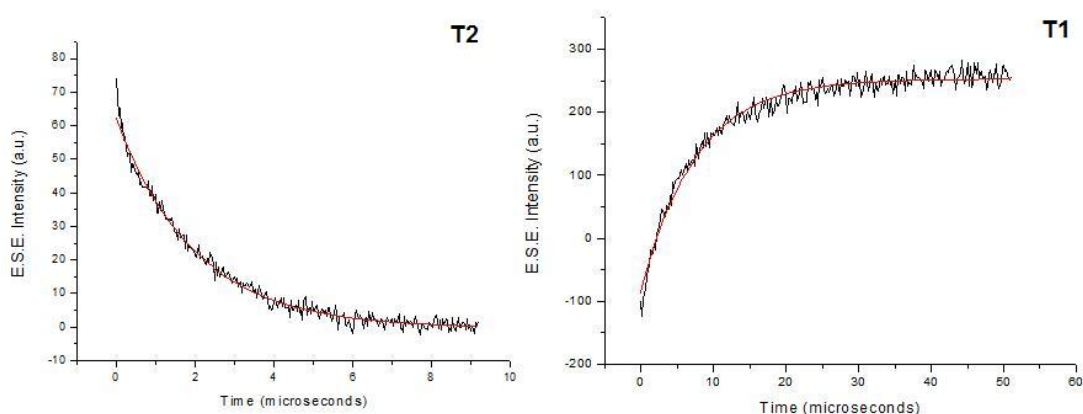


Figura 2.3: Misure di EPR pulsato dei tempi di rilassamento T_1 (a destra) e T_2 (a sinistra) per il derivato **4** a temperatura ambiente. La linea rossa indica il fitting monoesponenziale.

sura de tempo di rilassamento T_1 , il ripristino della magnetizzazione nell'esperimento di *Inversion Recovery* è ben simulato da un andamento monoesponenziale con una costante di tempo pari a $75.4 \pm 0.5 \mu\text{s}$ ($T=290\text{K}$). In letteratura è stato riportato un andamento bie-sponenziale sia per T_1 che per T_2 [37]. L'origine di questo tipo di comportamento è stato attribuito al fatto che in soluzione si ha la sovrapposizione delle transizioni $m_s = \pm 3/2 - m_s = \pm 1/2$ (transizioni "outer") e $m_s = +1/2 - m_s = -1/2$ (transizioni "inner"). Le due transizioni sono distinte in presenza di uno ZFS non nullo, indotto dalla funzionalizzazione della gabbia del C_{60} che abbassa la simmetria.

Allo stato solido, la misura effettuata nella posizione spettrale scelta, seleziona una parte dello spettro dove la transizione $m_s = +1/2 - m_s = -1/2$ è prevalente e il contributo delle transizioni $m_s = \pm 3/2 - m_s = \pm 1/2$ è considerato trascurabile. Il decadimento monoesponenziale è quindi dovuto alla prevalenza della componente *inner*. La presenza dell'interazione di ZFS e il basso valore di tempo di coerenza (paragonato con quelli relativi a $N@C_{60}$ cristallino), suggeriscono come l'aumento della velocità di rilassamento sia connessa alle modulazioni dei termini di ZFS indotti da moti residui della struttura fullerenica presenti allo stato solido a temperatura ambiente. Il meccanismo prevalente proposto in letteratura per il rilassamento di spin elettronico del $N@C_{60}$ non funzionaliz-

zato, è dovuto alle fluttuazioni dei termini di ZFS causate dalla deformazione della gabbia sferica del C_{60} causata dalle collisioni con il solvente [29]. Alternativamente, le fluttuazioni di ZFS possono risultare dal *tumbling* in soluzione per le molecole che hanno uno ZFS non nullo. Nel caso di un sistema $S=3/2$, il termine delle fluttuazioni di ZFS conduce, in generale, a due diversi tempi di rilassamento per le transizioni *inner* ed *outer* [30]. Per le transizioni inner vale la seguente formula:

$$\frac{1}{T_{1,i}} = \frac{8}{5} D_{eff}^2 \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_e^2 \tau_c^2} \right] \quad (2.2)$$

dove τ_c è il tempo di correlazione dei moti responsabili del rilassamento e ω_e è la frequenza di transizione di spin elettronico. Il valore di D_{eff} si ottiene dalla relazione $D_{eff}^2 = (D^2 + 3E^2)$.

Usando l'equazione 2.2, è possibile determinare il valore di τ_c , tempo di correlazione per la fulleropirrolidina **4**, che risulta essere pari a 397 ps a temperatura ambiente. In figura 2.4 viene mostrato l'andamento del tempo di correlazione in funzione della temperatura per il derivato **4**.

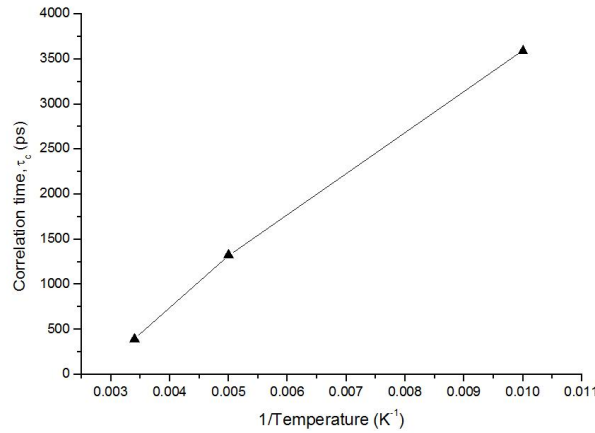


Figura 2.4: Andamento del tempo di correlazione τ_c in funzione della temperatura per il derivato **4** usando l'equazione 2.2.

Il valore di tempo di correlazione per **4** a temperatura ambiente allo stato solido risulta essere molto più grande rispetto sia a $N@C_{60}$ che alla fulleropirrolina in soluzione (31 ps)

[37]. Il valore di τ_c a temperatura ambiente indica un regime di moto dove il meccanismo di rilassamento risulta piuttosto efficace allo stato solido, causando una diminuzione di T_1 . Infine, la dipendenza di τ_c dalla temperatura sembra seguire l'andamento riportato in letteratura, ovvero i valori del tempo di correlazione tendono ad aumentare al diminuire della temperatura [70], spostando il regime di moto progressivamente verso moti lenti e meno efficaci nel produrre rilassamento di spin.

2.3 Dimeri $N@C_{60}$ -Ph- C_{60}

La grande attenzione ricevuta da sistemi adatti alla realizzazione di un computer quantistico allo stato solido è dovuta principalmente alla possibilità di costruire dispositivi con molti qubit. Questo fenomeno è detto scalabilità ed è uno dei requisiti essenziali [2] nella realizzazione pratica di computer quantistici capaci di offrire prestazioni migliori rispetto ai computer convenzionali [11].

Nel caso di endofullereni, la versatile reattività della molecola di C_{60} risulta utile per realizzare strutture ordinate di endofullereni su superfici o per creare strutture complesse di endofullereni nelle quali le interazioni tra spin elettronici producono sistemi di spin (qubit) multipli. Questi sistemi di qubit interagiscono tra loro principalmente per accoppiamento dipolare tra le molecole di $N@C_{60}$ vicine. Queste caratteristiche sono elementi molto importanti nella costruzione di computer quantistici e il loro studio ha recentemente dimostrato l'effettiva fattibilità di usare $N@C_{60}$ in gate quantistici [71]. Diversi lavori teorici dimostrano come sia possibile eseguire operazioni tra i due qubit usando sia gli spin elettronici sia quelli nucleari degli endofullereni attraverso la creazione di opportune sequenze di impulsi nelle spettroscopie EPR, NMR e ENDOR (Electron Nuclear Double Resonance) [53, 72].

Dimeri di endofullerene possono essere considerati quindi sistemi modello per studiare strutture molecolari complesse dove le interazioni tra gli spin elettronici siano in grado di estendere il numero di stati (il registro) dei possibili qubits (si veda capitolo 1). In letteratura vengono riportati alcuni lavori in cui i dimeri di fullerene sono proposti come

nanostrutture utili per controllare la separazione inter-fullerene e l'interazione dipolare tra le specie EPR attive contenute nelle sfere fullereniche: modificando lo spaziatore tra i fullereni è possibile variare la distanza tra i due qubit [40] e quindi l'interazione dipolare tra di essi. Un primo tentativo per legare chimicamente due molecole di endofullerene fu basata sulla tecnica chemo-meccanica di "high speed vibration milling" (HSVM). Questa procedura ha permesso di isolare diversi dimeri, tra i quali $N@C_{120}$ (in miscela con C_{120}) e altri in cui le gabbie fullereniche sono legate attraverso molecole aromatiche [36].

E' stato anche realizzato di un dimero fotoattivo costituito da un'unità di C_{60} ed una di $N@C_{60}$ [40]. Attraverso irraggiamento UV-VIS, è stato possibile passare dall'isomero cis all'isomero trans grazie ad un gruppo azo posto a ponte tra le due unità fulleriche. Di tale dimero ne sono stati determinati i tempi di rilassamento di spin elettronico degli isomeri in soluzione, rilevando un andamento biesponenziale in entrambi gli isomeri per le curve di ripristino della magnetizzazione (si veda capitolo 1).

2.3.1 Sintesi di $N@C_{60}$ -Ph- C_{60}

Una miscela di $N@C_{60}/C_{60}$ (100 mg, 3 eq), tereftalaldeide (7.5 mg, 1 eq) e N-metilglicina (19.8 mg, 4 eq) in toluene (50 mL) sono stati portati a riflusso per 24 ore. Nell'ambiente di reazione è possibile ottenere tre dimeri: C_{60} -Ph- C_{60} , $N@C_{60}$ -Ph- C_{60} e $N@C_{60}$ -Ph- $N@C_{60}$. Avendo a disposizione una miscela $N@C_{60}/C_{60}$ in cui $N@C_{60}$ è in quantità esigue, il dimero presente in maggiore quantità è il C_{60} -Ph- C_{60} . La caratterizzazione della miscela è stata quindi effettuata su questo derivato. Le misure EPR invece, verranno eseguite solamente sul dimero $N@C_{60}$ -Ph- C_{60} poichè la probabilità di formazione del dimero $N@C_{60}$ -Ph- $N@C_{60}$ è molto bassa. La miscela dei tre dimeri sopra riportati è stata ottenuta nell'ambiente di reazione come precipitato nero ed isolata per filtrazione. Le specie dimeriche risultano estremamente insolubili nei comuni solventi organici impedendone la purificazione per via cromatografica.

Anche se la grande insolubilità delle specie dimeriche non consente la registrazione degli spettri NMR, la miscela è stata caratterizzata via spettroscopia UV-VIS ed FT-

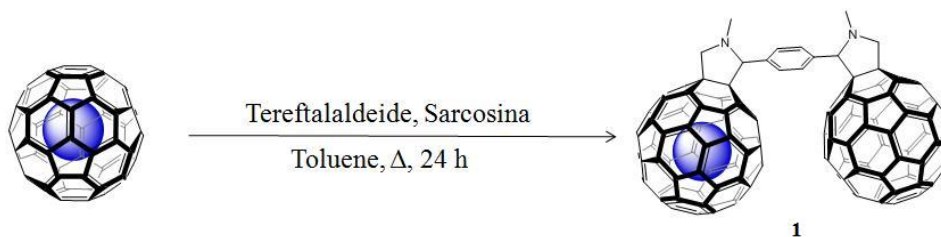


Figura 2.5: Schema di reazione per la sintesi del dimero $N@C_{60}$ -Ph- C_{60} / C_{60} -Ph- C_{60} .

IR. Lo spettro UV-VIS presenta una banda a circa 410 nm, e una a 432 nm tipica delle fulleropirrolidine [73].

Lo spettro FT-IR, mostra un picco a 527 cm^{-1} tipico del C_{60} e picchi a 2840 cm^{-1} , 1611 cm^{-1} , 1442 cm^{-1} , relativi all'anello aromatico e transizioni a 1100 cm^{-1} e a 1206 cm^{-1} . Queste ultime sono indicative della specie $C_{60} - Ph - C_{60}$, in accordo con quanto riportato in letteratura [38].

Infine, la spettroscopia di massa ESI eseguita sulla miscela, ha rivelato il picco molecolare solo del dimero $C_{60} - Ph - C_{60}$ per $m/z = 1629$, trovando accordo con il valore teorico ($m/z = 1628$).

Questa indagine non ha permesso di rivelare il picco molecolare dei dimeri $N@C_{60} - Ph - C_{60}$ e $N@C_{60} - Ph - N@C_{60}$ data l'esigua quantità di $N@C_{60}$ in $N@C_{60}/C_{60}$.

Le misure EPR sulla miscela di dimeri ha permesso di rivelare la presenza del dimero $N@C_{60}$ -Ph- C_{60} . Queste sono state eseguite allo stato solido e le simulazioni usando il software Easy Spin [69]. I tempi di rilassamento T_1 e T_2 sono stati misurati rispettivamente con le sequenze di *Inversion Recovery* e Eco di Hahn usando impulsi dalla durata di 100 e 200 ns. E' stato impiegato un ciclo di fase per eliminare il contributo del segnale prodotto dal FID (free induction decay). Infine, in figura 2.6 viene mostrata l'ottimizzazione di geometria per il dimero $N@C_{60}$ -Ph- $N@C_{60}$ ottenuta usando *AMI*:

La distanza inter-fullerene calcolata è pari a 1.36 nm ed è tale da permette, qualora fosse possibile produrre il dimero $N@C_{60}$ -Ph- $N@C_{60}$, un'interazione dipolare pari a circa 20 MHz, in accordo con i dati riportati in letteratura [74].

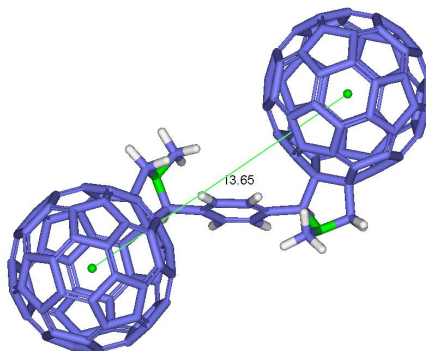


Figura 2.6: Calcolo della distanza tra le due gabbie fullereniche per il dimero $N@C_{60}$ -Ph- $N@C_{60}$. La distanza è misurata in Å.

2.3.2 Spettri EPR di $N@C_{60}$ -Ph- C_{60}

In figura 2.7 viene mostrato lo spettro EPR in onda continua (CW-EPR) relativo alla polvere di $N@C_{60}$ -Ph- C_{60}/C_{60} -Ph- C_{60} a 295 K. Data la bassa concentrazione di $N@C_{60}$ -Ph- C_{60} in C_{60} -Ph- C_{60} , l'interazione di scambio tra gli spin di diverse molecole può essere ignorata e l'Hamiltoniano di spin per il sistema ($S=3/2$) è lo stesso usato nell'equazione 2.1. La linea centrale ($M_I = 0$) nello spettro mostra una intensità e una forma anomala rispetto alle due linee laterali ($M_I = \pm 1$) per la presenza di una specie, probabilmente un radicale ($S=1/2$), non identificata.

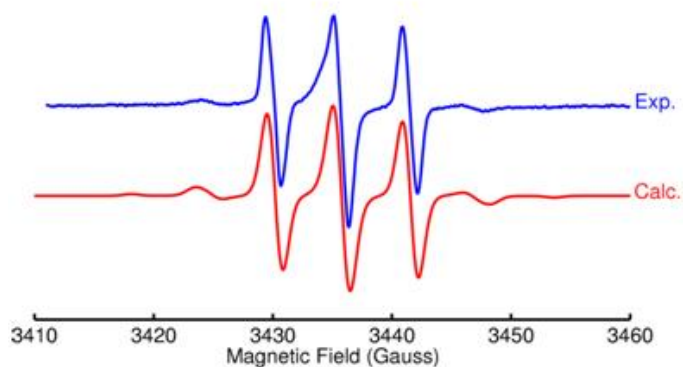


Figura 2.7: Spettro CW EPR (X-band) per $N@C_{60}$ -Ph- C_{60} (polvere, temperatura ambiente) e sua simulazione.

In aggiunta alle tre righe iperfini, è possibile notare le bande larghe ai lati, caratteri-

stiche dei derivati di endofullereni, e dovute alla presenza di termini non nulli di ZFS. La funzionalizzazione induce una distorsione delle gabbie dei fullereni, rimuovendo la degenerazione degli orbitali p dell'azoto, portando ad una distribuzione asimmetrica della densità elettronica producendo valori non nulli di ZFS. Dalla simulazione spettrale si ricavano i parametri $D = 17$ MHz ed $E = 0.8$ MHz. Questi valori uniti con una costante iperfine pari a $a = 5.6$ MHz, risultano essere in accordo con i dati di letteratura [35] e con i valori per il derivato $N@C_{60}$ -chetofulleropirrolidina descritto nel paragrafo precedente.

Anche in questa molecola sono stati misurati i valori dei tempi di rilassamento T_1 e T_2 mediante misure impulsive. I valori a temperatura ambiente sono $T_1 = 70.0 \pm 3 \mu s$ e $T_2 = 5.6 \pm 0.2 \mu s$. Come si vede sono valori coincidenti con quelli misurati per il derivato $N@C_{60}$ -chetofulleropirrolidina.

2.3.3 Calcolo teorico dello spettro EPR del dimero $N@C_{60}$ -Ph- $N@C_{60}$

In questa breve sezione, vengono presentati degli spettri EPR calcolati di un ipotetico omodimero di endofullerene $N@C_{60}$. Con questo studio si vuole dimostrare come, nella realizzazione di strutture complesse di endofullereni, la presenza delle interazioni dipolari tra gli spin e le interazioni di Zero Field Splitting producano spettri EPR complessi, nei quali è possibile identificare numerose transizioni utili per effettuare operazioni quantistiche mediante opportune sequenze di impulsi di radiazione risonante sia con i livelli di spin elettronico che con i livelli di spin nucleare. Il primo sistema considerato consiste in due molecole di $N@C_{60}$ separate e interagenti. Per due endofullereni vicini (Figura 2.8), l'Hamiltoniano può essere scritto come:

$$H = g\beta_B B_0 S_z^1 + g\beta_B B_0 S_z^2 - \gamma_n B_0 I_z^1 - \gamma_n B_0 I_z^2 + A_1 S_z^1 I_z^1 + A_2 S_z^2 I_z^2 + J_D S_z^1 S_z^2 \quad (2.3)$$

dove gli indici 1 e 2 si riferiscono ai due endofullereni. I primi quattro termini costituiscono le interazioni Zeeman elettronica e nucleare (B_0 è il campo magnetico), i successivi due termini indicano l'interazione iperfine in ciascun endofullerene e l'ultimo termine in-

dica la parte secolare dell'interazione dipolare tra i due spin elettronici. L'interazione dipolare vale $J_D \propto (1 - 3\cos^2\theta)/r^3$, dove r è la distanza tra gli spin elettronici e θ è l'angolo tra r e il campo magnetico B_0 (figura 2.8). E' da notare che non compaiono termini di ZFS, essendo il sistema costituito da due endofullereni non funzionalizzati, quindi con simmetria elevata (e conseguente annullamento delle anisotropie tra cui lo ZFS).

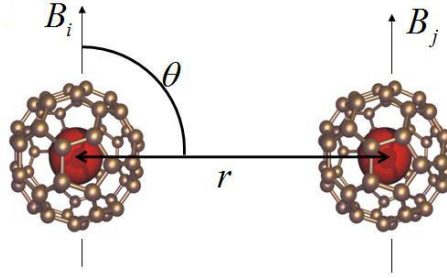


Figura 2.8: Illustrazione schematica di due endofullereni non interagenti.

L'interazione dipolare assume un valore di $J_D \sim 50$ MHz per $r=1$ nm e $\theta = 0^\circ$ [9]. E' da notare che il valore di θ potrebbe essere impostato a piacimento in un dispositivo costituito da una superficie funzionalizzata con endofullereni disposti in strutture altamente ordinate. In questo tipo di materiale l'angolo θ dipenderebbe dalla orientazione macroscopica della superficie rispetto ad un campo magnetico esterno.

Per semplificare il trattamento teorico, si può assumere che i due endofullereni siano caratterizzati da diversi valori di g e la costante dipolare sia $D=3$ MHz, che corrisponde a una separazione spaziale tra i due $N@C_{60}$ $r \approx 2$ nm con un angolo $\theta = 90^\circ$. Lo spettro teorico utilizzando questi parametri (calcolato con il software Easy Spin [69]), è riportato in figura 2.9.

Questo calcolo sembra essere in accordo con quanto riportato in letteratura [72] e consente di individuare le transizioni adatte per le operazioni di SWAP (U_{SWAP}) utili per trasferire l'informazione tra lo spin nucleare e lo spin elettronico (U_{SWAP}^{SI}), e tra due spin elettronici con $S=3/2$ (U_{SWAP}^{SS}). Il secondo sistema considerato è il dimero presentato in questo capitolo (ovvero il caso di due endofullereni interagenti), in cui entrambe le gabbie fullereniche sono funzionalizzate: $N@C_{60}$ -Ph- $N@C_{60}$. Supponiamo che il dimero sia

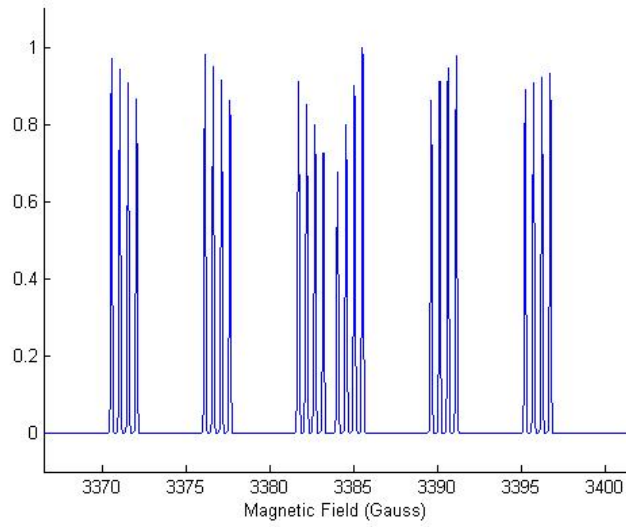


Figura 2.9: Spettro EPR simulato per due endofullereni non interagenti, in cui $r \approx 2$ nm e $\theta = 90^\circ$.

posto su di una superficie in modo tale che l'angolo θ sia nuovamente pari a 90° [75]. Poichè la distanza tra i qubit è $r \approx 1.36$ nm (figura 2.6), l'interazione dipolare può essere calcolata:

$$J_D \sim 50 \text{ MHz} \times \frac{1}{r^3} = 20 \text{ MHz} \quad (2.4)$$

Dato che la funzionalizzazione del dimero comporta la distorsione della densità elettronica dell'azoto [35], dobbiamo introdurre i termini di ZFS nell'hamiltoniano; in questo modo, l'Hamiltoniano del dimero risulterà essere:

$$H = g\beta_B B_0 S_z^1 + g\beta_B B_0 S_z^2 - \gamma_n B_0 I_z^1 - \gamma_n B_0 I_z^2 + A_1 S_z^1 I_z^1 + A_2 S_z^2 I_z^2 + J_D S_z^1 S_z^2 + S^1 D^1 S^1 + S^2 D^2 S^2 \quad (2.5)$$

In analogia con la figura 2.8, lo spettro EPR calcolato con uguali valori di g per entrambi gli $N@C_{60}$ e' riportato in figura 2.10.

La simulazione per il dimero mostra uno spettro molto complesso, poichè vi sono numerose transizioni parzialmente sovrapposte. Nonostante ciò potrebbe essere ancora

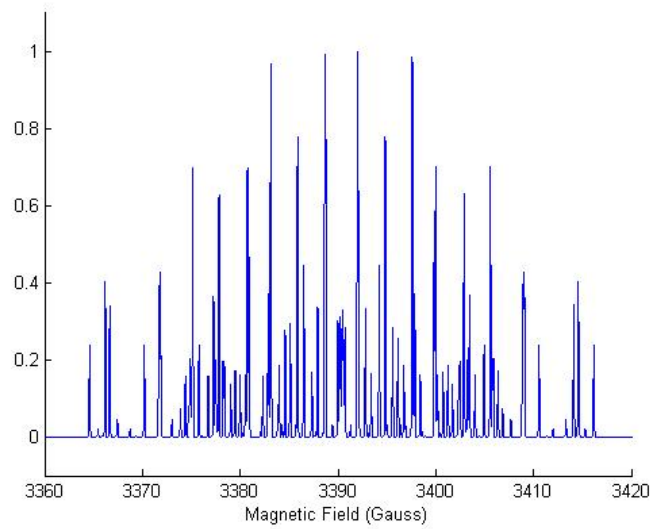


Figura 2.10: Spettro EPR simulato per il dimero, usando l'Hamiltoniano 2.5.

possibile individuare le transizioni adatte per le operazioni di SWAP con le quali implementare un gate CNOT [9]. Sebbene questo calcolo teorico dello spettro EPR mostri la possibilità di ottenere strutture di spin molto complesse, sulle quali è possibile implementare numerose operazioni logiche, restano tuttavia molti problemi da risolvere nella realizzazione sperimentale di un dispositivo basato su dimeri di endofullereni che operi come porta logica quantistica. Una porta logica basata su un dimero di endofullerene richiede di risolvere i seguenti problemi: 1) la purificazione di $N@C_{60}$, 2) la possibilità che, in sistemi ad elevata concentrazione di spin elettronico, il tempo di rilassamento diventi troppo breve, come conseguenza delle interazioni dipolari tra le molecole di endofullerene 3) l'implementazione sperimentale, mediante sequenze di impulsi di radiazione, dell'indirizzamento (cioè la scrittura/manipolazione/lettura) di singole transizioni di spin all'interno di una elevata densità di transizioni possibili.

2.4 $N@C_{60}$ in idrochinone

Il complesso di inclusione tra idrochinone (HQ) e endofullerene, descritto nel capitolo 3, è stato sintetizzato come riportato in letteratura per l'analogo clatrato con il C_{60} [65]. Questo derivato è stato scelto poichè, come riportato in letteratura, mostra una debole interazione di trasferimento di carica tra il sistema elettron-deficiente del fullerene e il sistema elettron ricco dell'idrochinone. Appare interessante studiare quindi se una parziale carica sulla gabbia del fullerene altera i parametri spettrali EPR di $N@C_{60}$ e se vi è una influenza sui tempi di rilassamento di spin elettronico.

2.4.1 Spettri EPR di $N@C_{60}$ in idrochinone

Lo spettro CW-EPR per il derivato **2** in polvere a temperatura ambiente è mostrato in figura 2.11. La presenza dei picchi satellite in entrambi i lati delle tre righe principali è indicativa di termini di ZFS non nulli. Tuttavia lo spettro si differenzia da quelli dei derivati covalenti dell' $N@C_{60}$ descritti nei paragrafi precedenti e la simulazione dello spettro non risulta soddisfacente utilizzando un Hamiltoniano quale quello dell'equazione 2.1. La probabile causa delle caratteristiche spettrali non riconducibili ad uno spettro di polvere policristallina è da attribuirsi ad una dinamica rotazionale dell'endofullerene, che opera una parziale mediazione dei parametri di ZFS allargando le righe EPR.

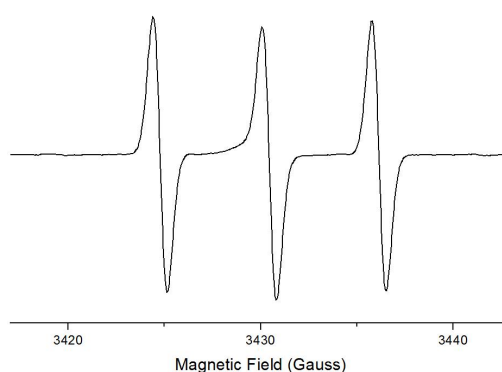


Figura 2.11: Spettro CW-EPR per il derivato **2** (polvere, temperatura ambiente).

2.4.2 Misura del T_1 e T_2 di $N@C_{60}$ in idrochinone

In figura 2.12 viene mostrata la misura dei tempi di rilassamento T_1 e T_2 , usando la linea $M_I = 1$, per il derivato **2** in polvere a temperatura ambiente. In entrambi i casi, i dati vengono ben fittati con un decadimento mono-esponenziale. I valori ottenuti dal fitting sono $T_2 = 10.5 \pm 0.5 \mu s$ e $T_1 = 16.0 \pm 0.3 \mu s$.

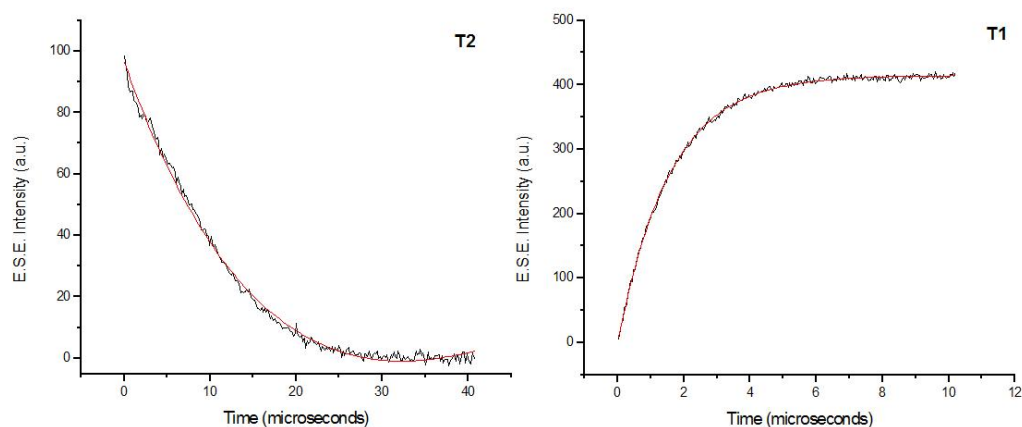


Figura 2.12: Misure di T_1 e T_2 con EPR pulsato per il derivato **2** a temperatura ambiente. La linea rossa indica il fitting mono-esponenziale.

Al fine di studiare i principali meccanismi coinvolti nei processi di rilassamento in questo derivato, è stata studiata la dipendenza dalla temperatura (nell'intervallo di temperature 300 K-80 K) di T_1 e T_2 .

I risultati sperimentali sono mostrati in figura 2.13.

La curva relativa alla dipendenza di T_2 dalla temperatura mostra un minimo a 100 K. Questo comportamento è simile a quanto riportato letteratura per $N@C_{60}$ in soluzione di toluene o di CS_2 [31]. In questi solventi i processi dominanti di rilassamento dovrebbero dipendere dalla presenza degli spin nucleari del solvente, tuttavia, sulla base dei nostri risultati, sembra che l'andamento del T_2 sia indipendente dall'ambiente intorno al $N@C_{60}$. È probabile quindi che i processi che originano il rilassamento (T_2) siano dominati, nell'intervallo di temperature considerate, dalla modulazione dell'interazione di ZFS causata da un moto di ri-orientazione della gabbia fullerenica. Il minimo attorno a

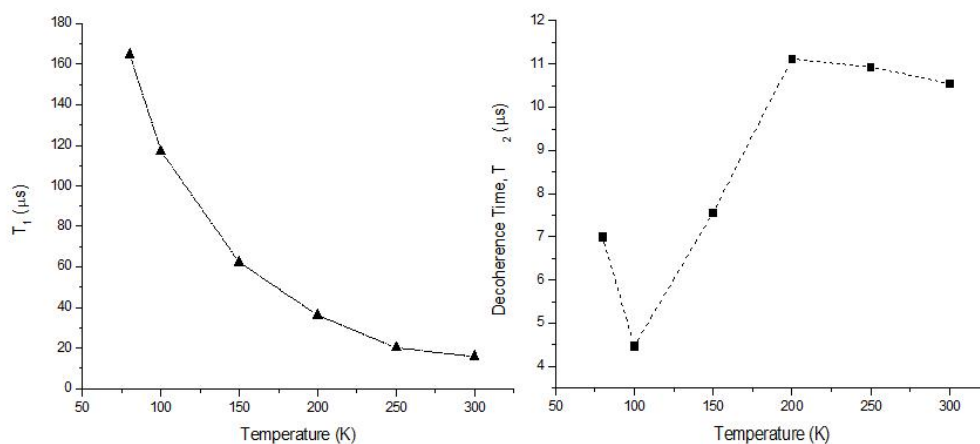


Figura 2.13: Rilassamento di spin T_1 (a sinistra) e tempo di coerenza T_2 (a destra) per il derivato **2**, in funzione della temperatura.

100 K potrebbe essere perciò dovuto ad un valore della frequenza del moto che, a questa temperatura, risulta confrontabile con la anisotropia dei parametri di ZFS, cioè dell'ordine di 10 MHz. In questa situazione (moto lento) l'accoppiamento del moto con il sistema di spin è particolarmente efficace, producendo un rapido rilassamento. La frequenza di 10 MHz fornisce quindi una stima dell'ordine di grandezza per il tempo di correlazione di questo moto residuo. L'andamento di T_1 risulta essere monotono decrescente con la temperatura, mettendo in luce una dipendenza di tipo esponenziale dalla temperatura. Questa dipendenza può quindi indicare un meccanismo di rilassamento di tipo Orbach 2.14.

Il meccanismo di tipo Orbach è un processo a due fotoni le cui energie sono risonanti con una transizione ad uno stato eccitato, ad esempio vibrazionale. In quest'ultimo caso la dipendenza di T_1 dalla temperatura è dettata dalla distribuzione delle energie dei fononi, e può essere espressa come:

$$T_1 = A(e^{\Delta/kT} - 1) \quad (2.6)$$

dove Δ è l'energia dello stato eccitato e A è una costante di proporzionalità. Per verificare la corrispondenza tra i dati sperimentali e le previsioni del modello di tipo Or-

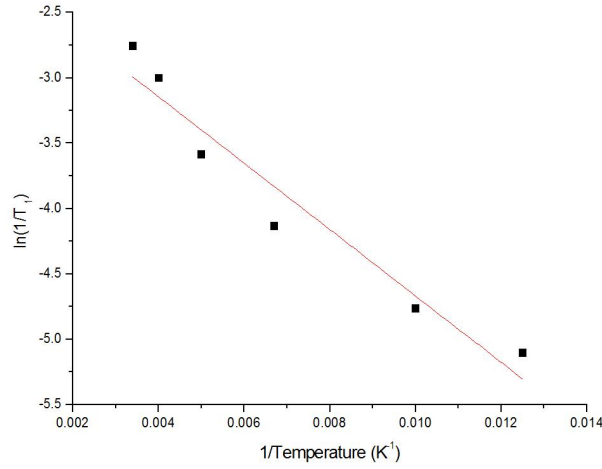


Figura 2.14: Grafico dei valori di $\ln(1/T_1)$ per $N@C_{60}$ in idrochinone, in funzione della temperatura reciproca. Il fitting lineare caratterizza un processo di tipo Orbach.

bach, è stato costruito il grafico di figura 2.14, che riporta il logaritmo di $1/T_1$ in funzione del reciproco della temperatura. Il fitting lineare dei dati in figura 2.14, previsto da un meccanismo Orbach che coinvolge stati vibrazionali, fornisce una stima del Δ , che risulta essere pari a 25 meV. Questo valore di energia è associabile ai modi vibrazionali del complesso di inclusione HQ- $N@C_{60}$. Tuttavia, la deviazione dalla linearità dei dati sperimentali in figura 2.14, potrebbe essere dovuta ad un'ulteriore fonte di rilassamento causata da diffusione spettrale ad opera dei nuclei presenti nell'intorno supramolecolare dell'endofullerene.

Usando il modello di Debye è possibile stimare il valore della temperatura di Debye, θ_D in un solido cristallino:

$$\theta_D = \frac{\hbar c_s}{k_B} \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N_{cella}}{V_{cella}}} \quad (2.7)$$

dove c_s è la velocità del suono del materiale e N_{cella} è il numero di atomi per unità di cella con volume V_{cella} . Nel caso dei derivati presi in considerazione, il valore della velocità del suono del materiale è stata approssimata essere la stessa del fullerene ($c_s = 2100$ m/s). Usando questa approssimazione è possibile stimare i valori delle temperature

di Debye, relativa alla frequenza di vibrazione a più alta energia (λ_{fonone} , tabella 2.1) [76].

	θ_D (K)	λ_{fonone} (Å)
C_{60}	185.0	7.7825
2	254.5	5.6573
3	298.5	4.8234
6	272.4	6.9824

Tabella 2.1: Valori di θ_D e λ_{fonone} per i derivati prodotti in questa tesi.

Inoltre, la stima della temperatura di Debye consente di calcolare il Δ di energia ($\Delta = k_B\theta_D$), ovvero il gap di energia per un processo di rilassamento a due fotoni, che per il caso del derivato **2** è pari a 22 meV, mentre per il derivato **3** a 26 meV. Il non perfetto accordo (≈ 3.5 meV) con i dati sperimentali ottenuti (25 meV e 30 meV rispettivamente, vedere sopra) è una ulteriore prova che il rilassamento spin-reticolo non sia solamente dovuto ad un processo Orbach, ma dipenda anche da altri fattori che contribuiscono al rilassamento.

2.5 $N@C_{60}$ in *p*-tert-butyl-calix[8]arene

Allo scopo di esaminare i possibili effetti di variazione dei parametri di ZFS e dei tempi di rilassamento di spin elettronico causati dall'inclusione dell'endofullerene in sistemi host-guest, è stato preparato il complesso di inclusione 1:1 tra $N@C_{60}$ e *p*-tert-butyl-calix[8]arene come descritto in letteratura [66]. Lo spettro CW-EPR (in polvere a temperatura ambiente) del complesso di inclusione è riportato in figura 2.15.

Anche in questo caso, lo spettro EPR è caratterizzato da due deboli segnali che fiancheggiano il tripletto di linee centrali, in modo simile a quanto osservato nel composto $N@C_{60}$ -idrochinone. Questa caratteristica è assente in $N@C_{60}$ cristallino e può essere attribuita alle piccole deformazioni della gabbia fullerenica indotta dall'interazione supramolecolare dei protoni della parte tert-butilica del calixarene con la gabbia del C_{60}

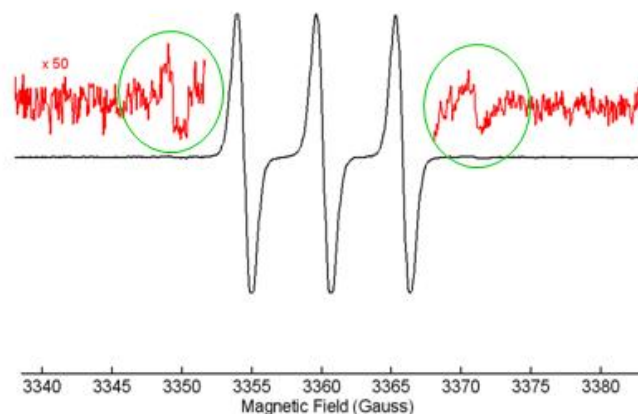


Figura 2.15: Spettro CW-EPR (polvere, temperatura ambiente) del complesso di inclusione 1:1 tra $N@C_{60}$ e p-tert-butyl-calix[8]arene.

[77]. La larghezza di riga EPR nel complesso è inoltre fortemente aumentata se paragonata con l'endofullerene cristallino. Lo spettro viene simulato, anche se non in modo ottimale, assumendo un tensore di ZFS assiale nullo e un $D = 14.9$ MHz con una intensità relativa dei segnali di quartetto rispetto alle linee centrali pari a circa $1/20$. Questi dati possono essere interpretati in termini di un rapido moto di ri-orientazione della gabbia fullerenica nel complesso di inclusione.

2.5.1 Misura del T_1 e T_2 di $N@C_{60}$ -calixarene

Per misurare i valori di T_1 e T_2 , sono state eseguite misure di EPR pulsato per il complesso **3** a temperatura ambiente. I risultati sono riportati in figura 2.16.

Il decadimento dell'eco di Hahn (misura del T_2) è ben riprodotto da un decadimento monoesponenziale. Dal fitting si ottiene $T_2 = 2.3 \pm 0.5 \mu s$. Del rilassamento longitudinale (misura del T_1), il decadimento è ben riprodotto da una funzione monoesponenziale. Dal fitting si ottiene $T_1 = 51.0 \pm 0.2 \mu s$. Questi valori, significativamente minori rispetto a quelli relativi a $N@C_{60}$ cristallino, suggeriscono come l'aumento della velocità di rilassamento sia connessa al moto rotazionale residuo del fullerene nell'host supramolecolare.

Come nel caso del derivato **2**, il fitting dei dati in figura 2.17 fornisce un valore di Δ ,

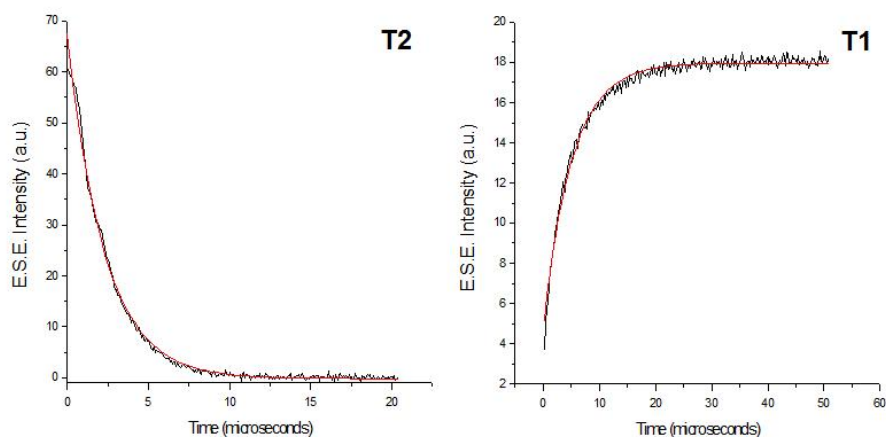


Figura 2.16: Rilassamento di spin T_1 (a destra) e tempo di coerenza T_2 (a sinistra) per il derivato **3** a temperatura ambiente.

pari a 30 meV. Questo valore di energia è associabile ai modi vibrazionali del complesso di inclusione $N@C_{60}$ -*p*-tert-butyl-calix[8]arene.

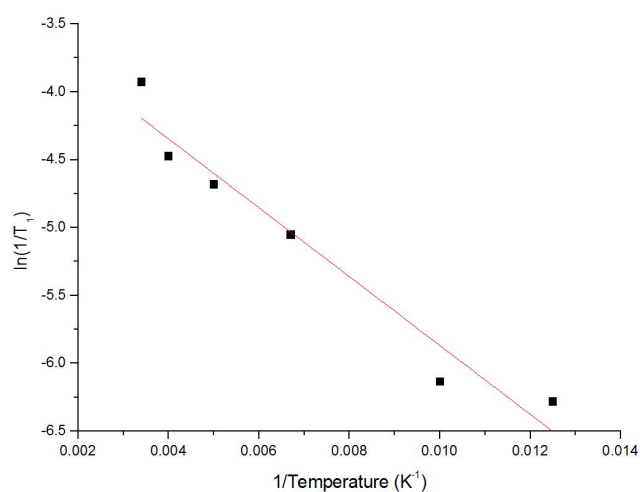


Figura 2.17: Grafico dei valori di $\ln(1/T_1)$ per $N@C_{60}$ in calixarene, in funzione della temperatura reciproca.

Un importante meccanismo di rilassamento per spin elettronici in matrice solida, è la diffusione spettrale causata dalla simultanea inversione degli spin elettronici e degli spin nucleari vicini, come riportato in letteratura nel caso del silicio drogato con atomi

di fosforo [78]. Per il silicio, il tempo di rilassamento di spin elettronico dovuto alla diffusione spettrale (T_s) di ^{29}Si è circa $600 \mu\text{s}$ [79], mentre per $N@C_{60}$ in CS_2/S_2Cl_2 il valore di T_s è stato stimato essere circa $315 \mu\text{s}$ [71]. E' importante notare come nel silicio, l'interazione iperfine dominante è l'interazione di contatto, piuttosto che l'accoppiamento dipolare tra elettrone e nucleo.

In letteratura sono stati riportati diversi modelli per la diffusione spettrale [80]. Un modello che si riferisce al contributo della diffusione spettrale a T_2 , è espresso nella equazione 2.8 [71]:

$$T_s \propto (g_n I_n)^{-11/7} C_n^{-1} \quad (2.8)$$

dove g_n e I_n sono rispettivamente il fattore g nucleare e lo spin nucleare, C_n è la densità di spin nucleare. I dati di T_s relativi ai complessi supramolecolari studiati in questa tesi, sono riportati in tabella 2.2.

	$V_{cella} (nm^3)$	$C_n (nm^{-3})$	T_s
2	3.152	22.84	143
3	3.587	31.22	105
6	3.786	7.92	413

Tabella 2.2: Valori calcolati di T_s per i derivati supramolecolari presentati in questa tesi.

Come si vede in realtà il contributo stimato al rilassamento trasversale da parte della diffusione spettrale non è sufficiente a determinare i valori di T_2 misurati, che risultano molto inferiori ai calcolati.

2.5.2 Sequenza CPMG

La misura del T_2 per il derivato **3** attraverso la sequenza di echo di Hahn produce un valore pari a circa $2.3 \mu\text{s}$. La sequenza CPMG è stata utilizzata quindi in questo composto per effettuare la misura del tempo di rilassamento trasversale T_2 in modo da diminuire

l'effetto della diffusione di spin. In figura 2.18 è mostrata la misura dell'intensità dell'eco prodotto dall'applicazione della sequenza CPMG, a temperatura ambiente. Questa sequenza ha dimostrato come il decadimento dell'eco sia di natura biesponenziale con una componente lenta (costante di decadimento $\approx 9 \mu s$, e $\approx 35 \mu s$ nel caso del derivato 2). Questo comportamento, noto come *CPMG a lunga coda* è stato già riportato in letteratura, sia in studi NMR che EPR, per silicio drogato con fosforo [81] e risultati analoghi sono stati osservati anche nel caso di $N@C_{60}$ in soluzione di CS_2/S_2Cl_2 [71].

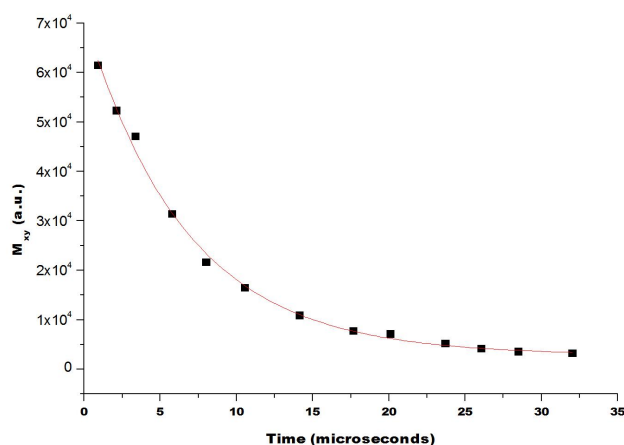


Figura 2.18: Intensità dell'eco di CPMG misurata per un campione di $N@C_{60}$ incluso in p-tert-butyl-calix[8]arene ($T_2 = 6.6 \mu s$ e $T_2 = 23 \mu s$ nel caso del derivato 2).

Questi risultati possono essere attribuiti a meccanismi intrinseci alla molecola di $N@C_{60}$ e quindi non correlati all'ambiente supramolecolare, anche se la comprensione di questo fenomeno non è del tutto ben definita.

2.6 $N@C_{60}$ in tetrafenilporfirina

La lenta evaporazione di una soluzione di toluene contenente C_{60} e tetrafenilporfirina (TPP), in rapporto 1:1, porta alla formazione di un complesso di inclusione allo stato solido, con una struttura a zig-zag in cui il C_{60} e la TPP si alternano [67]. Gli addotti fullerene-porfirine sono caratterizzati da interazioni van der Waals tra la densità elettronica della giunzione [6,6] del C_{60} e la superficie planare della porfirina. Il complesso di

inclusione 1:1 è caratterizzato da due porfirine poste ad una distanza di circa 12 Å, in grado di creare una cavità adatta all'inclusione del C_{60} , il cui diametro di van der Waals è di circa 10 Å. Questa struttura C_{60} -TPP, può essere usata per creare una disposizione ordinata di endofullerene d'azoto in matrice solida. Il complesso di inclusione con $N@C_{60}$ è stato sintetizzato come riportato in letteratura [82] e quindi studiato attraverso la spettroscopia EPR.

Anche in questo caso sono stati misurati i valori di T_1 e T_2 a temperatura ambiente che risultano rispettivamente di $46.0 \pm 0.2 \mu\text{s}$ e $4.4 \pm 0.4 \mu\text{s}$, assimilabili ai valori determinati negli altri complessi supramolecolari dell'endofullerene. Anche in questo caso quindi si può affermare che la dinamica rotazionale residua del fullerene nella matrice che lo include è il fattore determinante nei processi di rilassamento.

2.7 Manipolazione dell'informazione quantistica in $N@C_{60}$ usando la spettroscopia EPR

La risonanza magnetica impulsata fornisce una metodologia per la manipolazione di sistemi quantistici dimostrando di essere uno strumento molto potente nello sviluppo della QIP basata su $N@C_{60}$ [83]. Ciò nonostante, la costruzione di un dispositivo di calcolo quantistico basato sullo spin elettronico può essere un'operazione molto difficile, poichè inevitabilmente l'interazione del sistema quantistico di spin con l'ambiente circostante causa decoerenza e perdita di informazione. Un computer quantistico deve quindi essere ben isolato dall'ambiente allo scopo di mantenere le sue proprietà quantistiche, ma allo stesso tempo i qubit devono essere accessibili in modo tale da permettere la loro manipolazione e l'implementazione di algoritmi quantistici. La manipolazione deve essere pertanto un connubio bilanciato tra queste due condizioni, cosicchè la questione rilevante non è *come costruire* un computer quantistico, ma piuttosto *quanto efficace* sia un possibile sistema di qubit.

Il rapporto tra il tempo di coerenza T_2 e il tempo di operazione di gate (o tempo richiesto per eseguire una operazione logica) T_{gate} , è misura della qualità del sistema fisico in

studio e viene detto figura di merito Q_M (capitolo 1), grazie al quale è possibile valutare quanto efficace è un determinato sistema di qubit nella realizzazione di un computer quantistico. In tabella 2.3 vengono riassunti i parametri di rilassamento ottenuti su $N@C_{60}$ e i derivati sintetizzati nel corso degli ultimi anni e quelli proposti in questa tesi.

	T_1 (μs)	T_2 (μs)	Q_M^a
$N@C_{60}^b$	120	20	1000
$N@C_{60}^c$	120	50	2500
$N@C_{60}^d$		80	4000
$N@C_{60}^e$		240	12000
$N@C_{60}^f$		230	11500
Derivato g	43.2	12.3	615
Dimero g	50	23	1150
Derivato 2 h	16	10.5	525
Derivato 3 h	51	2.3	115
Derivato 4 h	75	6	300
Derivato 5 h	70	5.6	280
Derivato 6 h	46	4.4	300

Tabella 2.3: Tabella riassuntiva dei T_1 , T_2 e Q_M per i derivati di $N@C_{60}$. a) $T_{gate} = 20$ ns (tipico tempo di un impulso di microonde in EPR pulsato), b) stato solido a temperatura ambiente [9], c) soluzione di toluene a temperatura ambiente [9], d) soluzione di CS_2 a temperatura ambiente [30], e) soluzione di CS_2 a 170 K [30], f) soluzione di CS_2/S_2Cl_2 20 K [31], g) soluzione di toluene a temperatura ambiente [37, 40], h) stato solido a temperatura ambiente (questo lavoro).

La tabella mette in evidenza come per tutti i composti esaminati in questa tesi il fattore di merito risulta essere sufficientemente elevato per poter ipotizzare l'impiego di questi sistemi come architetture di base per la costruzione di dispositivi a base di endofullerene d'azoto. In base ai valori misurati di T_2 , si può concludere che i derivati da noi sintetizzati soddisfano i requisiti di DiVincenzo, permettendo di eseguire un numero soddisfacente di operazioni di computazione quantistica (indicate con Q_M in tabella) per unità di tempo di gate (posto uguale a 20 ns, durata tipica di un impulso di microonde in spettrometri EPR) [84].

I risultati ottenuti per questi sistemi sono promettenti in vista dell'impiego di questi

derivati nella costruzione di dispositivi in cui siano ancorati covalentemente [85] o attraverso l'uso di host supramolecolari (capitolo 3) a superfici tecnologicamente importanti come il silicio.

2.8 Conclusioni

In conclusione, sono stati preparati e caratterizzati mediante EPR alcuni derivati covalenti e non covalenti di $N@C_{60}$. Nel caso dei derivati covalenti fulleropirrolidinici, l'aumento della velocità di rilassamento rispetto al $N@C_{60}$ sembra essere causato dalle fluttuazioni dei termini di ZFS dovute alla funzionalizzazione permanente della gabbia di C_{60} . A differenza di quanto riportato in letteratura per analoghi derivati in soluzione, allo stato solido la presenza dell'anisotropia di ZFS sembra non dare un decadimento biesponenziale sia per T_1 che per T_2 . Nel caso dei derivati supramolecolari, l'andamento di T_1 in funzione della temperatura sembra confermare la presenza prevalente di un processo di rilassamento di tipo Orbach, che è dipendente dal tipo di intorno della gabbia fullerenica. Nonostante ciò, i derivati prodotti in questa tesi sembrano essere dotati di tempi di coerenza T_2 sufficientemente lunghi da permettere di conservare l'informazione legata alla creazione di stati quantistici misti nei quantum bits rappresentati dagli spin elettronici e l'esecuzione di un elevato numero di operazioni logiche su di essi.

IMMOBILIZZAZIONE DI C_{60} SU SILICIO ATTRAVERSO UNO STRATO DI CALIX[8]ARENE

3.1 Complessi di inclusione del C_{60} e formazione di strati fullerenici su superfici

Uno dei primi esempi di immobilizzazione del C_{60} su superficie è stato riportato da Mirkin e collaboratori nel 1994 [86]. Si tratta di una fulleropirrolidina funzionalizzata con una catena alcantiolica che produce uno strato auto organizzato (SAM) su un substrato di Au(111)/mica (figura 3.1).

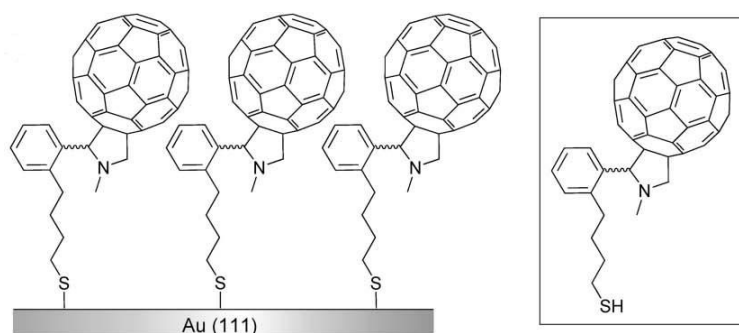


Figura 3.1: Rappresentazione di un SAM di un derivato alcantiolico del C_{60} su Au(111) [86].

Nel corso degli anni seguenti sono stati immobilizzati diversi altri derivati del fullerene su un'ampia varietà di superfici con l'obiettivo di preparare strati fullerenici per

applicazioni nel campo dell'optoelettronica, della nanoelettronica e del fotovoltaico [50]. Il *grafting* covalente ad una superficie qualora fosse operato utilizzando $N@C_{60}$ funzionalizzato, probabilmente provocherebbe una diminuzione del tempo di coerenza. Per tale motivo è preferibile impiegare un approccio alternativo per immobilizzare il fullerene su superfici che sfrutti le interazioni non covalenti dello stesso con host molecolari [87] quali ciclodestrine, ciclotriveratrileni o calixareni pre-adsorbiti sulla superficie [50].

Clatrati del fullerene

Dal punto di vista storico, il primo esempio di fenomeno supramolecolare coinvolgente C_{60} allo stato solido è stato riportato dal gruppo di Ermer nel 1991 [65]. Egli dimostrò come una miscela di idrochinone (HQ) e C_{60} in toluene porti alla formazione di un complesso di inclusione cristallino in seguito ad evaporazione del solvente. Lo studio della struttura ai raggi X ha evidenziato un complesso $C_{60}(HQ)_3$, in cui l'host chinonico genera un network tridimensionale di legami ad idrogeno in grado di formare una gabbia le cui dimensioni sono tali da accomodare il C_{60} . Successivamente sono stati riportati due clatrati in cui il C_{60} è incluso in sistemi host costituiti da bis(etilenditio)tetratiafulvalene o ferrocene [87]. E' importante sottolineare come in tutti i sistemi menzionati le interazioni host-guest che determinano la formazione del clatrato, siano a carattere di debole trasferimento di carica tra il sistema elettron-povero del C_{60} e gli host elettron-ricchi.

Inclusione del fullerene in ciclodestrine e ciclotriveratrilene

E' stata riportata nel 1992 da Andersson e collaboratori la possibilità di preparare un complesso di inclusione del C_{60} con la γ -ciclodestrina (γ -CD) solubile in acqua [88]. A differenza delle altre ciclodestrine, la γ -CD è caratterizzata da una cavità il cui diametro (circa 8 Å) è tale da permettere la formazione di un complesso a stechiometria 2:1 con il fullerene (CD: C_{60} , figura 3.2).

Gli autori indicano nelle interazioni $n - \pi$ donatore-accettore, che si vengono a creare tra gli orbitali degli atomi di ossigeno presenti nella γ -CD e il sistema π del fullerene, il principale contributo alla stabilità del complesso. Un altro composto macrociclico studia-

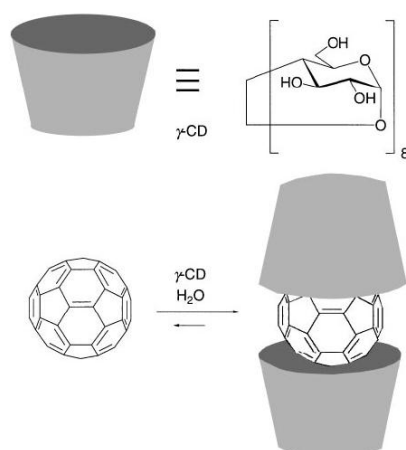


Figura 3.2: Rappresentazione schematica del complesso di inclusione tra C_{60} e γ -ciclodestrina.

to per la sua capacità di portare alla formazione di un complesso di inclusione con il C_{60} è il ciclotriveratrilene (CTV) [89].

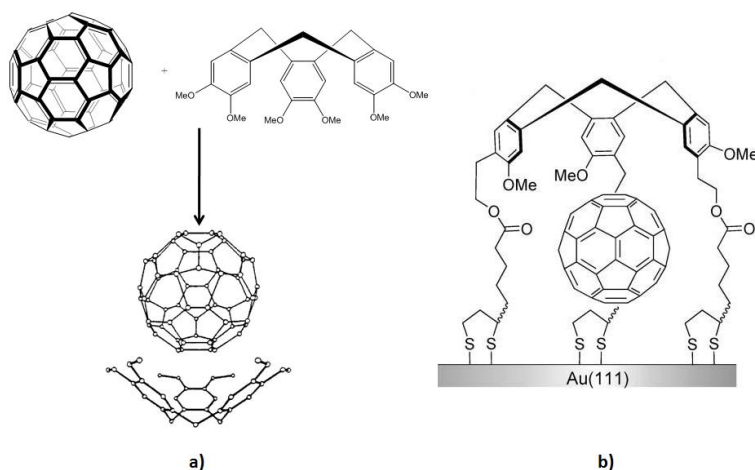


Figura 3.3: Rappresentazione schematica del complesso di inclusione tra C_{60} e ciclotriveratrilene (CTV) (a) e dell'immobilizzazione del C_{60} ad opera del derivato di ciclotriveratrilene pre-adsorbito su una superficie di oro.

Esso è stato preparato per lenta evaporazione di una soluzione di CTV e C_{60} in toluene/diclorometano sotto forma di un complesso d'inclusione 1:1 (figura 3.3a). Il gruppo di Echegoyen [90] ha riportato un'interessante evoluzione del sistema CTV/ C_{60} , illustrata in figura 3.3b.

3.1.1 Fullerene e calixarene

I calixareni sono macrocicli costituiti da unità fenoliche connesse tra loro tramite ponti metilenici. Essi formano cavità idrofobiche capaci di generare complessi supramolecolari con una varietà di molecole [91]. Questi macrocicli vengono identificati in base alla loro dimensione, ovvero dal numero di anelli aromatici presenti nella struttura. Il termine calix[n]arene contiene un numero tra parentesi che indica quante unità fenoliche sono presenti nel macrociclo (figura 3.4). Se ad esempio n è pari a 8 ed R è un gruppo tert-butilico, avremo il p-tert-butil-calix[8]arene.

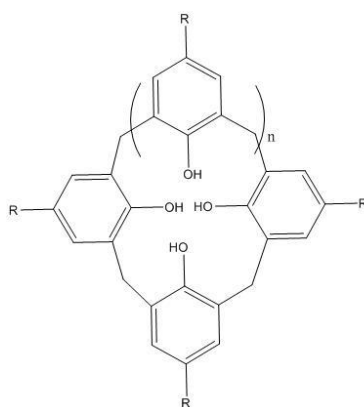


Figura 3.4: Rappresentazione schematica di calix[n]arene.

Caratteristica tipica dei calixareni è la presenza di una cavità, le cui dimensioni variano dai 3.0 Å del calix[4]arene agli 11.7 Å del calix[8]arene. La sintesi dei calixareni consiste nella condensazione di un fenolo funzionalizzato con formaldeide sotto catalisi basica o acida [91]. I calixareni costituiscono una classe di molecole ampiamente studiate per la loro proprietà di host molecolari con importanti prospettive nel campo della scienza dei materiali [92, 93] e della biologia [94].

Inclusione del fullerene in derivati calixarenici

Il primo impiego del calixarene con il fullerene è avvenuto ad opera dei gruppi di Atwood [66] e di Shinkai [95] nel 1994, che in maniera indipendente, scoprirono come una soluzione di C_{60} e p-tert-butil-calix[8]arene in toluene portasse alla formazione di un

precipitato giallo-marrone identificato successivamente come complesso 1:1 (Figura 3.5). Tale complesso, dovuto alla perfetta complementarità tra la cavità del calix[8]arene e il C_{60} , risulta stabile esclusivamente allo stato solido. Questa interessante osservazione ha permesso ad Atwood e collaboratori [66] di sviluppare un metodo per la purificazione del C_{60} dal C_{70} attraverso la formazione selettiva del complesso di inclusione del C_{60} con il calix[8]arene. Una volta rimosso dalla miscela con il C_{70} per filtrazione, il C_{60} può essere ripristinato in forma pura per riscaldamento del complesso di inclusione in toluene o cloroformio.

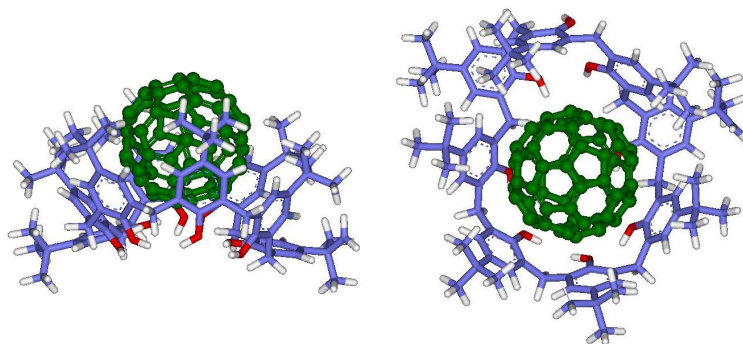


Figura 3.5: Rappresentazione del complesso di inclusione C_{60} /p-tert-butyl-calix[8]arene.

Il gruppo di Verhoeven [96] ha riportato lo spettro ^{13}C -NMR allo stato solido del complesso C_{60} /calix[8]arene in cui si osserva come la risonanza del fullerene, in seguito all'interazione con la struttura calixarenica degli atomi di carbonio sp^2 , subisca uno shift di 1.4 ppm rispetto al C_{60} libero. Questo fenomeno è accompagnato inoltre da un'assottigliamento dei segnali del calixarene e da una diminuzione del numero di risonanze relative ai gruppi aromatici del macrociclo, rispetto allo stesso in assenza di C_{60} . Queste osservazioni confermano la formazione del complesso C_{60} /calix[8]arene e suggeriscono come il C_{60} induca una preferenza conformazionale nella struttura del calixarene. I complessi di inclusione C_{60} /calix[8]arene sono stati utilizzati per preparare strati fullerenici con la tecnica di Langmuir-Blodgett [97].

Self-Assembled Monolayers

Il primo esempio di immobilizzazione non-covalente del C_{60} su superficie è stato invece riportato da Shinkai e collaboratori nel 2000 [98]. Gli autori hanno depositato uno strato fullerenico sottoforma di complesso di inclusione 2:1 con un derivato esacationico del calix[3]arene attraverso la tecnica *layer-by-layer* (figura 3.6). Lo strato omogeneo di fullerene è stato caratterizzato mediante microscopia a forza atomica (AFM) e a scansione elettronica (SEM) ed impiegato come matrice attiva in dispositivi fotoelettrochimici.

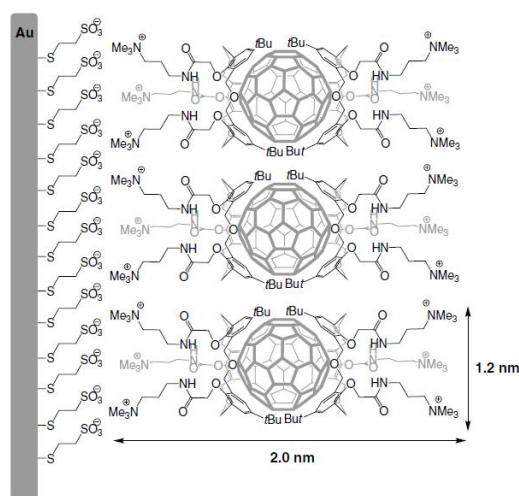


Figura 3.6: Film sottile del complesso di inclusione 2:1 tra l'esacatione dell'omo-calix[3]arene e il fullerene C_{60} .

Recentemente è stato dimostrato come sia possibile realizzare strati altamente ordinati di C_{60} su superficie di Au(111), attraverso l'uso di un calix[8]arene funzionalizzato con gruppi carbossilici [99]. Il complesso di inclusione è stato dapprima preparato in soluzione e successivamente depositato su oro. La superficie funzionalizzata è stata caratterizzata attraverso la microscopia elettronica STM elettrochimica (figura 3.7) che ha evidenziato una distanza interfullerenica pari a 1.4 nm

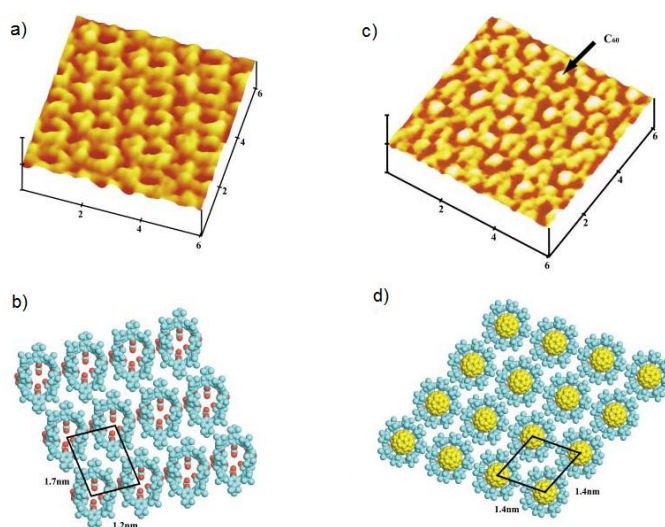


Figura 3.7: Immagine STM per dello strato di calix[8]arene-COOH su oro (a) e modello strutturale dello stesso (b). Immagine STM per lo strato del complesso di inclusione con il C_{60} (c) e modello strutturale dello stesso (d) [99].

L'unico esempio presente in letteratura di immobilizzazione supramolecolare tra un derivato del calixarene pre-adsorbito su Au(111) e il fullerene C_{60} è stato riportato da Echegoyen nel 2005 [100] (figura 3.8).

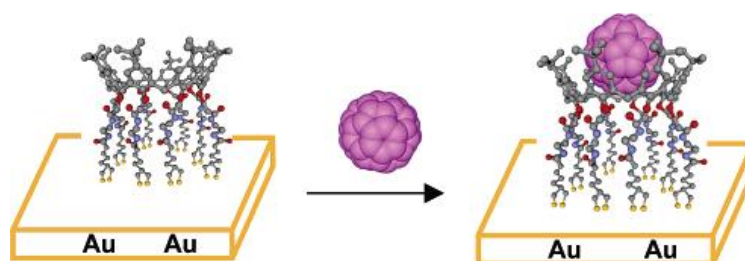


Figura 3.8: Immobilizzazione del C_{60} su una superficie di oro attraverso l'uso di un derivato del calix[8]arene [100].

In questo lavoro viene riportata la sintesi di diversi calix[n]areni ($n=4, 6, 8$) opportunamente funzionalizzati con gruppi tiolici, l'adsorbimento di questi derivati su superfici di Au(111), l'inclusione con il fullerene ed infine studi di voltammetria ciclica. I risultati ottenuti hanno confermato ulteriormente come tra i calixareni studiati, solo il calix[8]arene sia in grado di complessare il C_{60} formando uno strato organizzato.

3.2 Cenni di chimica delle superfici di Silicio

I semiconduttori silicio e germanio, che sono alla base di molte tecnologie attuali, sono stati considerati come substrati nell'ambito dei computer quantistici [101]. Generalmente, la modificazione delle proprietà elettroniche del silicio viene fatta attraverso il drogaggio, ovvero mediante l'aggiunta al semiconduttore di piccole percentuali di atomi di fosforo o arsenico (per un drogaggio di tipo n) o mediante atomi di boro (per un drogaggio di tipo p)¹. Una strategia alternativa per modificare le proprietà di superficie di un semiconduttore è offerta dalla funzionalizzazione chimica con molecole opportunamente funzionalizzate [102]. Il silicio cristallino è commercialmente disponibile sottoforma di wafer le cui orientazioni maggiormente utilizzate sono Si(100) e Si(111). Esse sono caratterizzate dalla presenza di uno strato di ossido nativo, SiO_2 , che può essere rimosso attraverso un trattamento di *etching* chimico con soluzioni diluite di HF acquoso o NH_4F (figura 3.9) [103].

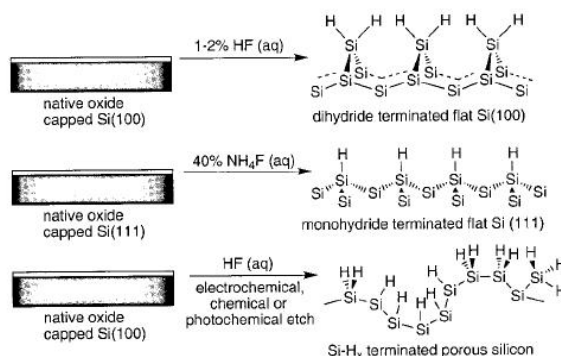


Figura 3.9: Rappresentazione schematica del processo di *etching* chimico di una superficie di silicio.

L'operazione di *etching* comporta la formazione in superficie di terminazioni idruriche Si-H i cui modi vibrazionali risultano diagnostici per la caratterizzazione mediante spettroscopia FT-IR. A seconda del tipo di trattamento è possibile ottenere superfici di silicio

¹Drogaggio di tipo n: l'atomo drogante ha un elettrone in più di quelli che servono per soddisfare i legami del reticolo cristallino e tale elettrone acquista libertà di movimento all'interno del semiconduttore. Drogaggio di tipo p: l'atomo drogante ha un elettrone in meno di quelli che servono per soddisfare i legami del reticolo cristallino e tale mancanza o vacanza di elettrone, indicata con il nome di lacuna, si comporta come una particella carica positivamente e si può spostare all'interno del semiconduttore.

atomicamente flat o superfici altamente porose, caratterizzate da una elevata area superficiale. Trattando ad esempio wafers di Si (100) con soluzioni di acido fluoridrico, spesso in combinazione con etanolo, è possibile ottenere superfici porose caratterizzate da gruppi SiH_3 , SiH_2 , SiH e da una orientazione locale dovuta alla morfologia molto rugosa. Lo spettro FT-IR presenta uno stretching broad per la banda relativa a Si-H, che risulta essere costituita dalle tre componenti sopra menzionate. Il trattamento di Si(100) con soluzioni acquose diluite (1-2%) di HF conduce alla formazione di gruppi idrurici SiH_2 e ad una superficie a morfologia *flat* anche se, tuttavia, viene osservata una certa rugosità su scala nanometrica [104]. Per ottenere superfici atomicamente *flat* caratterizzate da monoidruri (Si-H), vengono di solito impiegati wafer di Si(111) ed eseguito un etching con soluzione di NH_4F [105]. Per queste superfici risulta diagnostico lo stretching Si-H a circa 2084 cm^{-1} .

3.2.1 Funzionalizzazione delle superfici di silicio mediante idrosililazione termica

In questo lavoro di tesi è stata impiegata la reazione di idrosililazione termica per funzionalizzare le superfici di silicio, per cui di seguito ne vengono illustrati alcuni tratti salienti. A temperature maggiori di 150°C il legame Si-H di una superficie silicea, opportunamente trattata con HF o NH_4F , viene scisso in maniera omolitica portando alla formazione di un radicale Si^\bullet capace di reagire con alcheni e alchini formando legami Si-C (figura 3.10). È possibile usare gli alcheni o gli alchini in forma pura oppure sciolti in solventi altobollenti, quali il mesitilene, il toluene o lo xylene.

Numerosi studi hanno confermato come l'idrosililazione termica porti ad ottimi risultati anche a partire da soluzioni diluite (circa 3%) della molecola insatura da legare alla superficie [103]. L'idrosililazione termica di superfici di silicio flat e poroso con alcheni e alchini alifatici permette di ottenere strati molecolari organizzati il cui impaccamento non risulta molto accentuato. Studi teorico-sperimentali hanno permesso di stabilire che circa il 50÷55% dei gruppi Si-H su superficie silicee flat vengono idrosililati [103]. Per superfici di silicio poroso la percentuale è più bassa ed è pari al 30%÷50% circa. A titolo

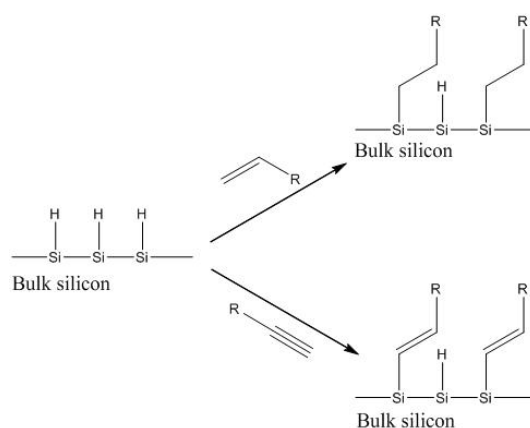


Figura 3.10: Schema della reazione di idrosililazione che una superficie di derivati organici insaturi, portando alla formazione di legami Si-C.

di esempio in figura 3.11 vengono riportati alcuni esempi di molecole ancorate su silicio mediante idrosililazione termica.

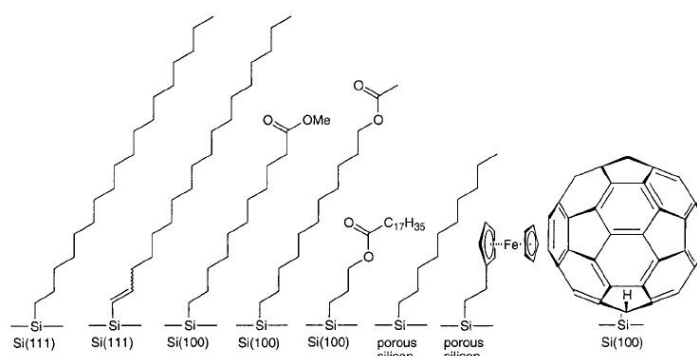


Figura 3.11: Strutture molecolari legate mediante idrosililazione termica al silicio [103].

3.2.2 C_{60} su silicio

Il primo lavoro è stato riportato dal gruppo di Miller il quale per idrosililazione termica ha legato il fullerene a superfici di silicio poroso [106] e Si(100) flat [107], senza utilizzare alcun gruppo funzionale come spaziatore (figura 3.12).

Più recentemente Maggini e collaboratori [108] hanno riportato l'immobilizzazione di

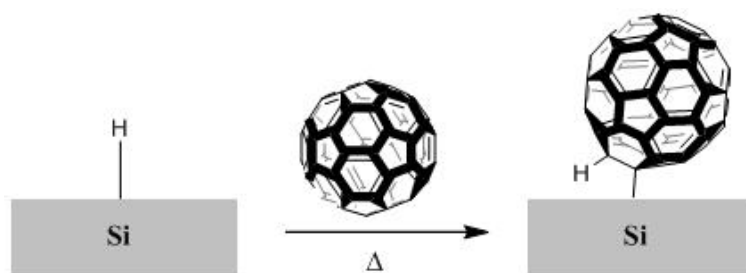


Figura 3.12: Schema di formazione del legame Si-C tra la superficie Si-H e il C_{60} .

una fulleropirrolidina (figura 3.13) su superficie di silicio, al fine di studiarne le proprietà di bagnabilità attraverso misure di angolo di contatto, Θ ².

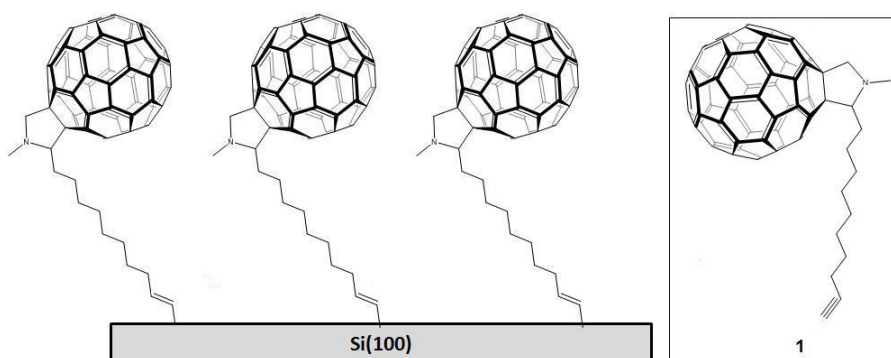


Figura 3.13: Funzionalizzazione covalente di Si(100) poroso con la fulleropirrolidina **1**.

Una superficie di silicio *flat* contenente uno strato di fulleropirrolidina **1** mostra un angolo $\Theta = 80^\circ$ mentre una superficie di silicio poroso con la medesima molecola ne possiede uno pari a $\Theta = 100 \div 105^\circ$, in apparente contraddizione con la teoria di Wenzel [111]³. L'aumento dell'idrofobicità della superficie è stata spiegata in termini di estensione della teoria di Wenzel, per la quale l'angolo critico (che discrimina tra il carattere idrofobico e idrofilico di un materiale) è minore di 90° nel caso di superfici molto disordinate quali quelle di silicio poroso.

²La bagnabilità è una proprietà delle superfici molto importante e trova applicazioni in ambito industriale, nella realizzazione di superfici auto-pulenti [109], in microfluidica [110] ed infine nel settore biologico.

³Secondo il modello di Wenzel, la rugosità del materiale è caratterizzata dall'angolo di contatto di equilibrio Θ_f . Se una superficie flat mostra un $\Theta_f < 90^\circ$, la rugosità della superficie rinforza il suo carattere idrofilico; viceversa se il materiale ha $\Theta_f > 90^\circ$, la superficie aumenta la sua idrofobicità. In altre parole esiste un angolo critico Θ_c che separa i due regimi.

Il gruppo di Prato [85], infine, ha dimostrato come sia possibile ancorare covalentemente derivati del fullerene su superfici di silicio *flat* seguendo tre diversi protocolli (figura 3.14).

In tutte e tre le strategie illustrate, il fullerene viene immobilizzato su uno strato organico pre-adsorbito (legato alla superficie mediante una procedura di idrosililazione fotochimica) che possiede funzionalità tali da permettere il successivo legame covalente con il C_{60} .

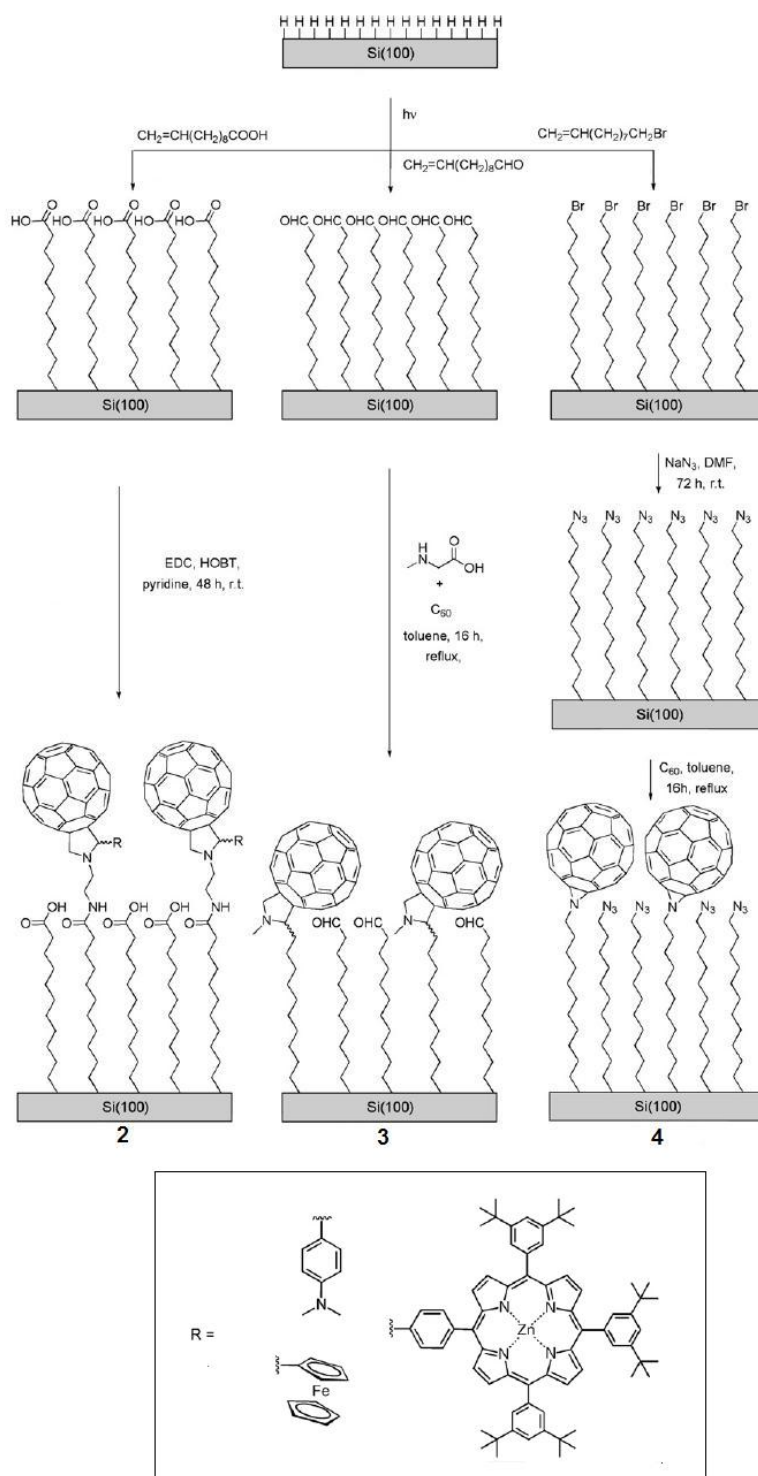


Figura 3.14: Strategie utilizzate per modificare covalentemente superfici di Si(100) flat. ($h\nu$: luce UV; TFA: acido trifluoroacetico; DMF, N,N-dimetilformammide; HOBT: 1-idrossibenzotriazolo; EDC: 1-etil-3-(3-dimetilamminopropil)carbodimide).

Una fase importante di questo lavoro di tesi ha riguardato lo studio per immobilizzare il fullerene C_{60} su di una superficie di silicio cristallino flat attraverso interazioni deboli con un derivato del calix[8]arene preventivamente legato in maniera covalente alla superficie stessa. L'obiettivo a lunga scadenza di questo studio è l'immobilizzazione dell'endofullerene $N@C_{60}$ nelle medesime condizioni, una volta che esso venga ottenuto in forma pura o perlomeno sotto forma di miscela con il C_{60} più ricca in $N@C_{60}$ rispetto a quanto sia attualmente disponibile. Inizialmente è stato sintetizzato il derivato del p-tert-butil-calix[8]arene **2** (figura 3.25) caratterizzato da otto doppi legami terminali per consentire l'attacco del macrociclo alla superficie di silicio idruro attraverso la reazione di idrosililazione termica con i gruppi Si-H presenti in superficie (figura 3.15).

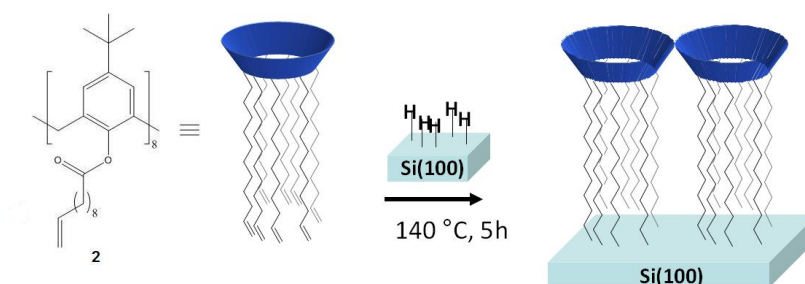


Figura 3.15: Immobilizzazione del derivato calixarenico **1** su superficie di Si(100).

Il derivato del p-tert-butil-calix[8]arene **2** è stato preparato, con una resa dell'80%, per reazione del calixarene **1** con 10-undecenoil cloruro in presenza di trietilammina (figura 3.25). A sua volta il calixarene **1** si prepara per condensazione del p-tert-butil-fenolo e paraformaldeide (resa 92%) in ambiente basico come riportato da Gutsche e collaboratori [91] (figura 3.16).

Sintesi del calixarene **2**

In un pallone a un collo da 25 mL provvisto di ancoretta magnetica e raffreddato a 0°C, si pongono 2 g (1.55 mmoli) di p-tert-butil-calix[8]arene **1**, 1.85 mL (13.211 mmol) di trietilammina (TEA) in 5 mL di CH_2Cl_2 . Sotto corrente d'azoto si fa gocciolare una so-

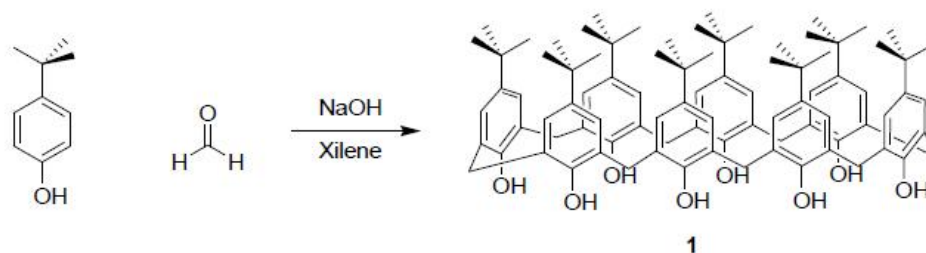


Figura 3.16: Schema della sintesi del p-tert-butil-calix[8]arene **1**.

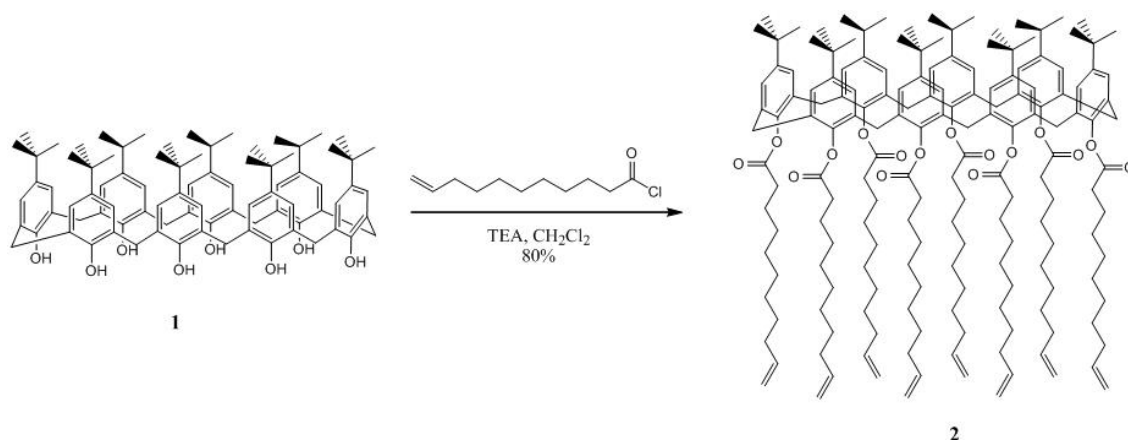


Figura 3.17: Schema della sintesi del calixarene **2**.

luzione contenente 2.65 mL di 10-undecenoil cloruro (12.01 mmol) in 5 mL di CH_2Cl_2 . Si riporta lentamente la soluzione a temperatura ambiente e si segue la reazione via TLC su gel di silice (eluente: etere di petrolio/etil acetato 7:3, R_f (**2**) = 0.54). Dopo 3 giorni si lava la soluzione con sodio bicarbonato (3x15 ml) e acqua (3x15 ml). Si anidrifca su sodio solfato, si filtra e si concentra a pressione ridotta. Il prodotto è stato purificato su colonna cromatografica di gel di silice impiegando come eluente una miscela di etere di petrolio/etil acetato 7:3. Si ottengono 3.37 g (81 %) di derivato **2**, sottoforma di olio giallo pallido.

1H -NMR (250 MHz, $CS_2/CDCl_3$): δ (ppm) = 1.05 (s, 9 H), 1.26 (s, 10 H), 1.61 (m, 2 H), 1.99 (m, 2 H), 2.33 (m, 2H), 3.58 (s, 2 H), 4.92 (m, 2 H), 5.76 (m, 1 H), 6.88 (ar, 2 H).

^{13}C -NMR (62.5 MHz, $\text{CS}_2/\text{CDCl}_3$): δ (ppm) = 171.6, 148.1, 145.2, 139.1, 138.9, 131.3, 125.8, 114.2, 114.1, 42.7, 33.7, 33.6, 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 29.1, 28.9, 28.8, 28.8, 24.8, 23.8.

FT-IR (KBr): ν 1755 cm^{-1} (stretching C=O).

MS-MALDI: m/z 2649.9 [$M^+ + \text{Na}$], 2666.9 [$M^+ + \text{K}$].

In figura 3.18 è illustrato lo spettro ^1H -NMR del calixarene **2** in cui sono state associate le risonanze ai rispettivi protoni. Un calix[8]arene totalmente sostituito può adottare fino a 16 conformazioni [91, 100]. Nello spettro NMR riportato in figura 3.18 è possibile notare un allargamento dei segnali NMR relativi ai protoni del nucleo calixarenico e a quelli della catena alifatica vicini al nucleo stesso. Ciò è indicativo della presenza delle diverse conformazioni assunte dalla struttura calixarenica. Nonostante un'analisi NMR a diverse temperature, non è stato possibile risolvere le diverse conformazioni adottate dal calixarene **2** in soluzione.

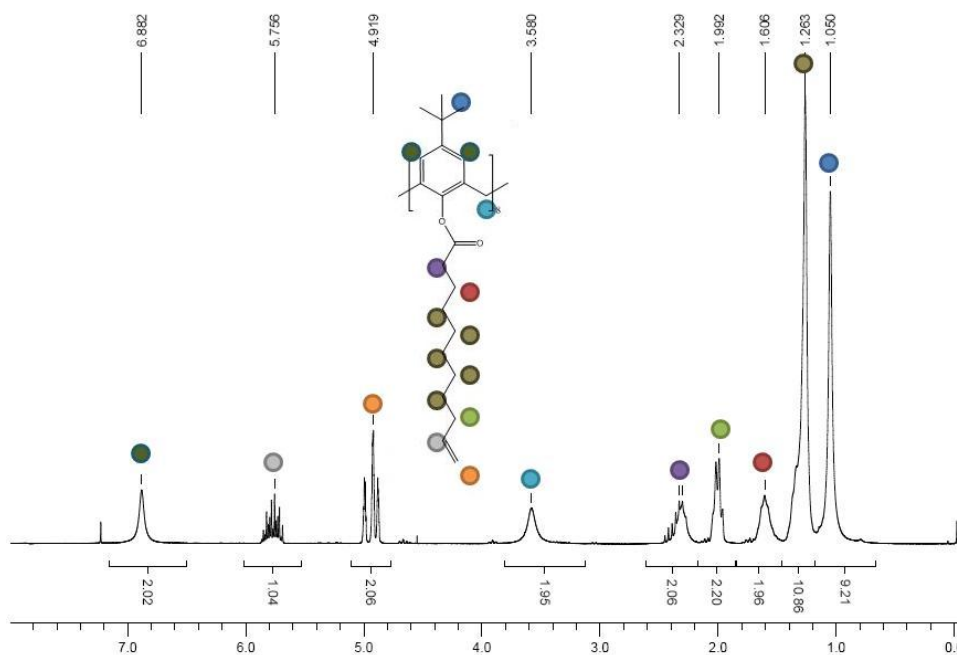


Figura 3.18: Spettro ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3) del derivato calixarenico **2**.

Per legare in maniera covalente il derivato **2**, la superficie di silicio flat recante le ter-

minazioni Si-H è stata preparata seguendo la procedura riportata in letteratura [108]. Un wafer di Si(100) commerciale è stato tagliato in pezzi dalle dimensioni 1cm x 1cm che sono stati lavati con l'ausilio di un bagno ad ultrasuoni per pochi secondi, in acetone, toluene, etanolo e nuovamente in acetone; quindi trattati con una soluzione 3:1 (v/v) di $H_2SO_4/30\% H_2O_2$ a temperatura ambiente per 30 minuti ed infine lavati con acqua Milli-Q. L'operazione di *etching* è stata eseguita immergendo per due minuti in una soluzione acquosa al 2% w/w di HF i wafer di silicio preparati in precedenza. Successivamente, essi sono stati lavati con acqua Milli-Q precedentemente degasata ed infine seccati e conservati sotto azoto. La reazione di idrosililazione termica è stata eseguita ponendo 2 mL di derivato calixarenico **2** a contatto con la superficie attivata del wafer di silicio in un pallone a fondo piatto da 25 mL che è stato successivamente portato a 140°C in ambiente di argon. Dopo 5 ore, il wafer è stato lavato con etanolo, diclorometano e infine seccato sotto flusso di azoto.

Analisi XPS

Attraverso la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS), è stato possibile caratterizzare la superficie di silicio sia in seguito all'operazione di *etching* sia dopo il *grafting* del derivato **2**. In figura 3.19 viene mostrato, a titolo di esempio, lo spettro XPS di un wafer di silicio subito dopo l'operazione di *etching*.

La *survey scan* (Figura 3.19a) mostra due linee intense a 99 e 160 eV che corrispondono rispettivamente al Si2p e al Si2s. È importante notare come in superficie siano presenti delle piccole contaminazioni rappresentate dalle linee a 285 e 534 eV relative, rispettivamente, al carbonio e all'ossigeno. Questi segnali sono dovuti a contaminazioni, probabilmente accidentali, con specie chimiche che non possono essere completamente eliminate durante la fase di *etching*, come menzionato peraltro in letteratura [112, 113]. Informazioni utili sulla natura della superficie sono state ottenute registrando spettri ad alta risoluzione delle bande fotoemissive (figura 3.19b).

Lo spettro della linea Si2p costituito da due componenti a 99.2 e 99.8 eV, è tipica del

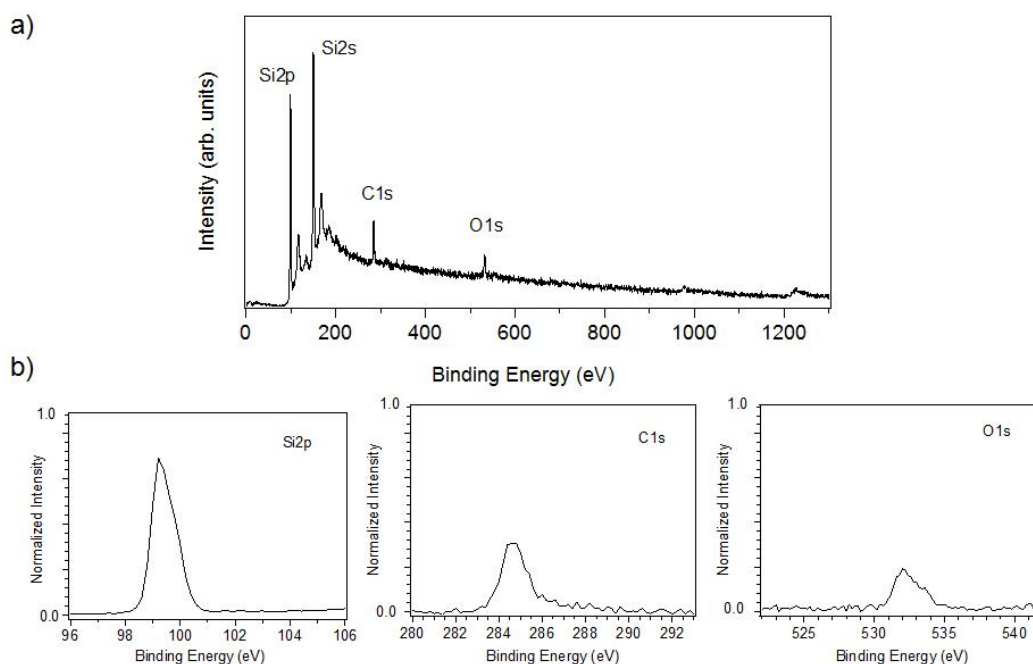


Figura 3.19: Spettro XPS per un wafer di silicio subito dopo l'operazione di *etching*. a) Survey scan b) Multiplex scan per le linee Si2p, C1s e O1s.

silicio elementare. E' interessante porre attenzione su come in superficie non ci sia presenza di ossido di silicio (linea attesa a 103 eV), ciò dimostra come il processo di *etching* non abbia portato alla formazione di specie SiO_x . Le linee C1s e O1s, se paragonate alla linea di Si2p, mostrano un'intensità molto limitata. La linea del C1s a 284.6 eV è comunque in ottimo accordo con i valori comunemente riportati in letteratura per questo tipo di superfici (284.6-285.0 eV) [114]. L'integrale relativo ai due picchi ha permesso di rivelare come la superficie di silicio sia composta per l'83% di silicio per il 12% di carbonio e per il 5% di ossigeno, in accordo con quanto descritto in letteratura [115]. In figura 3.20 viene mostrata la *survey scan* e la relativa *multiplex scan* per il wafer di silicio dopo la reazione di idrosililazione termica con il derivato del p-tert-butyl-calix[8]arene **2** (2-Si(100)).

La *survey scan* della superficie 2-Si(100), mostra due linee a 99 e 169 eV corrispondenti alla fotoemissione di Si2p e Si2s, una linea a 285 eV attribuita al C1s ed infine un'ultima a 532 eV tipica di O1s. La superficie trattata con calixarene mostra quindi un

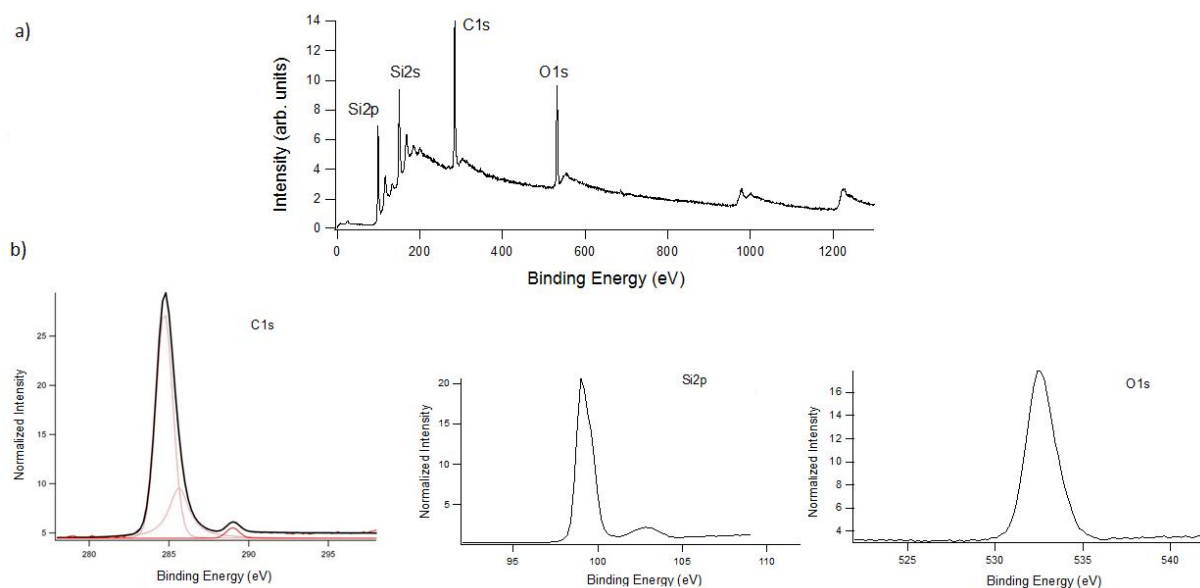


Figura 3.20: Spettro XPS per la superficie di silicio dopo grafting con calix[8]arene. a) Survey scan b) multiplex scan per le linee di Si2p, C1s e O1s.

evidente aumento dei segnali C1s e O1s rispetto alla figura 3.19. Questa intensificazione è indice della presenza della macromolecola sulla superficie di silicio. Gli spettri ad alta risoluzione delle linee Si2p, C1s e O1s sono riportati in figura 3.20b.

La linea Si2p è costituita di due componenti: una banda a 99.6 eV associata al silicio elementare, e un'altra, *broad*, a 103 eV dovuta alla presenza di specie SiO_x . La presenza in superficie di ossido è indice di come il layer calixarenico non sia densamente impaccato. Ciò è probabilmente dovuto all'impedimento sterico del calixarene stesso che lascia libere zone della superficie le quali possono venire successivamente ossidate (figura 3.21) [115, 116].

L'integrazione delle due componenti di silicio rivela come solamente il 10% del totale rappresenti la parte ossidata (SiO_x). Questa analisi quantitativa mostra come, nonostante la superficie non sia totalmente passivata, venga a formarsi una quantità esigua di ossido durante la reazione di idrossilazione in accordo con sistemi analoghi riportati in letteratura [115].

La linea ad alta risoluzione relativa al C1s (figura 3.20b), mostra una struttura la cui

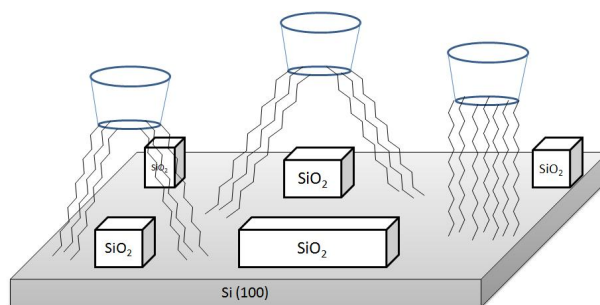


Figura 3.21: Disposizione del calixarene **2** puro su Si.

deconvoluzione dimostra la presenza di tre componenti: i) un picco principale a 285.0 eV corrispondente allo scheletro alifatico ed aromatico della macromolecola [117]; ii) una componente a 286.0 eV attribuita ai carboni legati con ossigeni e a specie Si-O-C (la formazione di gruppi Si-O-C è ben documentata in letteratura [118]) [119]; iii) un'ultima componente a 289.4 eV, assegnata agli atomi di carbonio C^{2+} legati con due ossigeni. Quest'ultima in particolare, rappresenta una forte indicazione circa l'avvenuto *grafting* del calixarene su superficie di silicio. Infatti, mentre le prime due componenti di C1s (285.0 e 286.0 eV) sono parzialmente o totalmente sovrapposte le une alle altre, la linea a 289.4 eV, relativa ai gruppi esterei del calixarene, non è soggetta a sovrapposizione. Tale linea XPS permette di concludere come il calixarene sia effettivamente ancorato alla superficie di silicio. Il rapporto delle aree tra C^{2+} e le altre due componenti carboniose (285.0 eV e 286.0 eV), risulta essere pari a 4.1% in accordo con il valore teorico atteso. La lieve differenza tra il valore sperimentale e quello teorico (circa 0.3%) potrebbe essere attribuita alla presenza di contaminanti accidentali e a specie ossidate. Per concludere, la superficie **2**-Si(100) è composta dal 50.3% di carbonio, dal 16.4% di ossigeno e dal 33.3% di silicio.

Per confermare che la componente di Si2p a 103.5 eV sia effettivamente dovuta all'ossido SiO_x , sono stati preparati layer diluiti in cui il silicio è stato fatto reagire con una quantità equimolare di calixarene e 1-ottene (figura 3.22). La reazione di idrosililazione termica è stata eseguita ponendo 1 mL di una soluzione equimolare di calixarene **2** e 1-ottene a contatto con la superficie attivata del wafer di silicio in un pallone a fondo piatto

da 25 mL che è stato successivamente portato a 140°C in ambiente di argon. Dopo 5 ore, il wafer è stato lavato con etanolo, diclorometano e infine seccato sotto flusso di azoto.

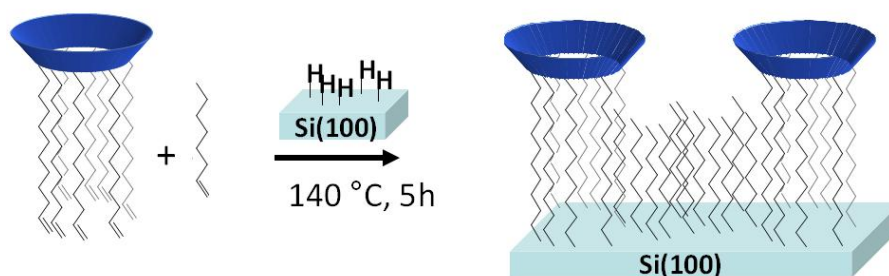


Figura 3.22: Immobilizzazione del derivato calixarenico **1** in soluzione equimolare con 1-ottene su superficie di Si(100).

In figura 3.23 viene mostrata la *multiplex scan* relativa alla linea Si2p del monolayer **2**-Si(100) (figura 3.23a) e dello stesso mediato con 1-ottene, 1-ottene/**2**-Si(100) (figura 3.23b). Il confronto tra le due linee di silicio evidenzia come, nel caso di 1-ottene/**2**-Si(100) (figure 3.23b), l'intensità della componente relativa all'ossido (103 eV) diminuisca. Questo è indice della saturazione dei residui Si-H che non hanno reagito con il calixarene da parte delle catene ottliche. Infatti, un'analisi quantitativa della linea Si2p (figura 3.23b) ha rivelato la presenza di ossido solamente pari al 2% della superficie, a differenza del layer **2**-Si(100) per il quale la quantità di SiO_x raggiungeva il 10% (figura 3.23a).

L'effetto dell'ottene può essere monitorato in termini di rapporto dell'intensità tra la componente C^{2+} associata al macrociclo rispetto all'intensità totale della linea C1s: esso tende a diminuire ($C^{2+}/C1s = 2\%$) nel caso di 1-ottene/**2**-Si(100) rispetto a quello di **2**-Si(100). La diluizione con 1-ottene comporta una evidente diminuzione dell'intensità della linea di ossigeno, come dimostrato dall'analisi della composizione percentuale della superficie (C = 51.0%, O = 12.2%, Si = 36.8%).

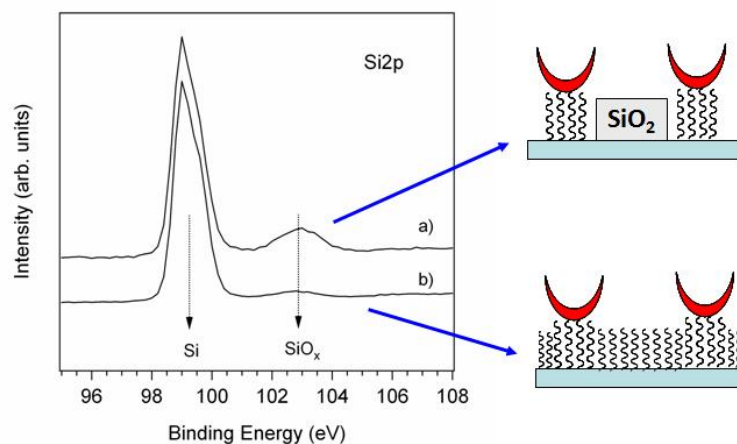


Figura 3.23: Linea relativa al Si2p per layer di a) calixarene puro, e b) calixarene diluito con 1-ottene.

Immobilizzazione del C_{60}

Le dimensioni della cavità del derivato calixarenico **2** sono tali da permettere la complessazione del fullerene. L'immobilizzazione non covalente del C_{60} su silicio è stata eseguita immergendo il layer di **2** su superficie di silicio (2-Si(100)) in una soluzione di toluene contenente C_{60} (10^{-3} M) per pochi secondi (figura 3.24). Successivamente il wafer è stato lavato con l'ausilio di un bagno ad ultrasuoni in toluene e diclorometano ed infine seccato e conservato sotto azoto.

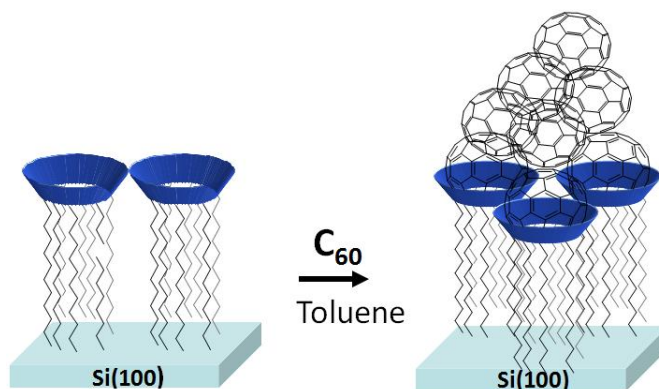


Figura 3.24: Schema della complessazione host-guest tra il calixarene ancorato su superficie di silicio e il C_{60} .

Al fine di interpretare le immagini di microscopia a forza atomica (AFM) utili a confer-

mare la presenza delle strutture molecolari su superficie di silicio, sono stati eseguiti dei modelli molecolari del calixarene **2** utilizzando il programma commerciale Hyperchem[©]. Le operazioni di ottimizzazioni sono state effettuate con *force field* AMBER applicando il metodo di *steepest-descent* seguito dal gradiente di Fletcher-Rieves. I dati di ottimizzazione ottenuti sono riassunti in tabella 3.1.

Parametri Geometrici	Dimensioni (nm)
Diametro Fullerene	0.72
1-ottene (r C1-C8)	0.85
Diametro interno di 2	0.82
Diametro esterno di 2	1.40
Protuberanza 2 /1-ottene	1.16
Protuberanza 2 /1-ottene- C_{60}	1.42

Tabella 3.1: Dati di ottimizzazione delle geometrie.

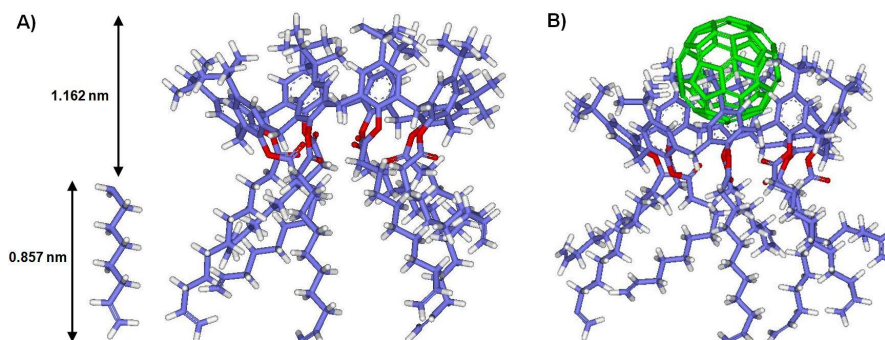


Figura 3.25: Ottimizzazione di geometria e dimensioni per A) calixarene **2** e 1-ottene, e B) il complesso di inclusione calixarene **2**- C_{60} .

3.3 Analisi AFM

Attraverso la microscopia a forza atomica (AFM), è stato possibile caratterizzare la superficie di silicio sia prima e dopo il *grafting* con il calixarene **2**, sia per monitorare l'inclusione host-guest con il fullerene dopo l'immersione di **2**-Si(100) in una soluzione di toluene contenente C_{60} .

In seguito ad operazione di *etching* del silicio Si(100), la superficie appare leggermente rugosa (figura 3.26) con una distanza media picco-picco R_{mean} pari a 0.27 nm e una rugosità media di 0.13 nm. Questi dati sono in accordo con valori precedentemente riportati in letteratura [115].

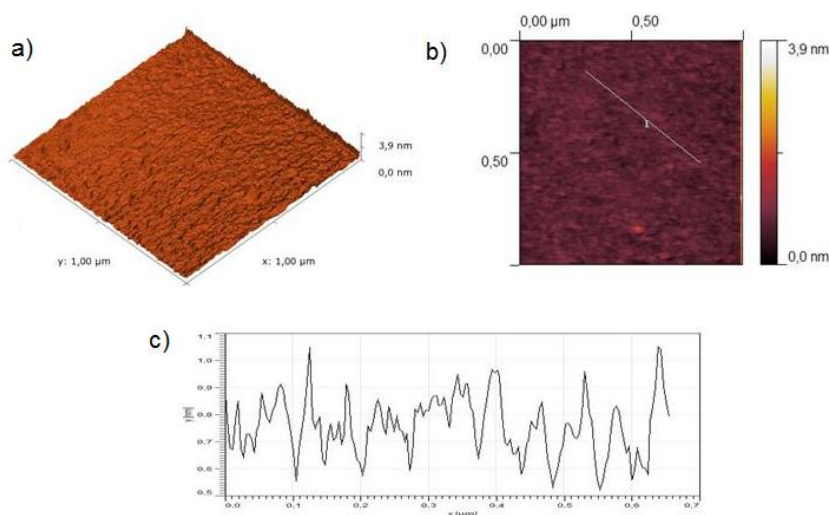


Figura 3.26: Immagini AFM (a,b) e relativa *cross section* (c) per la superficie di Si(100) subito dopo l'operazione di *etching*

In seguito alla reazione di idrosililazione termica con il derivato calixarenico **2** l'aumento della rugosità (0.20 nm) della superficie, rispetto al silicio menzionato precedentemente, è conferma dell'avvenuto *grafting* di **2** su silicio. L'impaccamento delle molecole sulla superficie è tale da precludere la protuberanza di oggetti molecolari e la R_{mean} del layer è di circa 0.5 nm (figura 3.27). La misura AFM di **2**-Si(100) ha evidenziato una superficie non densamente impaccata, probabilmente dovuta dall'impedimento sterico del calixarene **2** stesso.

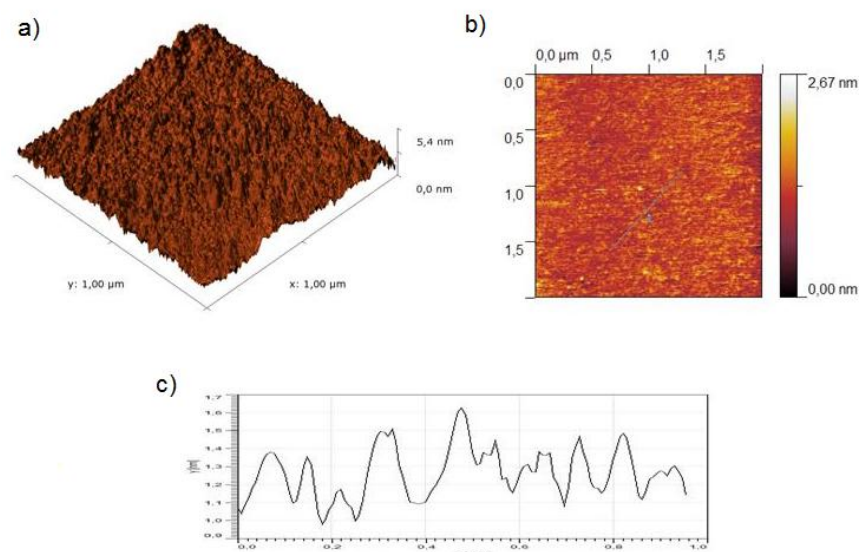


Figura 3.27: Immagini AFM (a,b) e relativa *cross section* (c) per la superficie di Si(100) dopo la reazione di idrosililazione termica con il derivato calixarenico **2**.

In seguito all'immersione di **2**-Si(100) nella soluzione contenente C_{60} , la morfologia della superficie subisce un cambiamento drastico (figura 3.28). Le immagini AFM riportate in figura 3.28, evidenziano la formazione di nuovi picchi la cui R_{mean} è attorno ai 20 nm, e la rugosità media della superficie di circa 1.11 nm.

Le immagini AFM in figura 3.28 suggeriscono la presenza di cluster fullerenici in superficie. Questo fenomeno è probabilmente imputabile alla vicinanza fra loro di nuclei calixarenici che consentono l'aggregazione delle molecole di C_{60} sul il layer stesso [120].

E' ragionevole pensare come un layer di calixarene **2** diluito con 1-ottene (1-ottene/**2**-Si(100)), possa prevenire la formazione di questi aggregati fullerenici durante il processo di inclusione host-guest. Nel caso di 1-ottene/**2**-Si(100) i dati di modellistica molecolare hanno rivelato come il macrociclo sia più alto di circa 1.16 nm rispetto ad una catena di 1-ottene stessa. Questo dato trova conferma nelle immagini AFM ottenute per 1-ottene/**2**-Si(100) (figura 3.29).

Le immagini AFM di 1-ottene/**2**-Si(100) mettono in evidenza sia la presenza di una rugosità media pari 0.37 nm che una R_{mean} di circa 1.14 nm. Quest'ultimo dato sembra essere dovuto alla protuberanza del calixarene rispetto all'1-ottene e trova quindi accor-

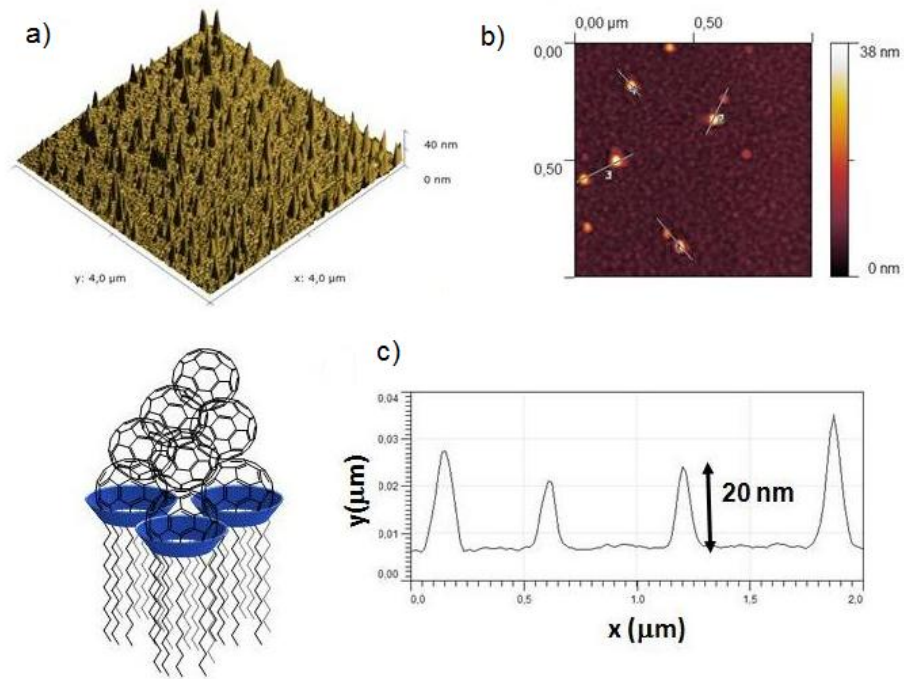


Figura 3.28: Immagini AFM (a,b) e relativa *cross section* (c) per la superficie di 2-Si(100) dopo immersione del wafer nella soluzione di toluene contenente C_{60} .

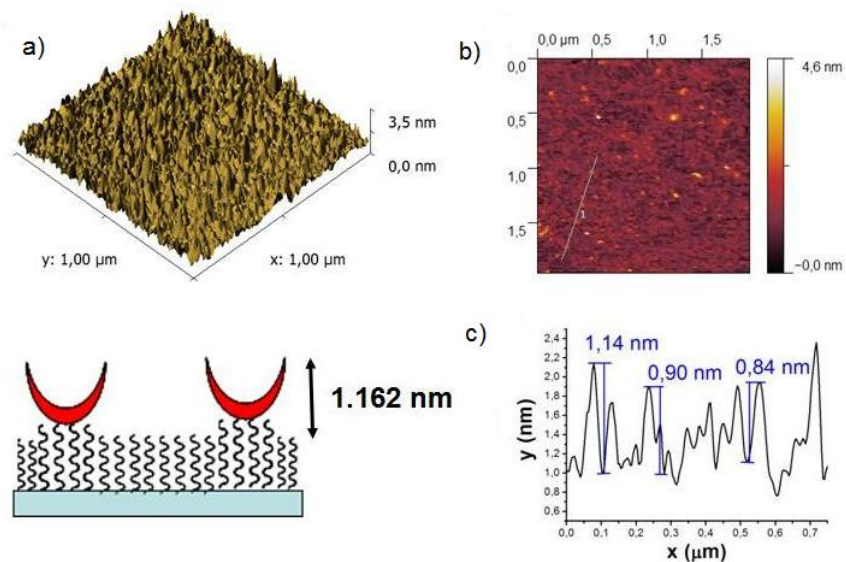


Figura 3.29: Immagini AFM (a,b,c) e relativa *cross section* (d) per la superficie di Si(100) dopo la reazione di idrosililazione termica con la miscela equimolare 1-ottene/calixarene 2.

do con il valore calcolato di 1.16 nm. In seguito all'immersione di 1-ottene/2-Si(100) in una soluzione di toluene contenente C_{60} , le immagini AFM mostrano un ulteriore cambiamento della morfologia (figura 3.30).

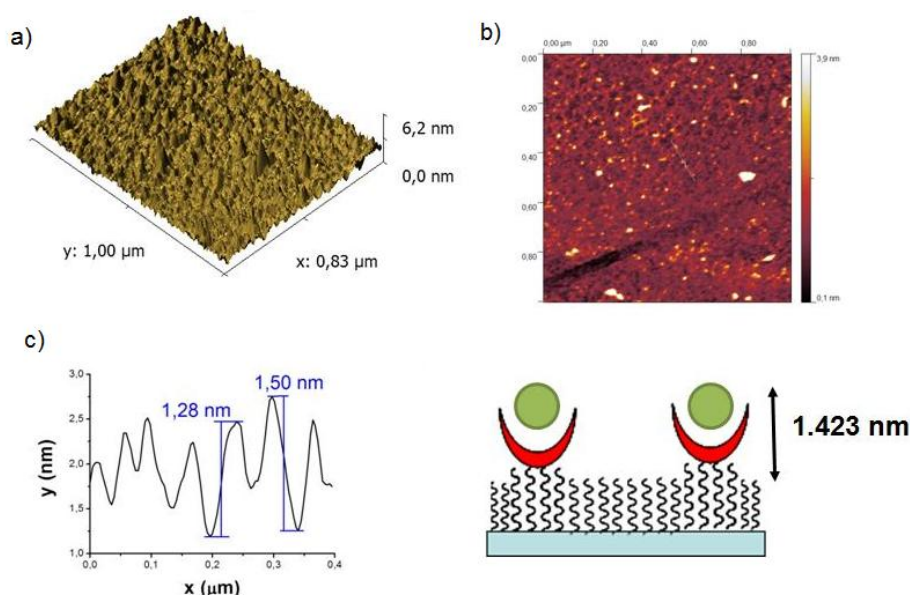


Figura 3.30: Immagini AFM (a,b) e relativa *cross section* (c) per la superficie di Si(100) con layer misto calixarene/1-ottene dopo immersione del wafer nella soluzione di toluene contenente C_{60} .

La superficie ottenuta è caratterizzata da una rugosità media pari a 0.65 nm. Dai dati di modellistica molecolare, l'inserzione del C_{60} nel calixarene **2** è stata stimata eccedere in altezza di circa 0.35 nm rispetto alla molecola calixarenica. Di conseguenza la protuberanza del complesso di inclusione calixarene/ C_{60} rispetto a 1-ottene, è attesa attorno a 1.4 nm. La *cross section* riportata in figura 3.30, relativa a 1-ottene/2-Si(100) dopo trattamento con C_{60} , è caratterizzata da valori da una R_{mean} di circa 1.3 - 1.5 nm trovando accordo con i dati teorici menzionati in precedenza. Questa osservazione suggerisce come il layer 1-ottene/2-Si(100) possa immobilizzare il C_{60} su silicio attraverso interazioni host-guest con il calix[8]arene **2** prevenendo la formazione di cluster fullerenici.

3.4 Conclusioni

In conclusione questo lavoro ha dimostrato l'attacco covalente di un derivato del calixarene su silicio Si(100) flat. L'attacco covalente è stato eseguito usando la reazione di idrosililazione termica e la presenza del calixarene in superficie è stata verificata attraverso analisi XPS. L'abilità del calixarene di complessare il C_{60} è stata sfruttata per immobilizzare il C_{60} su superficie di silicio. Eseguendo analisi AFM combinate a dati di modellistica molecolare, è stato possibile confermare l'avvenuta formazione del complesso calixarene/ C_{60} su silicio. Nel caso di layer di calixarene puro, la vicinanza tra i nuclei calixarenici causa la formazione di cluster di C_{60} in superficie. La diluizione del layer di calixarene con 1-ottene previene la formazione di cluster di C_{60} .

DINAMICA DI UNA SONDA

NITROSSILICA SU SILICIO POROSO

4.1 Introduzione

Tra le possibili architetture di dispositivi allo stato solido adatti alla computazione quantistica basata sullo spin elettronico, le strutture costituite da molecole paramagnetiche depositate su superfici hanno destato molto interesse in tempi recenti. Come descritto nel capitolo 3, superfici funzionalizzate con fullereni sono state ottenute con diverse tecniche negli ultimi anni ma l'ottenimento di una superficie ricoperta di endofullereni d'azoto presenta ancora alcuni problemi tra i quali l'instabilità dell' $N@C_{60}$ alle alte temperature e la difficoltà di arricchire la miscela diluita di $N@C_{60}$ in C_{60} ottenuta dai metodi di bombardamento ionico. Tuttavia, dispositivi che dimostrino la fattibilità di operazioni logiche quantistiche basate sullo spin elettronico, potrebbero essere realizzati a partire da superfici funzionalizzate con molecole paramagnetiche non endofullereniche.

Per esplorare quindi la possibilità di utilizzare, per gli scopi del QIP, superfici opportunamente funzionalizzate con specie organiche paramagnetiche, parte di questo lavoro di tesi è stato dedicato alla produzione e caratterizzazione di superfici di silicio poroso funzionalizzate con catene alchiliche recanti un gruppo radicalico nitrossilico.

Esistono diversi metodi, sviluppati negli ultimi anni, per la funzionalizzazione di superfici di silicio poroso [103], attraverso reazioni di idrosililazione mediata termicamente [121], attraverso reazioni fotoindotte con luce UV [122], per via elettrochimica [123], attraverso l'uso di catalizzatori metallici [124] o per via chemo-meccanica [125], con il

fine di realizzare layer nanometrici di materiali organici o ibridi (vedere capitolo 3).

La formazione di monolayer organici su superfici di silicio, offre la possibilità di migliorare o cambiare le proprietà ottiche, elettriche ed elettroniche del semiconduttore, ma permette anche l'introduzione di nuove proprietà nel materiale, quali la bagnabilità, la biocompatibilità e la resistenza alla corrosione [126]. Il silicio poroso (PS) differisce dal silicio con superficie flat, non solo per la morfologia della superficie, ma soprattutto per le sue proprietà chimico-fisiche. In particolare, grazie alla sua singolare luminescenza, il silicio poroso ha trovato notevole impiego nel campo dell'optoelettronica [127].

Il PS viene comunemente preparato da wafer di silicio commerciale attraverso la corrosione elettrochimica o per mezzo di corrosione chimica ad opera di soluzioni di acido fluoridrico (HF) [128]. L'elevata area superficiale che si ottiene dai processi di corrosione è ricca di residui di idruri di silicio, legami Si-Si e difetti, che possono essere efficientemente funzionalizzati con monostrati di molecole organiche. La caratterizzazione di questi monostrati può essere condotta tramite tecniche di spettroscopia infrarossa (IR), di microscopia a forza atomica (AFM) e di spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS). Questi metodi di indagine permettono di ricavare informazioni sulle proprietà medie del layer, ma in genere non forniscono informazioni riguardanti i moti residui delle molecole depositate sulla superficie, ovvero quei moti che avvengono in una scala di tempi tra $10^{-6} \div 10^{-10}$ s, e che sono connessi alle variazioni conformazionali delle molecole che compongono il layer.

Per indagare il regime di moto residuo presente soprattutto in monostrati di catene alchiliche, una tecnica particolarmente utile è la Risonanza di Spin Elettronico (EPR o ESR), grazie alla quale è possibile studiare, sia il moto che la struttura del monolayer. La forma di riga di uno spettro EPR dipende infatti fortemente, sia dal grado di ordine che dai processi dinamici che avvengono nell'intervallo di tempi caratteristici indicati sopra. Requisito necessario alla applicazione della spettroscopia EPR è che vi siano specie paramagnetiche nel sistema da studiare, presenti come specie intrinseche o come specie aggiunte appositamente (spin probes). Esistono in letteratura diversi studi che, utilizzando tecniche EPR, hanno indagato la struttura e le proprietà dinamiche di mono- e multistrati depositati

su vari tipi di superfici contenenti radicali nitrossidi [129, 130, 131, 132]. In alcuni casi (nanoparticelle ricoperte di monolayer organici) sono stati studiati anche processi dinamici di scambio di leganti organici tra i monostrati e l'ambiente esterno [133, 134, 135]. Altri studi hanno indagato l'ordine molecolare ed il relativo comportamento magnetico di nitronil nitrossidi depositati in un film di Langmuir-Blodgett [136]. Recentemente, sempre utilizzando l'EPR, è stata studiata la mobilità di un singolo strato di radicali nitronil nitrossidi depositati su una superficie di oro [137]. Non è stato riportato sinora nessuno studio di tipo EPR riguardante monostrati organici depositati su silicio.

In questo capitolo verrà descritta la produzione di monostrati di un derivato del radicale stabile nitrossido 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-ossile (TEMPO) **1** (Figura 4.1) su superficie di silicio poroso. Sarà descritta la caratterizzazione del materiale ottenuta mediante spettroscopia IR e spettrofotometria XPS, per confermare la composizione del layer nitrossilico. Sarà inoltre mostrata l'analisi della forma di riga degli spettri EPR del radicale nitrossido ancorato alla superficie e verranno ricavate informazioni sulla dinamica di moto residuo del layer organico.

4.2 Parte Sperimentale

Tutti i reagenti, il 10-undecenoil-cloruro, il 4-idrossi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (Tempolo), la trietilammina (TEA) e il substrato di silicio Si(100) (p-type, 500 mm thickness), è stato acquistato presso la Aldrich e tagliato in pezzi da 1 x 1 cm. Tutti i solventi sono stati usati senza ulteriori purificazioni.

Gli spettri FT-IR sono stati registrati usando uno spettrofotometro FT-IR Nicolet 5700 usando pastiglie di KBr. Le analisi di spettroscopia fotoelettronica a raggi X sono state fatte usando uno spettrometro Perkin Elmer Φ 5600-ci con sorgente Al-K (1486.6 eV, 15 kV, 300 W). Il campione è stato montato su di un portacampione di acciaio ed introdotto direttamente nella camera analitica. Gli spettri di risonanza paramagnetica elettronica (EPR) sono stati registrati usando uno spettrometro Bruker ER200 in banda X (9-10GHz) utilizzando una cavità TE_{102} . Per le misure EPR, i campioni di silicio poroso sono stati

tagliati in pezzi da 3x5x1 mm inseriti in un tubo di quarzo (diametro esterno di 5 mm) e posti nella cavità EPR. Gli spettri registrati a diverse temperature sono stati ottenuti usando un sistema di controllo di temperatura (Bruker BVT2000), operante nell'intervallo di temperature 100 K-400 K. A causa dell'assorbimento dielettrico dei campioni di silicio, le misure EPR sono state eseguite a temperature non inferiori a 220 K. Infine, le simulazioni degli spettri EPR sono state ottenute usando il pacchetto EasySpin che opera in ambiente Matlab [69].

4.2.1 Sintesi del derivato paramagnetico

La sintesi del derivato **1** è stata eseguita secondo lo schema illustrato in figura 4.1.

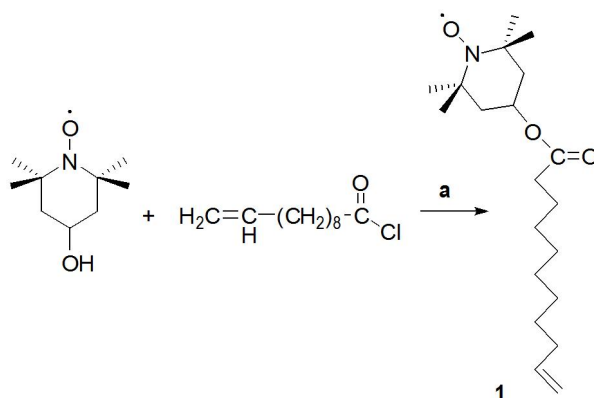


Figura 4.1: Sintesi del nitrossido **1**. Condizioni: a) trietilammina, CH_2Cl_2 , 0-25 °C, 6 ore, 96%.

In un pallone a un collo da 25 mL provvisto di ancoretta magnetica e raffreddato a 0°C, si pongono 200 mg (1.162 mmoli) di 4-idrossi-tempo e 325 μL (2.324 mmol) di trietilammina (TEA) in 3 mL di CH_2Cl_2 . Sotto corrente d'azoto si fa gocciolare una soluzione contenente 374 μL di 10-undecenoil cloruro (1.742 mmol) in 5 mL di CH_2Cl_2 . Si riporta lentamente la soluzione a temperatura ambiente e si segue la reazione via TLC su gel di silice (cloroformio/metanolo 9/1, R_f (**1**) = 0.70). Dopo 5 ore si lava la soluzione con sodio bicarbonato (3x15 ml) e acqua (3x15 ml). Si anidrifca su sodio solfato, si filtra e si concentra a pressione ridotta. Il prodotto è stato purificato su colonna cromatografica di gel di silice impiegando come eluente una miscela di cloroformio/metanolo 9:1. Si

ottengono 376 mg (96 %) di derivato **1**, sottoforma di olio rosso.

IR (KBr): 3076 cm^{-1} (stretching C=C-H), 2928 cm^{-1} (stretching catene alifatiche), 1736 cm^{-1} (stretching C=O), 1640 cm^{-1} (stretching C=C), 1467 cm^{-1} (stretching N-O).

ESI-MS ($C_{20}H_{36}NO_3$): m/z 338.4 [M^+], 361.4 [$M^+ + Na$].

Analisi elementare $C_{20}H_{36}NO_3$. Calcolata: C, 70.96; H, 10.72; N, 4.14. Trovata: C, 70.70; H, 10.71; N, 4.17.

Per legare in maniera covalente il derivato **1**, la superficie di silicio poroso (PS) recante le terminazioni Si-H è stata preparata seguendo una procedura riportata in letteratura [108]. Un wafer di Si(100) commerciale è stato tagliato in pezzi dalle dimensioni 1cm x 1cm che sono stati lavati con l'ausilio di un bagno ad ultrasuoni per pochi secondi, in acetone, toluene, etanolo e nuovamente in acetone; quindi l'operazione di *etching* è stata eseguita immergendo per 20 minuti in una soluzione acquosa di $HF/H_2SO_4/NaNO_2$ i wafer di silicio preparati in precedenza [128]. Successivamente, essi sono stati lavati con acqua Milli-Q precedentemente degasata ed infine seccati e conservati sotto azoto. In seguito a questa operazione è stata osservata la tipica luminescenza del silicio poroso, che ha confermato il buon esito dell'*etching* chimico. Il *grafting* del derivato **1** sulla superficie di PS è stato eseguito seguendo la procedura di idrosililazione termica riportata in letteratura [103]: 1 mL del derivato **1** è stato posto a contatto con la superficie attivata del wafer di silicio in un pallone a fondo piatto da 25 mL che è stato successivamente portato a 140°C in ambiente di argon. Dopo 4 ore, il wafer è stato lavato con etanolo, diclorometano e infine seccato sotto flusso di azoto.

In seguito all'*etching* del silicio, lo spettro IR mostra le bande caratteristiche del silicio poroso 4.2, in accordo con i dati riportati in letteratura [108] per campioni analoghi.

In figura 4.3 viene mostrato lo spettro differenza del silicio poroso prima (PS) e dopo l'idrosililazione termica con **1** (**1-PS**); gli assorbimenti in negativo sono riferiti alla perdita di particolari gruppi funzionali, mentre quelli in positivo si riferiscono ai nuovi legami presenti in superficie.

L'assenza di picchi attorno ai 3075 cm^{-1} e ai 1600 cm^{-1} , è indice della perdita del doppio legame C=C del derivato **1**, come conseguenza alla reazione di idrosililazione

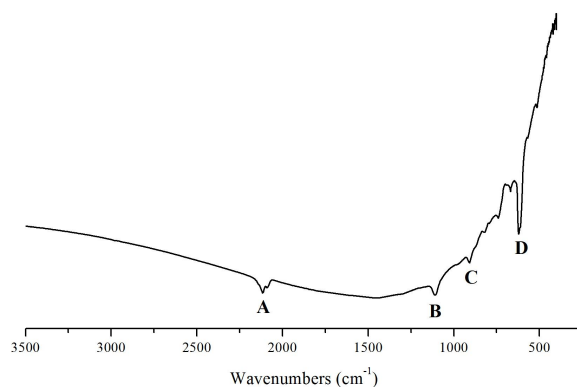


Figura 4.2: Spettro IR del silicio poroso (PS). A, 2110 cm^{-1} , ν (Si- H_x); B, 1100 cm^{-1} ν (Si-O); C, 912 cm^{-1} , ν (Si- H_2); D, 617 cm^{-1} , ν (Si-Si). La banda allargata nella regione a 2100 cm^{-1} (A) è associata con gli stretching di Si-H, Si- H_2 , Si- H_3 . La banda attorno ai 1100 cm^{-1} (B) indica la presenza di ossido (SiO $_x$). Il picco a 912 cm^{-1} (C) è associato ai modi di (Si- H_2). La zona dello spettro a bassa energia mostra un assorbimento attorno ai 620 cm^{-1} (D) con una piccola spalla a 665 cm^{-1} : questi due stretching sono associati ai modi vibrazionali di (Si-Si) e ai "wagging" di (Si-H).

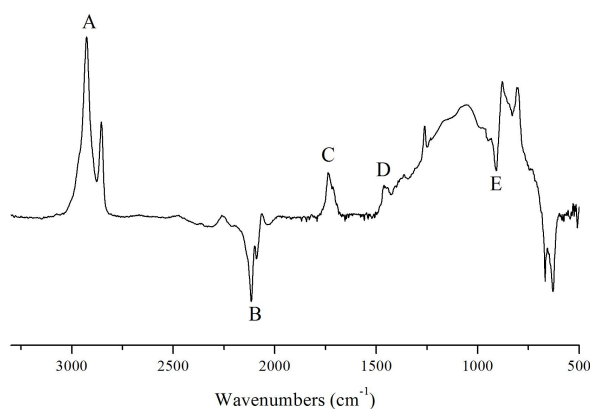


Figura 4.3: Spettro IR differenza del campione di silicio poroso prima e dopo l'idrossilazione termica con il radicale **1**. A, $2926, 2850\text{ cm}^{-1}$, ν (Catene alchiliche); B, 2110 cm^{-1} , ν (Si-H); C, 1792 cm^{-1} ν (C=O); D, 1462 cm^{-1} ν (N-O); E, 915 cm^{-1} ν (Si-H).

termica. Gli stretching asimmetrici e simmetrici della catena alifatica in **1**-PS sono visibili a 2926 e 2850 cm^{-1} , in linea con le assegnazioni riportate per il derivato **1**. La presenza delle vibrazioni del gruppo carbonilico (1792 cm^{-1}) e del gruppo N-O (1460 cm^{-1}), offrono un'ulteriore conferma dell'effettivo *grafting* di **1** su silicio poroso. E' interessante

notare come lo spettro differenza in figura 4.3, sia caratterizzato da certa quantità di ossido (SiO_x) il cui stretching, attorno ai 1100 cm^{-1} , deriva dalla reazione di ossidazione dei gruppi Si-H presenti in superficie [138]. Infine i picchi in negativo in figura 4.3 attorno ai 2110 e ai 915 cm^{-1} , sono associabili ai moti vibrazionali dei gruppi $Si - H_x$ e $Si - H_2$ presenti nella superficie di silicio poroso prima della reazione di idrosililazione termica ma assenti al termine della reazione.

4.2.2 Analisi XPS

L'analisi XPS della superficie di silicio poroso subito dopo l'operazione di *etching*, mostra una composizione chimica in linea con quanto riportato in letteratura [108, 139], suggerendo come l'immobilizzazione del nitrossido **1** sia stata effettuata su wafer di PS puro e privo di componenti addizionali (ossidi), se si escludono gli inquinanti accidentali non rimovibili completamente (10% carbonio e 5% ossigeno) in fase di *etching*. Lo spettro XPS (*survey scan*) di **1**-PS, è caratterizzato da un aumento delle linee del carbonio e dell'ossigeno rispetto alla componente del silicio, oltre alla comparsa del picco relativo a N1s. Quantitativamente, queste osservazioni corrispondono ad una composizione chimica della superficie pari a 27.5% carbonio, 0.8% azoto, 30.3% ossigeno e 41.4% silicio. Questa composizione conferma la presenza del nitrossido **1** sulla superficie.

La linea di Si2p del sistema **1**-PS illustrata in figura 4.4, è caratterizzata dalla presenza di due componenti. La componente maggioritaria a 99.5 eV è associata al silicio elementare, mentre quella minoritaria, centrata a 102.8 eV, appartiene alle specie ossidate SiO_x presenti in superficie. L'integrazione dei picchi attribuisce una percentuale del 70% al silicio elementare e un 30% alla controparte ossidata, la cui presenza suggerisce inoltre, come il layer di nitrossido **1** non sia densamente impaccato sul substrato di silicio poroso.

Lo spettro ad alta risoluzione della linea C1s di **1**PS (figura 4.5), mostra una struttura complessa che, in seguito a deconvoluzione spettrale, rivela la presenza di tre componenti: un segnale principale a 284.9 eV (C_I 84.2%) che corrisponde allo scheletro alifatico; una seconda componente a 286.4 eV (C_{II} 12.0%) attribuita agli atomi di carbonio legati con azoto ed ossigeno, e una terza componente a 288.9 eV (C_{III} 3.8%) tipica degli atomi di

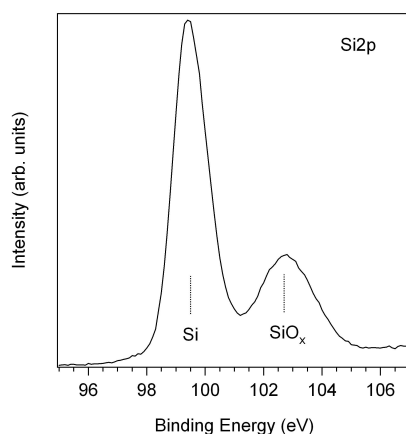


Figura 4.4: Linea XPS associata al Si2p dopo grafting con il nitrossido **1**.

carbonio carbossilici [140]. Quest'ultima componente conferma la presenza del nitrossido **1** su silicio poroso.

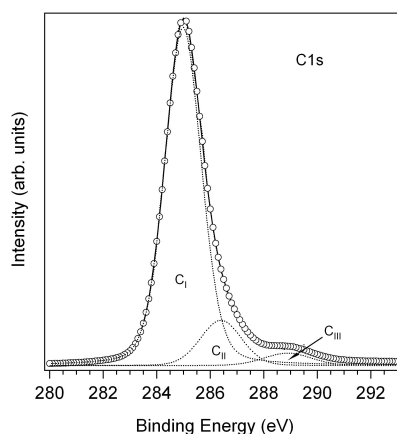


Figura 4.5: Linea XPS associata al C1s dopo grafting con il nitrossido **1**.

Un'analisi quantitativa dei componenti della riga C1s, rivela un rapporto C_{II}/C_{III} pari a 3, prossimo al valore teorico atteso per il sistema **1**-PS.

Il picco di N1s (figura 4.6) a *Binding Energy* di 400.6 eV corrisponde all'atomo di azoto nitrossilico [141]. Il rapporto N/C_{III} pari a circa 1, corrisponde al valore teorico atteso per il nitrossido **1**.

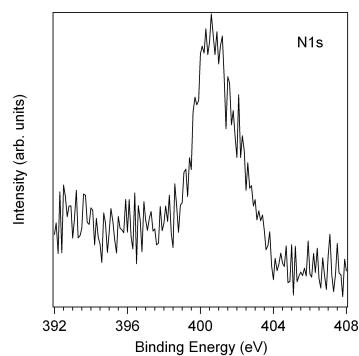


Figura 4.6: Linea XPS associata al N1s dopo grafting con il nitrossido **1**.

La regione dell'ossigeno O1s (figura 4.7) presenta infine, un picco simmetrico centrato a 532.6 eV dovuto alla presenza del gruppo estereo del legame C-O-C e alla parziale ossidazione del substrato di silicio.

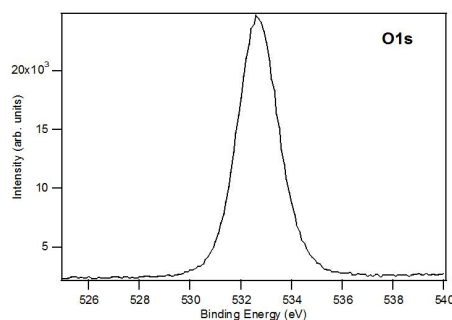


Figura 4.7: Linea XPS associata al O1s dopo grafting con il nitrossido **1**.

4.2.3 Studio EPR

La dinamica molecolare e il grado di organizzazione nel substrato **1**-PS sono stati studiati attraverso la spettroscopia EPR. Lo spettro del nitrossido **1**, registrato in soluzione di toluene a temperatura ambiente, evidenzia le tre righe strette dovute all'interazione iperfine dell'elettrone spaiato con il nucleo di azoto ($I=1$) (figura 4.8A).

La costante di accoppiamento iperfine isotropa e il fattore g risultano essere pari a $a_N = 15.3 \pm 0.1$ e $g = 2.0060 \pm 0.0005$, in accordo con i dati di letteratura per derivati

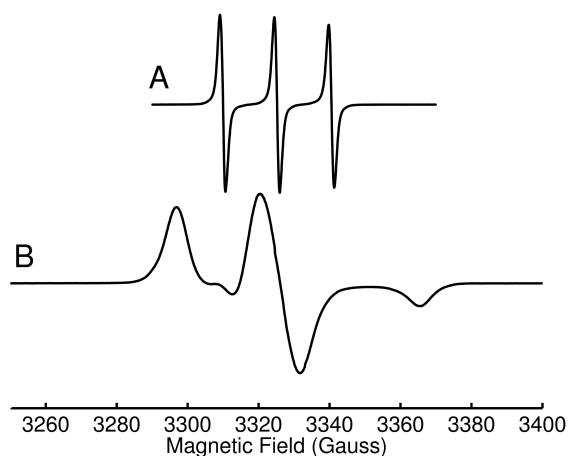


Figura 4.8: Spettro EPR di **1** in soluzione di toluene ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ M) (A) a temperatura ambiente e (B) a 110 K.

analoghi [142]. E' importante notare come le tre linee abbiano intensità circa uguale, a causa della totale mediazione delle anisotropie iperfine e di g dovuta al veloce *tumbling* delle molecole in soluzione.

In soluzione congelata di toluene a 110 K, le molecole non sono libere di ruotare e lo spettro EPR del radicale nitrossido **1** dipende dalla orientazione della molecola rispetto al campo magnetico utilizzato nello strumento. In una soluzione gelata le orientazioni sono casuali e lo spettro EPR che ne risulta (figura 4.8B) è la somma di tutte le orientazioni possibili. Gli spettri EPR mostrati in figura 4.8 rappresentano quindi i due casi limite di possibile moto di ri-orientazione del radicale **1** e possono essere utilizzati per guidare l'interpretazione del comportamento EPR di **1-PS**. Lo spettro A in figura 4.8 rappresenta la molecola che ruota liberamente in soluzione (figura 4.8A) e lo spettro B rappresenta la stessa molecola bloccata in una matrice congelata (figura 4.8B) ¹

Lo spettro EPR del nitrossido **1** ancorato alla superficie di silicio poroso (**1-PS**) registrato a temperatura ambiente viene riportato in figura 4.9.

Anche se caratterizzato da un segnale debole, a causa del basso numero di molecole radicaliche contenute nel campione, lo spettro EPR in figura 4.9 è chiaramente formato

¹I valori dei tensori g ed iperfine ($A_{xx}=7.1$ Gauss, $A_{yy}=5.9$ Gauss, $A_{zz}= 34.0$ Gauss, $g_{xx}=2.0098$ $g_{yy}=2.0066$ $g_{zz}=2.0023$) sono stati ottenuti dalla simulazione degli spettri EPR in soluzione e in matrice congelata di **1**. Questi valori sono tipici per composti nitrossilici in solventi a bassa polarità e privi di legami ad idrogeno.

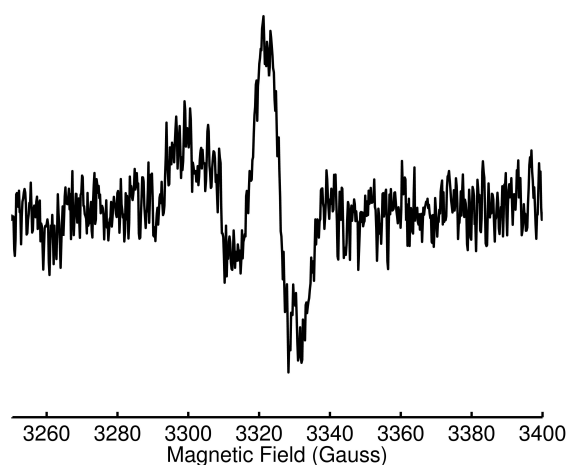


Figura 4.9: Spettro EPR del nitrossido **1** depositato su silicio poroso (1-PS), registrato a temperatura ambiente.

dalla somma di due contributi. Il primo contributo corrisponde ad uno spettro EPR di radicali nitrossido immobili (simile allo spettro "rigido" in figura 4.8B), mentre il secondo contributo è dovuto a radicali dotati di una maggiore mobilità rotazionale. Questa seconda frazione tuttavia, produce uno spettro EPR che non corrisponde completamente allo spettro di figura 4.8B), avendo righe più larghe. Questa seconda frazione di radicali è quindi dotata di un moto di ri-orientazione molecolare relativamente lento. Il segno più evidente di un regime lento del moto di **1**, è dato dalla incompleta mediazione dei tensori anisotropi che si rispecchia in una non uniforme intensità e larghezza di riga EPR nelle tre linee iperfine del nitrossido. Questa natura complessa dello spettro EPR di **1-PS**, suggerisce una distribuzione del nitrossido sulla superficie in almeno due diverse frazioni, che corrispondono a due diverse libertà di moto.

E' importante notare come la larghezza di riga del segnale EPR non sia allargata come ci si potrebbe aspettare nel caso di una distribuzione di nitrossidi localmente concentrati. In un sistema che contenga radicali in contatto reciproco, le interazioni di scambio, che dipendono dalla distanza inter-radicalica, causerebbero un veloce rilassamento di spin elettronico generando un allargando delle righe EPR [131]. Questa osservazione implica che il layer di nitrossido **1-PS** non possa essere descritto come un sistema ben impaccato di molecole paramagnetiche, ma come un sistema in cui i radicali sono sparsi e le distanze

inter-radicaliche medie sono abbastanza grandi da non causare un effetto rilevante sui tempi di rilassamento di spin elettronico.

Questa conclusione è in accordo con i dati XPS precedentemente menzionati, dai quali è possibile dedurre una parziale copertura della superficie da parte delle molecole organiche. Dagli spettri EPR si ricava inoltre che il grado d'ordine (orientazione preferenziale) delle molecole di nitrossido ancorate sulla superficie è nullo: la prova di questa affermazione deriva dal fatto che per diverse orientazioni della superficie di silicio nel campo magnetico dello spettrometro EPR, si ottengono spettri indistinguibili. Nel caso di parziale orientazione ci si attenderebbe invece uno spettro dipendente dalla orientazione. Tuttavia la mancanza di ordine preferenziale delle molecole (più precisamente della parte nitrossilica delle molecole) non sorprende, essendo dovuta alla elevata rugosità del silicio poroso, che presenta localmente superfici orientate in modo casuale.

Per poter escludere la possibilità che lo spettro EPR di **1**-PS sia originato da clusters di **1**, è stato registrato uno spettro EPR del nitrossido **1** depositato sulla superficie di silicio attraverso *drop casting*. In questo caso, lo spettro EPR è costituito da una singola linea molto allargata. La larghezza di riga elevata può essere attribuita alla presenza di cluster di nitrossidi nei quali la forte interazione di scambio inter-molecolare tra i radicali, induce rilassamento e quindi allargamento di riga. Non avendo osservato lo stesso spettro nei campioni di **1**-PS si può escludere la presenza di aggregati.

La dinamica del moto del nitrossido **1** su superficie di silicio, può essere studiata registrando spettri EPR a diverse temperature. In figura 4.10 vengono riportati gli spettri EPR di **1**-PS nell'intervallo di temperature da 220 K a 370 K.

Lo spettro EPR a 220 K è costituito da una singola componente, quella "rigida", del nitrossido. Aumentando la temperatura la componente mobile aumenta di intensità progressivamente, mentre la componente rigida diminuisce. Quindi in funzione della temperatura la fase meno mobile, simile nello spettro alla componente congelata in figura 4.8B, si converte in una fase più mobile in cui la libertà conformazionale delle catene alchiliche è comparabile al moto del nitrossido in una soluzione liquida (anche se ad alta viscosità, dove il moto è parzialmente rallentato). La forma degli spettri EPR è completamente

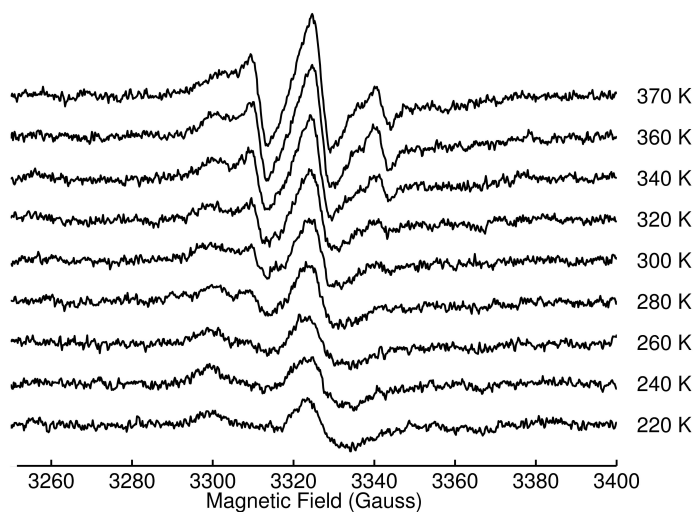


Figura 4.10: Spettri EPR di **1-PS**, registrati a diverse temperature.

reversibile e riproducibile anche dopo vari cicli di temperatura, indicando come gli effetti sulla forma di riga dipendono unicamente da dinamiche di conformazione molecolare termicamente attivate e non da effetti di reazioni chimiche termicamente attivate o da altri processi non reversibili.

Dagli spettri EPR di **1-PS** a a varie temperature presentati in figura 4.10, si ricava quindi una dinamica conformazionale termicamente attivata delle molecole ancorate sulla superficie di silicio, dinamica che induce larghe oscillazioni dei gruppi nitrossido posizionati alla estremità delle catene alchiliche. Il moto di ri-orientazione dei gruppi nitrossido produce spettri EPR quasi-isotropi a temperatura elevata. È possibile simulare lo spettro EPR sperimentale, calcolando uno spettro somma di due contributi: un contributo deriva da molecole di nitrossido immobili (con tempi di correlazione per il moto rotazionale minori di 10^{-7} secondi), ed il secondo contributo deriva da molecole di nitrossido mobili (per le quali i tempi di correlazione rotazionale sono circa 10^{-9} secondi). Per il calcolo dello spettro mobile o "liquido" viene utilizzato un modello semplificato di diffusione rotazionale non soggetta ad un potenziale orientante. Un modello più aderente alla realtà fisica dovrebbe tenere conto del vincolo alla libertà conformazionale costituito dal fatto che la catena alchilica, a cui è legato il nitrossido, è ancorata alla superficie. In realtà,

anche a causa del basso rapporto segnale/rumore degli spettri EPR sperimentali, risulta non conveniente aggiungere ulteriori parametri (ad es: forma e valore del potenziale orientante) al modello usato per il calcolo degli spettri.

Nella figura 4.11 viene riportato il risultato della simulazione spettrale per lo spettro sperimentale a 300 K, calcolata mediante il software EasySpin. Il *best fit* viene ottenuto considerando i tensori A e g tipici del radicale **1** e, per lo spettro rigido, tempi di correlazione rotazionale di 10^{-6} . Lo spettro liquido viene calcolato a partire dagli stessi parametri magnetici A e g ma assumendo un tensore di diffusione rotazionale di tipo assiale, con tempi di correlazione per la rotazione parallela e perpendicolare all'asse principale pari a: $\tau_{\parallel} = 5 \cdot 10^{-9}$ s e $\tau_{\perp} = 1 \cdot 10^{-8}$ s. A questa temperatura la frazione immobile costituisce il contributo prevalente.

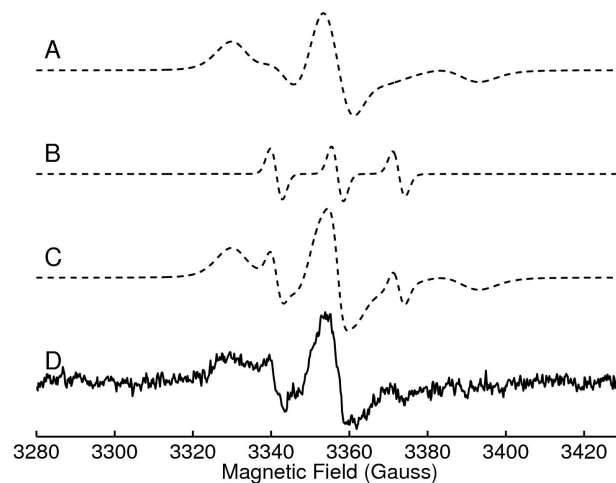


Figura 4.11: Esempio di spettro EPR di **1-PS** sperimentale ($T=300$ K, linea continua), e spettri EPR calcolati (linee tratteggiate) : A) spettro calcolato di un nitrossido immobilizzato, B) spettro calcolato di un nitrossido parzialmente mobile, C) somma di A+B, D) spettro sperimentale.

Dai fitting della serie di spettri a diverse temperature si ricava che la frazione di nitrossidi immobili prevale largamente da 220 K a circa 300 K. A temperature superiori la frazione di nitrossidi mobili aumenta, pur rimanendo minoritaria anche alla massima temperatura studiata (circa 20% della intensità totale). Simili risultati sono stati riportati in un articolo precedente che esaminava lo spettro EPR di radicali nitrossidi in posizione

C-5 o C-16 di catene alchiliche legate alla superficie di Al_2O_3 [131].

In questo lavoro veniva mostrato che per i radicali in posizione C-5 la fase immobile rimaneva dominante a temperature fino a 370 K, mentre per i radicali in posizione C-16 la fase mobile iniziava a manifestarsi attorno alla temperatura ambiente. Nel nostro caso, il nitrossido posizionato all'estremità della catena di 11 atomi di carbonio mostra quindi un comportamento intermedio rispetto ai casi precedenti. I risultati di letteratura, uniti ai dati qui ottenuti, mostrano quindi come sia possibile visualizzare l'attivazione termica dei moti di ri-arrangiamento conformazionale nelle catene alifatiche ancorate a diverse superfici, determinando la mobilità del radicale nitrossido legato alla catena in posizioni differenti.

4.3 Conclusioni

In questo capitolo è stata descritta la funzionalizzazione di una superficie di silicio poroso con un derivato alchenilico del radicale TEMPO (**1**) attraverso la procedura di idrosililazione termica, che conduce alla formazione di un legame Si-C. La conferma del *grafting* in superficie è stata ottenuta attraverso l'uso delle spettroscopie IR, XPS ed EPR. Lo studio della dinamica del nitrossido ancorato covalentemente in superficie, è stato possibile analizzando la forma di riga degli spettri EPR di **1**-PS a diverse temperature, rivelando la presenza di due diverse componenti che corrispondono ad altrettanti moti locali della specie paramagnetica. A temperature elevate, la fase meno mobile viene convertita in una fase mobile, dove il moto di ri-arrangiamento conformazionale induce un moto di ri-orientazione del gruppo nitrossido, posizionato alla fine della catena alchilica, comparabile con quella di un nitrossido in soluzione.

CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi di dottorato è stato approfondito lo studio delle proprietà di alcuni derivati dell'endofullerene d'azoto come possibili componenti per computer quantistici. Tuttavia, il punto debole nell'uso di $N@C_{60}$, è costituito dalla sua limitata disponibilità in fase di produzione, dovuta alla necessità di essere successivamente purificato via HPLC. Ad oggi sembra infatti molto difficile ottenere modeste quantità di endofullerene d'azoto in tempi ragionevoli.

La difficile purificazione di $N@C_{60}$ ha stimolato la collaborazione con il gruppo del Prof. F. Gasparrini dell'Università "La Sapienza" di Roma per lo sviluppo di una tecnica cromatografica basata sull'impegno di un'apparecchiatura magneto-cromatografica. Questa tecnica HPLMC realizzata a Roma è comunque ancora ai suoi albori.

Avendo quindi a disposizione una miscela non purificata di $N@C_{60}/C_{60}$, sono stati comunque sintetizzati cinque nuovi derivati di $N@C_{60}$ (figura 5.1), con i quali è stato svolto uno studio sui tempi e i meccanismi di rilassamento di spin elettronico allo stato solido, in collaborazione con il gruppo di spettroscopia di spin elettronico del Dipartimento di Chimica Fisica di questa Università.

In questo lavoro sono stati preparati e caratterizzati mediante EPR alcuni derivati covalenti e non covalenti di $N@C_{60}$. Usando quindi tecniche standard di EPR pulsato, sono stati determinati i valori del tempo di rilassamento spin-reticolo T_1 e di rilassamento spin-spin (T_2), quest'ultimo noto anche come tempo di coerenza, per i derivati in figura 5.1.

Nel caso dei derivati covalenti fulleropirrolidinici **1** e **4**, l'aumento della velocità di rilassamento rispetto al $N@C_{60}$ sembra essere causato dalle fluttuazioni dei termini di Zero

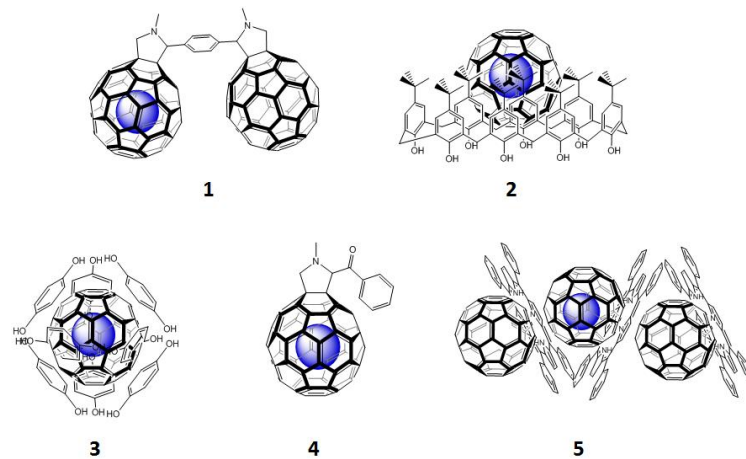


Figura 5.1: Derivati di $N@C_{60}$ utilizzati in questo lavoro di tesi.

Field Splitting (ZFS) dovute alla funzionalizzazione permanente della gabbia di C_{60} . A differenza di quanto riportato in letteratura per analoghi derivati in soluzione, allo stato solido la presenza dell'anisotropia di ZFS sembra non dare un decadimento biesponenziale sia per T_1 che per T_2 . Nel caso dei derivati supramolecolari **2**, **3** e **5** l'andamento di T_1 in funzione della temperatura sembra confermare la presenza prevalente di un processo di rilassamento di tipo Orbach, che è dipendente dal tipo di intorno della gabbia fullerenica. Nonostante ciò, i derivati prodotti in questa Tesi sembrano essere dotati di tempi di coerenza T_2 sufficientemente lunghi da permettere di conservare l'informazione legata alla creazione di stati quantistici misti nei quantum bits rappresentati dagli spin elettronici e l'esecuzione di un elevato numero di operazioni logiche su di essi. I derivati studiati in questo lavoro sono stati scelti proprio perché offrono la possibilità di essere impiegati per realizzare sistemi ordinati di endofullerene su matrici solide, come ad esempio superfici di silicio.

Una parte significativa di questo lavoro di Tesi ha riguardato perciò lo studio dell'immobilizzazione del C_{60} su di una superficie di silicio, attraverso la formazione di complessi host-guest con un derivato del calix[8]arene preventivamente legato alla stessa superficie. L'obiettivo a lunga scadenza di tale studio è la formazione di strati di $N@C_{60}$ nelle medesime condizioni messe a punto per il C_{60} , una volta che l'endofullerene d'a-

zoto sia disponibile in forma pura o perlomeno sotto forma di una miscela più arricchita rispetto a quella attualmente disponibile. E' stata studiata quindi la possibilità di immobilizzare un derivato del calix[8]arene (figura 5.2) recante terminazioni alcheniliche su superficie di silicio attraverso la reazione di idrosililazione termica dei doppi legami. In particolare, sono stati ottenuti dei monolayer in cui il calixarene è stato immobilizzato in forma pura oppure diluito con 1-ottene. E' stata impiegata la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) come metodo principale per la caratterizzazione della superficie, mentre l'immobilizzazione non covalente del C_{60} su silicio è stata confermata attraverso l'uso della microscopia a forza atomica (AFM). La superficie di calixarene puro è risultata essere costituita da un layer non ben impaccato di molecole calixareniche e dalla presenza di una certa quantità di ossido. Questa situazione morfologica favorisce la formazione di cluster fullerenici in superficie. Dall'altro lato, il monolayer ottenuto dalla miscela calixarene/1-ottene presenta un elevato grado di impaccamento che previene sia la formazione di ossido in superficie sia la formazione di cluster fullerenici, rendendo quindi possibile la realizzazione del complesso di inclusione C_{60} /calix[8]arene su silicio.

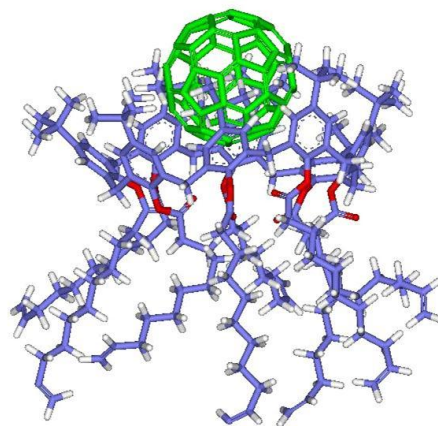


Figura 5.2: Struttura del complesso di inclusione tra il derivato p-tert-butyl-calix[8]arene e il fullerene C_{60} .

La bassa quantità di endofullerene nella miscela $N@C_{60}/C_{60}$ non ha permesso però la registrazione di spettri EPR con la strumentazione in nostro possesso, per cui una parte del progetto di dottorato ha riguardato lo studio EPR di un sistema modello in cui un

radicale organico è stato immobilizzato su superficie di silicio, anche di tipo poroso, al fine di trovare le condizioni ottimali per registrare spettri significativi. Lo studio è stato realizzato impiegando strati di radicali nitrossilici ancorati su superfici di silicio tramite una reazione di idrosililazione termica (figura 5.3). La conferma del *grafting* in superficie è stato ottenuto attraverso l'uso delle spettroscopie IR, XPS ed EPR. Lo studio della dinamica del nitrossido ancorato covalentemente in superficie, è stato possibile analizzando la forma di riga degli spettri EPR di **1-PS** a diverse temperature, rivelando la presenza di due diverse componenti che corrispondono ad altrettanti moti locali della specie paramagnetica. A temperature elevate, la fase meno mobile viene convertita in una fase mobile, dove il moto di ri-arrangiamento conformazionale induce un moto di ri-orientazione del gruppo nitrossido, posizionato alla fine della catena alchilica, comparabile con quella di un nitrossido in soluzione.

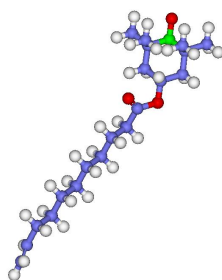


Figura 5.3: Struttura del nitrossido usato per il *grafting* su silicio poroso.

La conferma del *grafting* in superficie è stato ottenuta attraverso l'uso delle spettroscopie IR, XPS ed EPR. Lo studio della dinamica del nitrossido ancorato covalentemente in superficie, è stato possibile analizzando la forma di riga degli spettri EPR di **1-PS** a diverse temperature, rivelando la presenza di due diverse componenti che corrispondono ad altrettanti moti locali della specie paramagnetica. A temperature elevate, la fase meno mobile viene convertita in una fase mobile, dove il moto di ri-arrangiamento conformazionale induce un moto di ri-orientazione del gruppo nitrossido, posizionato alla fine della catena alchilica, comparabile con quella di un nitrossido in soluzione.

MISURA DEI TEMPI DI RILASSAMENTO DI SPIN ELETTRONICO

Un insieme di spin elettronici immerso in un campo magnetico produce una magnetizzazione netta nel sistema che, all'equilibrio, ha un valore non nullo nella direzione del campo magnetico ($M_{\parallel} = M_0$), detta magnetizzazione longitudinale, e nessuna componente ortogonale al campo ($M_{\perp} = 0$), detta magnetizzazione trasversale. In questa situazione i singoli spin hanno fase casuale con valore medio nullo, ma la piccola differenza di popolazione tra i sottolivelli di spin genera una componente non nulla nella direzione di quantizzazione rappresentata da campo magnetico. Se, a seguito di una perturbazione, il sistema di spins viene portato in uno stato con magnetizzazione trasversale non nulla e longitudinale ($M_{\parallel} \neq M_0$), per effetto di molteplici processi di rilassamento, si ha il ripristino della condizione di equilibrio.

Per effettuare calcoli quantistici su un sistema di spins occorre cambiare lo stato del sistema operando su di esso in qualche modo, ad esempio con una radiazione in risonanza inviata ad impulsi. Queste operazioni generano stati di non equilibrio nel sistema, ed è necessario che l'informazione codificata si mantenga inalterata durante tutte le operazioni di manipolazione e lettura dell'insieme di qubits (Quantum Information Processing, QIP). I processi di rilassamento tendono ad annullare l'informazione e quindi a ridurre le possibilità di effettuare operazioni logiche sul sistema quantistico.

Si definiscono due principali processi di rilassamento di un sistema di spin:

Il rilassamento longitudinale, che si riferisce al ripristino della magnetizzazione lungo la direzione di quantizzazione (il campo magnetico esterno). Il sistema perturbato ritorna

alla situazione di $M_{\parallel} = M_0$ con una legge di tipo monoesponenziale, la cui costante di tempo è indicata con il simbolo T_1 . Questo tipo di rilassamento è riferito allo scambio di energia tra il sistema di spin e l'ambiente circostante, e viene perciò anche definito come rilassamento spin-reticolo.

Il rilassamento trasversale riguarda processi che tendono ad annullare le componenti trasversali della magnetizzazione. Anche in questo caso, la scomparsa della magnetizzazione trasversale viene descritta da una legge monoesponenziale, la cui costante di tempo, indicata con T_2 , è detta tempo di rilassamento trasversale. La magnetizzazione trasversale viene annullata per perdita di coerenza tra gli spin ed i processi che inducono decoerenza non sono legati ad uno scambio di energia tra il sistema e l'ambiente. Per questo motivo il rilassamento trasversale viene anche indicato come rilassamento spin-spin [143].

In generale vale la relazione $T_2 < T_1$, dove l'uguaglianza si verifica per sistemi di spin in fase liquida a bassa viscosità. In stato solido generalmente il T_2 è inferiore al T_1 .

Il limite operativo per poter effettuare operazioni logiche su un sistema di qubits è dato dal tempo di decoerenza. Nel caso di qubits codificati in un sistema di spins elettronici, quale sistemi di endofullereni, il tempo T_2 definisce il limite di tempo entro il quale operare sul sistema quantistico.

Il valore di T_1 determina tra le altre cose il limite pratico di esecuzione temporale delle operazioni logiche su un sistema di spin. Infatti, per questioni di sensibilità, si deve spesso ripetere più volte una sequenza di impulsi per ottenere un rapporto segnale/rumore accettabile. La ripetizione della sequenza assume che il sistema di spin si riporti all'inizio delle operazioni nello stesso stato, che potrebbe essere lo stato di equilibrio.

Occorre quindi attendere un tempo paragonabile al tempo T_1 per poter effettuare la ripetizione dell'esperimento. Se il T_1 risultasse troppo lungo (come spesso accade per esperimenti di risonanza magnetica nucleare), i tempi di esecuzione di sequenze di impulsi ripetute risultano eccessivamente lunghi. Uno dei vantaggi dell'uso di spin elettronici anziché nucleari come qubits è rappresentato dal fatto che i valori di T_1 in specie dotate di spin elettronico sono spesso nell'ordine di millisecondi, anche a temperatura ambiente. Questo valore rende possibile l'ottenimento del risultato della computazione quantistica

in frazioni di secondo, anche dopo numerose ripetizioni dell'esperimento.

La determinazione dei tempi di rilassamento T_1 e T_2 rappresenta quindi un passo fondamentale nella valutazione delle possibili prestazioni di dispositivi potenzialmente adatti alla computazione quantistica che implementano i registri di qubits in stati di spin.

A.1 Misura dei tempi di rilassamento

Per descrivere le procedure di misura dei tempi di rilassamento di spin, occorre preliminarmente definire alcuni concetti di base della risonanza magnetica ad impulsi. Nella trattazione che segue si farà riferimento in particolare alla risonanza di spin elettronico, ma i principi sono identici anche per la risonanza di spin nucleare.

Uno spin elettronico posto in un campo magnetico è soggetto ad un moto di precessione, attorno alla direzione del campo, la cui frequenza angolare nota come frequenza di Larmor (ν_L) viene espressa dalla relazione:

$$\nu_L = -\frac{\gamma_e B_0}{2\pi} \quad (\text{A.1})$$

Dove γ_e una costante detta il rapporto giromagnetico dell'elettrone e B_0 è l'intensità di campo magnetico. La frequenza di precessione è quindi proporzionale all'intensità del campo magnetico applicato. Il senso di precessione dipenderà quindi dal segno di γ . Si assume per semplicità che il campo magnetico sia diretto lungo l'asse z .

Un insieme di spin elettronici posti in un campo magnetico, crea una magnetizzazione netta (ovvero il vettore somma dei momenti magnetici dei singoli spin presenti nel campione), indicata come M_0 allineata lungo B_0 e quindi lungo l'asse z (figura A.1). La magnetizzazione non presenta componenti lungo gli assi x o y , poiché i singoli spin hanno fase casuale la cui somma è nulla.

In un esperimento di risonanza magnetica, sul sistema di spin viene inviata una radiazione alla frequenza di Larmor. Per spin elettronici e campi magnetici ordinari, questa radiazione è nel campo delle microonde, spesso nell'intervallo 9-10 GHz, che viene definita banda X. La radiazione viene inviata sul campione in modo tale per cui la componente

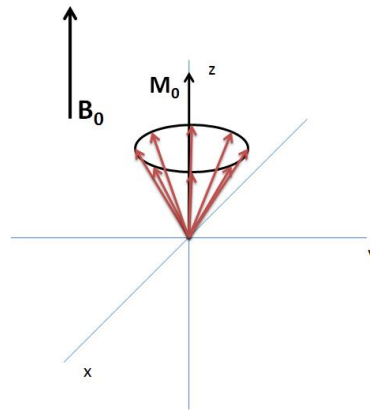


Figura A.1: Magnetizzazione risultante da un insieme di spin.

di campo magnetico, indicata come B_1 , sia perpendicolare al campo magnetico applicato B_0 .

Per studiare l'evoluzione del vettore magnetizzazione sotto l'azione della radiazione è utile introdurre un sistema di riferimento rotante, con l'asse z fisso e gli assi x e y che ruotano alla frequenza di Larmor: in questo sistema di riferimento la componente di magnetizzazione alla frequenza di Larmor rimane stazionaria.

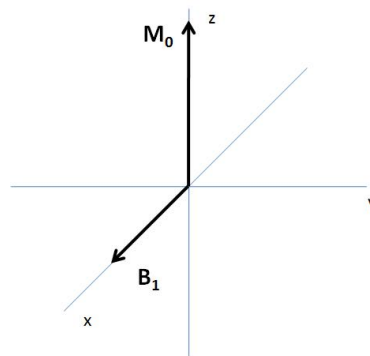


Figura A.2: Campo magnetico di microonde (MW) nel sistema di riferimento rotante.

Se la radiazione viene inviata per un breve tempo (un impulso) l'effetto sulla magnetizzazione è di ruotare il vettore M_0 attorno alla direzione di B_1 (nel disegno viene assunta essere x). La durata dell'impulso e la sua intensità determinano l'angolo di deflessione (angolo di tilt) del vettore Magnetizzazione:

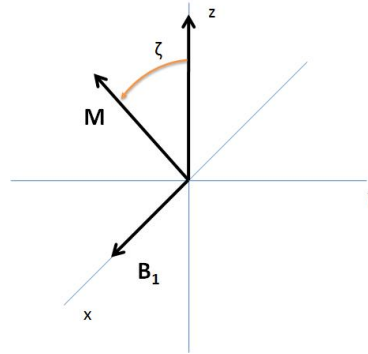


Figura A.3: Rotazione delle magnetizzazione.

$$\theta = \frac{\gamma_e B_1 t_p}{\hbar 2\pi} \quad (\text{A.2})$$

dove t_p è la lunghezza dell'impulso applicato e B_1 è l'intensità del campo magnetico della radiazione.

In un esperimento di EPR pulsato, una rotazione arbitraria dello spin viene ottenuta applicando un impulso di microonde di potenza, durata e fase controllata. Impulsi che ruotano la magnetizzazione di 180° sono detti impulsi π , mentre per rotazioni di 90° si parla di impulsi $\frac{\pi}{2}$. In base all'angolo di tilt e usando sequenze complesse di impulsi, è possibile ottenere stati del sistema di spin con valori di magnetizzazione orientati a piacimento. In termini quantistici si possono ottenere stati definiti da sovrapposizioni quantistiche qualsiasi tra gli stati di spin puri.

La spettroscopia di risonanza magnetica pulsata può quindi essere utilizzata per manipolare i qubits ed effettuare operazioni logiche su di essi. Ad esempio, se ipotizziamo che lo stato di un qubit sia definito dall'orientazione dello spin elettronico in un campo magnetico cosicchè lo spin allineato parallelamente a B_0 rappresenti lo stato $|0\rangle$ mentre lo spin allineato antiparallelamente al campo, rappresenti lo stato $|1\rangle$, si può veder come una operazione logica quale NOT (che scambia lo stato di un qubit) sia ottenibile da una semplice sequenza ad un impulso π .

Per la misura dei tempi di rilassamento T_1 e T_2 sono state sviluppate specifiche se-

quenze di impulsi definite nei paragrafi successivi.

A.2 Misura di T_2 : decadimento dell'eco di Hahn

Quando la magnetizzazione è ruotata di $\pi/2$, viene a trovarsi nel piano xy . A causa di inhomogeneità locali del campo magnetico, i singoli spins precedono a frequenze leggermente diverse, causando un defasamento delle componenti individuali di M_x e M_y facendo diminuire la magnetizzazione trasversale. E' possibile rifocalizzare la magnetizzazione nel piano xy , annullando l'effetto delle inhomogeneità di campo e di altri processi reversibili, applicando un impulso π dopo un tempo τ dal primo impulso di $\pi/2$. In questo modo, si ripristina la magnetizzazione trasversale dopo un tempo 2τ : questo fenomeno è noto come Eco di Hahn [144] (figura A.4).

Misurando le intensità degli echi di Hahn a diversi tempi τ , si ottiene un grafico di intensità (proporzionale alla magnetizzazione trasversale) contro il tempo τ . Normalmente questo grafico mostra un decadimento di tipo esponenziale dell'intensità. Da questo grafico si può determinare, mediante procedure di fitting, il tempo di decadimento T_2 dovuto alla perdita irreversibile di fase tra gli spin.

A.3 Misura di T_2 : Sequenza Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)

La rifocalizzazione della coerenza che forma l'echo di Hahn non è completa se il campo che ogni spin sente cambia nel corso dell'esperimento. Questi cambiamenti possono essere attribuiti alla diffusione rotazionale o traslazionale, o all'effetto dell'interazione dipolare tra spin elettronici e spin nucleari.

La misura del tempo T_2 può essere effettuata anche con l'esperimento di CPMG (Carr Purcell Meiboom Gill) originariamente introdotto da Carr e Purcell [145] e successivamente migliorata da Meiboom e Gill [146]. In questo esperimento ad un impulso $\frac{\pi}{2}$ vengono fatti seguire, dopo un tempo τ una serie di impulsi π di rifocalizzazione, secondo la sequenza $(\frac{\pi}{2}_x - (\tau - \pi_y - \tau - echo)_n)$.

Questo insieme di impulsi π seguiti da eco di spin permettono di misurare un tempo di decoerenza T_2 indipendente da effetti strumentali ma anche da effetti di diffusione. In questo modo, se le due sequenze di misura di T_2 (Eco di Hahn e CPMG) forniscono risultati diversi, si possono avere indicazioni sulla presenza e sul diverso contributo di alcuni dei processi che conducono a defasamento degli spins.

La presenza di spin nucleari nelle vicinanze di uno spin elettronico cambia campo magnetico locale della specie paramagnetica, questo fenomeno è noto come diffusione spettrale, e nell'ambito della QIP la sua presenza comporta decoerenza.

La diffusione di spin nucleare è un importante processo di rilassamento per radicali organici allo stato solido come conseguenza della presenza di molti protoni nell'ambiente che circonda l'elettrone spaiato [147].

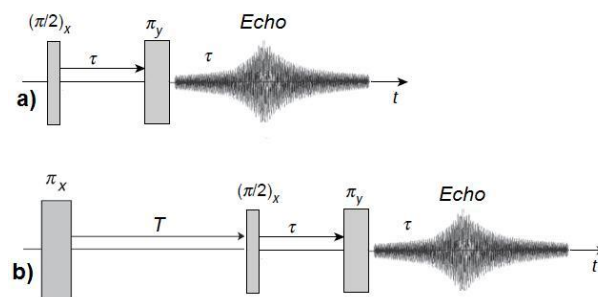


Figura A.4: Sequenze di impulsi usati per la misura di a) T_2 (Eco di Hahn) e b) T_1 (*inversion recovery*).

A.4 Misura di T_1

Il tempo di rilassamento T_1 , è normalmente misurato usando una sequenza a due impulsi nota come esperimento di *Inversion Recovery*. Questo esperimento inizia con un impulso π che causa un'inversione dell'orientazione della magnetizzazione M_0 da $+z$ a $-z$. Il ripristino della magnetizzazione longitudinale può essere misurato inviando un impulso di $\frac{\pi}{2}$ dopo un tempo T , e misurando la magnetizzazione trasversale in uno dei vari modi possibili.

In EPR ad impulsi si preferisce una sequenza di rivelazione della magnetizzazione

trasversale mediante un eco di Hahn. A diversi valori del tempo di attesa T si misurano diverse intensità dell'eco di Hahn. Lo schema (sequenza) di impulsi dell'esperimento di *Inversion Recovery* è quindi:

$$\pi - T - \pi/2 - \tau - \pi - \tau - \text{echo}$$

in cui T varia mentre τ è tenuto fisso (figura A.4). L'intensità dell'eco di Hahn segue una curva di tipo esponenziale, e dal fitting dei dati sperimentali si ottiene la costante di tempo T_1 .

Bibliografia

- [1] R. Cleve D.P. DiVincenzo N. Margolus P. Shor T. Stealot J.A. Smolin H. Weinfurter A. Bareco, C.H. Bennett. *Phys. Rev. A.*, 52:2457, 1995.
- [2] D.P. DiVincenzo. *Fortschritte der Physik*, 48:771, 2000.
- [3] B.E. King W.M. Itano D.J. Wineland C. Monroe, D.M. Meekhof. *Phys. Rev. Lett.*, 75:4714, 1995.
- [4] S. Lloyd. *Science*, 261:1569, 1993.
- [5] M. Kubinec I.L. Chuang, N. Gershenfeld. *Phys. Rev. Lett.*, 80:3408, 1998.
- [6] T.F. Havel D. G. Cory, A. F. Fahmy. *Proc. Natl. Acad. Sci*, 94:1634, 1997.
- [7] G. Breyta C.S. Yannoni M.H. Sherwood I.L. Chuang L.M.K. Vandersypen, M. Steken. *Nature*, 414:883, 2001.
- [8] E. Joselevich G. Y. Tseng C. Cheung C Lieber T. Rueckes, K. Kim. *Science*, 289, 2000.
- [9] Harneit W. *Phys. Rev. A*, 65:032322, 2002.
- [10] Gaebel T. *Nature Phys.*, 2:408, 2006.
- [11] B. E. Kane. *Nature*, 393:133, 1998.
- [12] E. Coronado D. Loss J. R. G. Lehmann, A. Gaita-Arino. *Nature Nanotechnology*, 2:312, 2007.
- [13] J. J. L. Morton S. J. Blundell A. M. Tyryshkin G. A. Timco R. E. P. Winpenny A. Ardavan, O. Rival. *Phys. Rev. Lett.*, 98:057201, 2007.
- [14] T. Mitra B. Tsukerblat A. MQller B. Barbara S. Bertaina, S. Gambarelli. *Nature*, 453:203, 2008.
- [15] A. Ardavan K. Porfyraakis S. A. Lyon G. A. D. Briggs J. J. L. Morton, A. M. Tyryshkin. *Phys. Rev. Lett.*, 95:200501, 2005.
- [16] J. Salem D. S. Betune C. S. Yannoni R. D. Johnson, M.S. de Vries. *Nature*, 355:239, 1992.
- [17] N. Nayashi H. Sato M. Ohkohchi Y. Ando Y. Saito H. Shinohara, H. Yamaguchi. *J. Phys. Chem.*, 97:4259, 1993.

- [18] Y. Saito H. Shinohara, H. Sato. *J. Phys. Chem.*, 96:3571, 1992.
- [19] T. Akasaka and S. Nagase. *Endofullerenes: a new family of carbon clusters*. Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [20] B. Pietzak M. Waiblinger A. Weidinger C. Knapp, K.-P. Dinse. *Chem. Phys. Lett.*, 272:433, 1997.
- [21] A. Weidinger M. Hohne R. Alcalá J. M. Spaeth T. Almeida Murphy, T. Pawlik. *Phys. Rev. Lett.*, 77:1075, 1996.
- [22] T. Almeida Murphy A. Weidinger M. Hoone E. Dietel A. Hirsch B. Pietzak, M. Waiblinger. *Carbon*, 36:613, 1998.
- [23] C. Meyer W. Harneit A. Weidinger P. Jakes, K.-P. Dinse. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5:4080, 2003.
- [24] G. A. D. Briggs T. J. S. Dennis M. Kanai, K. Porfyrakis. *Chem. Commun.*, page 210, 2004.
- [25] W. Harneit A. Weinger E. Dietel A. Hirsch M. Waiblinger, K. Lips. *Phys. Rev. B*, 63:045421, 2001.
- [26] K. Lips W. Harneit P. Jakes A. Weidinger K-P. Dinse M. Waiblinger, B. Goedde. *AIP Conf. Proc.*, 544:195, 2000.
- [27] M. Mehring M. Waiblinger A. Weidinger S. Knorr, A. Grupp. *AIP Conference Proceedings*, 544:191, 2000.
- [28] C. Knapp N. Weiden K.-P. Dinse, H. Kass. *Carbon*, 38:1635, 2000.
- [29] H. Kass K.-P. Dinse B. Pietzak M. Waiblinger-A. Weidinger C. Knapp, N. Weiden. *Mol. Phys.*, 95:999, 1998.
- [30] A. Ardavan K. Porfyrakis S. A. Lyon G. A. D. Briggs J. J. L. Morton, A. M. Tyryshkin. *J. Chem. Phys.*, 124:014508, 2006.
- [31] A. Ardavan K. Porfyrakis S. A. Lyon G. A. D. Briggs J. J. L. Morton, A. M. Tyryshkin. *Phys. Rev. B*, 76:085418, 2007.
- [32] A. Hirsch and M. Brettreich. *Fullerene: Chemistry and Reactions*. Wiley-VCH, 2005.

- [33] T. Almeida Murphy A. Weidinger M. Hohne E. Dietel A. Hirsch B. Pietzak, M. Waiblinger. *Chem. Phys. Lett.*, 279:259, 1997.
- [34] B. Pietzak M. Waiblinger K. Lips A. Weidinger A. Gruss K.P. Dinse E. Dietel, A. Hirsch. *J. Am. Chem. Soc.*, 121:2432, 1999.
- [35] C. Corvaja S. Bolzonella W. Harneit M. Maggini L. Franco, S. Ceola. *Chem. Phys. Lett.*, 422:100, 2006.
- [36] P. Jakes N. Weiden K.-P. Dinse A. Weidinger B. Goedde, M. Waiblinger. *Chem. Phys. Lett.*, 334:12, 2001.
- [37] M. R. Sambrook K. Porfyrakis A. Ardavan G. A. D. Briggs J. Zhang, J. J.L. Morton. *Chem. Phys. Lett.*, 432:523, 2006.
- [38] J. L. Segura N. Martin. *Chem. Soc. Rev.*, 29:13, 2000.
- [39] T. J. Hingston J. Zhang A. Ardavan G. A. D. Briggs K. Porfyrakis, M. R. Sambrook. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 244:3849, 2007.
- [40] J. J. L. Morton M. R. Sambrook J. Harer L. Xiao A. Ardavan G. A. D. Briggs J. Zhang, K. Porfyrakis. *J. Phys. Chem. C*, 191:315, 2008.
- [41] A. Cattani L. Moroder M. Seitz H. E. Gaub T. Hugel, N. B. Holland. *Science*, 296:1103, 2002.
- [42] A. N. Khlobystov D. A. Britz. *Chem. Soc. Rev.*, 35:637, 2006.
- [43] Q. Wang M. Lundstrom H. J. Dai A. Javey, J. Gaa. *Nature*, 424:654, 2003.
- [44] S.-J. Kahng G. Kim Y.-W. Son J. Ihm H. Kato Z. W. Wang T. Okazaki H. Shinohara Y. Kuk J. Lee, H. Kim. *Nature*, 415:1005, 2002.
- [45] H. Rauf T. Pichler J. Bernardi-H. Peterlik L. Korecz F. Fulop A. Janossy F. Simon, H. Kuzmany. *Chem. Phys. Lett.*, 383:362, 2004.
- [46] B. Nafradi L. Korecz L. Forro-F. Simon S. Toth, D. Quintavalle. *Phys. Rev. B*, 77:214409, 2008.
- [47] K. Lips A. Weidinger P. Jakes-K. P. Dinse C. Meyer, W. Harneit. *Phys. Rev. A*, 65:061201, 2002.
- [48] W. Harneit H.I. Suss J. Hulliger-J. Nuss M. Jansen B. Naydenov, C. Spudat. *Chem. Phys. Lett.*, 424:327, 2006.

- [49] D. S. Bethune R. D. Johnson D. D. Chambliss M. S. de Vries H. E. Hunziker H. R. Wendt R. J. Wilson, G. Meijer. *Nature*, 348:621, 1990.
- [50] M. Stohr T. Jung D. Bonifazi F. Cheng F. Diederich H. Spillmann, A. Kiebele. *Adv. Mater.*, 18:275, 2006.
- [51] P. Bauerle E. Mena-Osteritz. *Adv. Mater.*, 18:447, 2006.
- [52] B. Naydenov S. Schaefer M. Scheloske W. Harneit, K. Huebener. *Phys. stat. sol. (b)*, 244:3879, 2007.
- [53] D. Suter and K. Lim. *Phys. Rev. A*, 65:052309, 2002.
- [54] J. Twamley. *Phys. Rev. A*, 67:052318, 2003.
- [55] P. C. Hammel V. I. Tsifrinovich G. P. Berman, G. D. Doolen. *Phys. Rev. B*, 61:14694, 2000.
- [56] J. E. Demuth A.J. Castellano Y. Manassen, R. J. Hamers. *Phys. Rev. Lett.*, 62:2531, 1989.
- [57] M.E. Welland C. Durkan. *Appl. Phys. Lett.*, 80:458, 2002.
- [58] M. W. Bayerl M. Stutzmann, M. S. Brandt. *J. Non-Cryst. Solids*, 266:1, 2000.
- [59] W. Harneit C. Boehme K. Fostiropoulos H. Angermann J. Rappich J. Behrends K. Lips S. Shaefer, K. Huebener. *Solid State Sciences*, 10:1314, 2008.
- [60] J. A. Rodriguez E. Barrado. *J. Chromatogr. A*, 1128:189, 2006.
- [61] F. Prieto J. Medina E. Barrado, J. A. Rodriguez. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351:906, 2005.
- [62] B. Lebeau K. Patarin Galo J. de A. Soler-Illia, C. Sanchez. *Chem. Rev.*, 102:4093, 2002.
- [63] K. K. Unger M. Grun, I. Lauer. *Adv. Mater.*, 9:254, 1997.
- [64] B. Pietzak T. Almeida Murphy A. Weidinger, M. Waiblinger. *Appl. Phys. A*, 66:287, 1998.
- [65] O. Ermer. *Helv. Chim. Acta*, 74:1339, 1991.
- [66] C.L. Raston J.L. Atwood, G.A. Koutsantonis. *Nature*, 368:229, 1994.
- [67] C. A. Reed P. D. W. Boyd. *Acc. Chem. Res.*, 38:235, 2005.

- [68] S. Scorrano M. Prato, M. Maggini. *J. Am. Chem. Soc.*, 115:9798, 1993.
- [69] A. Schweiger E. Stoll. *J. Magn. Reson.*, 178:42, 2006.
- [70] M. H. Levitt. *Spin Dynamics*. Wiley & Sons Inc., New York, 2007.
- [71] J. J. L. Morton. PhD thesis, University of Oxford, 2006.
- [72] J. Du C. Ju, D. Suter. *Phys. Rev. A*, 75:012318, 2007.
- [73] M. Prato and M. Maggini. *Acc. Chem. Res.*, 31:519, 1998.
- [74] A. Weidinger D. Suter J. Twamley W. Harneit, C. Meyer. *Phys. stat. sol. (b)*, 233:453, 2002.
- [75] J. K. Sorensen T. Bjornholm J. M. van Ruitenbeek H. S. J. van der Zant C. A. Martin, D. Ding. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:13198, 2008.
- [76] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics, Seventh Edition*. Wiley & Sons Inc., New York, 2003.
- [77] G. Arduini G. Ruani S. Shinkai T. Suzuki F. Uguzzoli R. Caciuffo B. Paci, G. Amoretti. *Phys. Rev. B*, 55:5566, 1997.
- [78] J. Isoya S. Yamasaki E. Abe, K. M. Itoh. *Phys. Rev. B*, 70:033204, 2004.
- [79] A. V. Astashkin A. M. Raitsimring A. M. Tyryshkin, S. A. Lyon. *Phys. Rev. B*, 68:193207, 2003.
- [80] S. Das Sarma R. de Sousa. *Phys. Rev. B*, 68:115322, 2003.
- [81] K. MacLean S. E. Barrett A. E. Dementyev, D. Li. *Phys. Rev. B*, 68:153302, 2003.
- [82] K. Maitra B. C. Noll S. L. Phillips P. M. Van Calcar A. L. Balch M. M. Olmstead, D. A. Costa. *Chem. Soc. Rev.*, 121:7090, 1999.
- [83] S. C. Benjamin K. Porfyrakis G. A. D. Briggs A. M. Tyryshkin S. A. Lyon A. Ardavan, J. J. L. Morton. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 11:3874, 2007.
- [84] A. Steane. *Phys. Rev. A*, 68:042322, 2003.
- [85] A. G. Marrani E. A. Dalchiale F. Decker R. Zanoni M. Prato D. Bonifazi F. Cattaruzza, A. Llanes-Palls. *J. Mater. Chem.*, 18:1570, 2008.
- [86] K. Chen X. Shi, W. B. Caldwell and C. A. Mirkin. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:11598, 1994.

- [87] M. G. Lopez F. Diederich. *Chem. Soc. Rev.*, 28:263, 1999.
- [88] M. Sundahl G. Westman T. Andersson, K. Nilsson and O. Wennerstrom. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, page 604, 1992.
- [89] J. L. Atwood M. J. Barnes C. L. Raston R. S. Burkhalter J. W. Steed, P. C. Junk. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:10346, 1994.
- [90] A. Fragoso P. Prados J. de Mendoza L. Echegoyen S. Zhang, A. Palkar. *Chem. Mater.*, 17:2063, 2005.
- [91] K. H. No R. Muthukrishnan C. D. Gutsche, B. Dhawan. *J. Am. Chem. Soc.*, 103:3782, 1981.
- [92] F. Sandone R. Ungaro L. Baldini, A. Casnati. *Chem. Soc. Rev.*, 36:254, 2007.
- [93] C. Massera A. Casnati F. Ugozzoli R. Ungaro L. Baldini, F. Sansone. *Inorganica Chimica Acta*, 3:970, 2007.
- [94] G. Donofrio L. Baldini A. Casnati R. Ungaro V. Bagnacani, F. Sansone. *Org. Lett.*, 10:3953, 2008.
- [95] K. Nakashima T. Suzuki and S. Shinkai. *Chem. Lett.*, page 699, 1994.
- [96] J. W. Verhoeven G. H. Nachtgeal A. P. M. Kentgens R. W. Williams, J. M. Zwieter. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:6965, 1994.
- [97] G. Capuzzi P. Baglioni L. Dei, P. Lonostro. *Langmuir*, 14:4143, 1998.
- [98] T. Akiyama S. Yamada M. Sano Y. Kanekiyo S. Shinkai T. Hatano, A. Ikeda. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, page 909, 2000.
- [99] H. M. Zhang L. J. Wan Q. Y. Zheng C. L. Bai G. B. Pan, J. M. Liu. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 42:2747, 2003.
- [100] S. Zhang and L. Echegoyen. *J. Org. Chem.*, 70:9874, 2005.
- [101] R. L. Carroll C. B. Gorman. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 41:4378, 2002.
- [102] D. Cahen A. Vilan, A. Shanzer. *Nature*, 404:166, 2000.
- [103] J. M. Buriak. *Chem. Rev.*, 102:1271, 2002.
- [104] G. W. Trucks K. Raghavachari G. S. Hirashi, Y. J. Chabal. *Appl. Phys. Lett.*, 56:656, 1990.

- [105] M. A. Hines T. A. Newton, J. A. Boiani. *Surf. Sci.*, 430:67, 1999.
- [106] W. J. Feng and B. Miller. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1:172, 1998.
- [107] W. J. Feng and B. Miller. *Langmuir*, 15:3152, 1999.
- [108] M. Maggini G. Fois G. Mistura D. Dattilo, L. Armelao. *Langmuir*, 22:8764, 2006.
- [109] R. Blossey. *Nat. Mater.*, 2:301, 2003.
- [110] M. Maggini M. Rossetto E. Rossi T. Carofiglio, P. Donnola. *Adv. Synth. Catal.*, 350:2815, 2008.
- [111] D. Quéré P. G. de Gennes, F. Brochard-Wyart. *Capillarity and Wetting Phenomena*. Springer: New York, 2003.
- [112] M. Favazza-P. Nativo L. I. Fragalà D. Gatteschi G. Condorelli, A. Motta. *Chem. Eur. J.*, 12:3558, 2006.
- [113] W. H. Weinberg N. S. J. Lewis A. Bansal, X. Li. *Phys. Chem. B*, 105:10266, 2001.
- [114] I. L. Swift. *Surf. Interface Anal.*, 4:47, 1982.
- [115] M. Favazza P. Nativo L. I. Fragalà M. Busi E. Menozzi E. Dalcanale L. Cristofolini G. Condorelli, A. Motta. *Langmuir*, 22:11126, 2006.
- [116] G. Heij G. Meijer H Zuilhof E. J. R. Sudholter A. B. Sieval, R. Linke. *Langmuir*, 17:7554, 2001.
- [117] F. Giannazzo V. Ranieri A. Caneschi I. Fragalà D. Gatteschi G. Condorelli, A. Motta. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43:4081, 2004.
- [118] P. Sharpe D. D. M. Wayner P. Allongue R. Boukherroub, S. Morin. *Langmuir*, 16:7429, 2000.
- [119] M. Delamar M. Leclerc M. Chehimi E. Pigois, D. Gayot. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 53:79, 1990.
- [120] A. D. Bokare and A. Patnaik. *J. Chem. Phys.*, 119:4529, 2003.
- [121] J. W. M. Nissink M. R. Linford J. H. van der Maas W.H. de Jeu H. Zuilhof E-J. R. Sudholter A.B. Sieval, A. L. Demirel. *Langmuir*, 14:1759, 1998.
- [122] X. Zhao R. J. Hamers L. M. J. Smith T. Strother, W. Cai. *J. Am. Chem. Soc.*, 122:1205, 2000.

- [123] M. J. Sailor C. W. Gurtner, A. W. Wun. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 38:1966, 1999.
- [124] M. J. Allen J. M. Buriak J. M. Holland, M. P. Stewart. *J. Solid State Chem.*, 147:251, 1999.
- [125] Y. Sun G. Jiang G. S. Strossman P. Pianetta M. R. Linford T. L. Niederhauser, Y.-Y. Lua. *Chem. Mater.*, 14:27, 2002.
- [126] J. M. Buriak M. P. Stewart. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23:3257, 1998.
- [127] L. Brus. *J. Phys. Chem.*, 98:3515, 1994.
- [128] A. B. Bocarsly M. T. Kelly, J. K. M. Chun. *Appl. Phys. Lett.*, 64:1693, 1994.
- [129] K Baberschke M. Farle, M. Zomack. *Surf. Sci.*, 160:205, 1985.
- [130] U. J. Katter T. Risse H.-J. Freund H. Schlienz, M. Beckendorf. *Phys. Rev. Lett.*, 74:761, 1995.
- [131] M. Beckendorf U. J. Katter H. Schlienz H. Hamann H.-J. Freund T. Risse, T. Hill. *Langmuir*, 12:5512, 1996.
- [132] D. Goldfarb R. Naaman S. Ruthstein, R. Artzi. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7:524, 2005.
- [133] G. F. Pedulli C. Gentilini S. Polizzi P. Pengo P. Scrimin L. Pasquato M. Lucarini, P. Franchi. *J. Am. Chem. Soc.*, 127:16384, 2005.
- [134] B. C. Gilbert V. Chechik P. Ionita, A. Caragheorgheopl. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:9048, 2002.
- [135] M. A. Voinov A. I. Smirnov V. Chechik V. K. Khlestkin, J. F. Polienko. *Langmuir*, 24:609, 2008.
- [136] L. Ding Y. Liu D. Zhu D. Zhang, Y. Xu. *Chem. Phys. Lett.*, 304:236, 1999.
- [137] L. Gorini F. M. Piras F.M A. Caneschi A. Magnani S. Menichetti D. Gatteschi M. Mannini, L. Sorace. *Langmuir*, 23:2389, 2007.
- [138] B. R. Horrocks A. Houlton D. R. Worrall J. E. Bateman, R. D. Eagling. *Chem. Commun.*, page 2275, 1997.
- [139] M. Maggini G. Fois G. Mistura D. Dattilo, L. Armelao. *Langmuir*, 23:12945, 2007.
- [140] P. W. Sobol K. D. Bomben J. F. Moulder, W. F. Stickle. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer: Eden Prairie, MN, 1992.

- [141] O. Jürgens J. Santiso C. Rovira J. Veciana A. Figueras J. Caro, J. Fraxedas. *Adv. Mater.*, 10:608, 1998.
- [142] R. J. Berliner. *Spin Labeling, Theory and Applications*. Academic Press, New York, 1979.
- [143] A. Schweiger and G. Jeschke. *Principle of Pulsed Paramagnetic Resonance*. Oxford University Press, Oxford, Uk; New York, 2001.
- [144] E.L. Hahn. *Phys. Rev.*, 80:580, 1950.
- [145] H.Y. Carr and E.M. Purcell. *Phys. Rev.*, 94:630, 1954.
- [146] S. Meiboom and D. Gill. *Rev. Sci. Instrum.*, 29:688, 1958.
- [147] G. R. Eaton J. R. Harbridge, S. S. Eaton. *J. Mag. Res.*, 164:44, 2003.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia la Banca di Risparmio di Padova e Rovigo, ora CARIPARO per il supporto finanziario.

Alla fine di questo percorso, è doveroso ringraziare chi, in diversi modi, ha contribuito a raggiungere questo traguardo.

Grazie al Prof. M. Maggini che mi ha ospitato nei suoi laboratori durante questi tre anni di dottorato e per avermi insegnato molto riguardo la sintesi organica. Mi sento decisamente fortunato ad esser stato accolto nel suo gruppo e ad aver potuto lavorare con lui.

Grazie ai Proff. M. Casarin (direttore della Scuola di Dottorato), A. Polimeno, D. Dal Zoppo e C. Corvaja per gli innumerevoli spunti di crescita personale.

Ringrazio di cuore il Dr. Lorenzo Franco, che ha condiviso con me questo progetto di dottorato e le sue infinite conoscenze nel campo della spettroscopia EPR. La collaborazione e le nostre discussioni amichevoli sono state per me motivo di crescita e costituiscono un piacevole ricordo.

Un grazie alla Dott.ssa Lidia Armelao per le misure XPS, AFM e la sua grande disponibilità.

Grazie al gruppo del Prof. F. Gasparrini dell'Università "La Sapienza" di Roma per l'aiuto nello sviluppo della HPLMC.

I thank Prof. Wolfgang Harneit for the $N@C_{60}$ sample.

Grazie a tutti gli amici, a quelle fantastiche persone con cui ho avuto il piacere di lavorare e stare insieme durante questi anni: Marco, Luca, Paola, Emiliano, Elisa, Andrea, Milko, Pascal, Francesco, Iria, Marta, Serena. Un ringraziamento particolare va a quanti hanno contribuito alla realizzazione di questa tesi con le numerose riletture (Luca e Paola).

Grazie al Dr. Enzo Menna, al Dr. Tommaso Carofiglio e al Dr. Luca Baù per le utili discussioni.

Infine, ma non per questo meno importanti, un grazie alla mia famiglia, a mia madre, a mio padre e a Federico per il loro amore e il loro supporto in molti momenti belli e brutti di questi anni.

Ed eccoci alla fine, dove il mio più grande, sentito e appassionato grazie va a lei, ad Elena. Con la sua costante presenza è sempre stata capace di dirmi le giuste parole per aiutarmi in tutti i momenti di questi anni passati assieme, specialmente in quelli più difficoltosi. E' sempre con me, contribuendo a rendere bellissima questa avventura, anche rinunciando a qualcosa pur di condividere con me ogni momento ed io ho un solo rammarico: l'impossibilità di trovare le giuste parole per dirle grazie.