



Kraków, 3 marca 2020 r.

## ***Uzyskiwanie i obserwacja pojedynczych magnetyków molekularnych na powierzchni krzemionki***

*Dzięki najnowszym badaniom w zakresie uzyskiwania pojedynczych molekuł magnetycznych (SMM) naukowcy poczynili kolejny krok na drodze do uzyskania supergęstych pamięci magnetycznych oraz molekularnych sieci neuronowych, a zwłaszcza budowy pamięci autoasocjacyjnych i systemów optymalizacji wielokryterialnej działających na wzór ludzkiego mózgu. Ponadto udało się tego dokonać dzięki zastosowaniu metod dostępnych w przeciętnym laboratorium chemicznym.*

W jednym milimetrze kwadratowym nośnika magnetycznego nawet 100 milionów bitów? Sieci neuronowe zbudowane z pojedynczych molekuł? Prace prowadzone przez zespół kierowany przez dr. hab. Łukasza Laskowskiego z Zakładu Inżynierii Molekularnej i Nanoelektroniki Instytutu Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk nad separacją pojedynczych cząsteczek magnetyków molekularnych przybliżają nas do osiągnięcia tych celów.

Do końca lat osiemdziesiątych panowało przekonanie, że własności ferromagnetyczne są związane ze strukturą krystaliczną i mogą dotyczyć jedynie ciał krystalicznych o odpowiednio dużych rozmiarach. Jednak w roku 1991 pojawił się materiał zbudowany z molekuł  $Mn_{12}O_{12}(OAc)_{16}(H_2O)_4$ , skrótowo nazwany  $Mn_{12}$  – który zaprzeczył temu utartemu pogładowi. Okazało się, że poniżej pewnej temperatury ów materiał wykazuje cechy ferromagnetyka. Co istotne, wspomniane własności magnetyczne nie wynikały z własności struktury krystalicznej, tak jak w przypadku ferromagnetyków, ale z cech pojedynczej molekuły. Dlatego też materiały tego typu nazwano magnetykami molekularnymi (SMM – single-molecule magnet).

Nietrudno wyobrazić sobie zastosowania takich związków, na przykład w supergęstych jednostkach pamięci czy też elementach sieci neuronowych. Wydawałoby się zatem, że magnetyki molekularne szybko wejdą do powszechnego użytku. Tak się jednak nie stało. Na przeszkodzie stanęły problemy z ich separacją oraz uzyskaniem odpowiedniego układu pojedynczych cząsteczek oddalonych od siebie na tyle, aby nie wpływały na siebie nawzajem. Co więcej, po uzyskaniu takiego układu należało opracować metodę obserwacji molekuł o rozmiarach zaledwie 2 nm.

Jak zatem w pełni wykorzystać własności magnetyków molekularnych? W jaki sposób rozłożyć na powierzchni pojedyncze cząsteczki takiego materiału, tak aby nie utraciły swoich własności? Jak zweryfikować taki układ? Czy konieczne jest do tego celu użycie kosmicznych technologii?

Podstawowym założeniem prac było uzyskanie rozseparowanych molekuł magnetycznych na powierzchni neutralnej magnetycznie oraz bezpośrednia obserwacja takich molekuł bez zastosowania zaawansowanych technik laboratoryjnych. Priorytetem było późniejsze wykorzystanie opracowanych procedur do zastosowań technologicznych. Po dokonaniu wyboru charakterystyki materiału pod kątem cech fizykochemicznych i mechanicznych oraz struktury molekularnej należało opracować procedurę syntezy w taki sposób, aby atomy same ułożyły się w oczekiwany sposób, tworząc pożądaną nanomateriał. Następnie badacze musieli dokonać wyboru magnetyka molekularnego, podłoża (matrycy), rodzaju zakotwiczenia molekuł na powierzchni podłoża, sposobu kontrolowania ich rozkładu i odległości pomiędzy nimi oraz metody bezpośredniej obserwacji takich cząsteczek.

Na etapie wyboru możliwych typów magnetyków molekularnych za najbardziej rokujący został uznany związek  $Mn_{12}$ . Ta molekula posiada wysoki spin w stanie podstawowym  $S = 10$ , ma zatem silny moment magnetyczny. Dzięki wprowadzeniu pewnych modyfikacji uzyskano rozpuszczalną formę  $Mn_{12}$ , która dodatkowo okazała się bardziej odporna na warunki atmosferyczne.

Rozpatrując typ i formę użytego podłoża, naukowcy wzięli pod uwagę aspekt obserwacji otrzymanego materiału. Jednoznacznym potwierdzeniem sukcesu byłaby bezpośrednia obserwacja molekuł  $Mn_{12}$  na powierzchni matrycy. Było to jednak trudne z powodu ich niewielkich rozmiarów rzędu 2 nm. Rozwiązaniem okazało się zastosowanie sferycznej krzemionki. Magnetyki molekularne osadzono na kulkach krzemionkowych o średnicy około 300 nm. Dzięki sferycznemu kształtowi i względnie małym rozmiarom takiego podłoża można je było dokładnie obserwować przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). W szczególności badacze skupili się na obserwacji samego horyzontu (obrzeża) takiej sfery i obserwacji zakotwiczonych na niej molekuł magnetycznych (rys. 1 i 2).

Powierzchnia krzemionki wybranej jako podłoże do osadzania molekuł magnetycznych posiada liczne grupy wodorotlenowe, które następnie mogą być przekształcone w grupy kotwiczące. Metoda kotwiczenia molekuł polega na przyłączaniu do powierzchniowych grup wodorotlenowych grup butylo-nitrylowych przekształcanych poprzez hydrolizę w propylo- i karboksylowe. Te z kolei z łatwością wychwytyją i unieruchamiają pojedyncze molekuly  $Mn_{12}$ . Problem kontrolowania rozkładu kotwic został natomiast rozwiązany przy pomocy grup dystansowych, co pozwala na monitorowanie dystrybucji grup kotwiczących jeszcze na etapie syntezy.

Materiały były syntetyzowane w laboratorium Zakładu Inżynierii Molekularnej i Nanoelektroniki IFJ PAN. Prace nad nimi trwały od 2018 roku. Otrzymane substancje zostały zbadane pod względem własności strukturalnych z wykorzystaniem mikroskopii TEM oraz spektroskopii wibracyjnej. Własności magnetyczne wyznaczono za pomocą magnetometrii SQUID.

Uzyskane rezultaty w sposób jednoznaczny dowodzą, że grupie udało się rozmieścić pojedyncze cząsteczki magnetyczne na powierzchni krzemionki. Procedura jest powtarzalna i nieskomplikowana, dzięki czemu może być stosowana przez naukowców i przedstawicieli przemysłu dysponujących przeciętnie wyposażonymi laboratoriami. Dodatkowo zaimplementowano bardzo prostą metodę bezpośredniej obserwacji niewielkich molekuł osadzonych na podłożu krzemionkowym – molekuly  $Mn_{12}$  były znakomicie widoczne zwłaszcza w okolicach horyzontu sferycznej krzemionki przy użyciu mikroskopii TEM. Nikt wcześniej nie stosował takiej procedury. Niemniej ważnym osiągnięciem badawczym okazało się udowodnienie, że magnetyki molekularne zachowują swoje własności, nawet gdy są odseparowane od siebie i osadzone na podłożu. Dodatkowo możliwe było określenie sposobu kotwiczenia molekuł magnetycznych w zależności od koncentracji grup kotwiczących.

Otrzymane wyniki są bardzo istotne i zachęcające do dalszych prac nad tego typu materiałami. Aktualnie zespół pracuje nad opracowaniem szczegółowych wyników pomiarów magnetycznych dla analizowanych substancji w funkcji koncentracji molekuł  $Mn_{12}$ . Naukowcy badają również trwałość wytwarzanych nanokompozytów. Kolejnym krokiem będzie regularyzacja otrzymanych układów. Obecnie odległość pomiędzy molekułami magnetycznymi jest regulowana w sposób statystyczny, docelowo jednak magnetyki molekularne  $Mn_{12}$  mają być rozmieszczone na powierzchni w układzie regularnym heksagonalnym. Będzie to możliwe dzięki zastosowaniu mezoporowatej krzemionki o uporządkowanej strukturze kanałów w postaci cienkiej warstwy oraz precyzyjnej wieloetapowej funkcjonalizacji podłoża.

Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego Polskiej Akademii Nauk (IFJ PAN) w Krakowie zajmuje się strukturą materii i własnościami oddziaływań fundamentalnych od skali kosmicznej po wnętrza cząstek elementarnych. Wyniki badań – obejmujących fizykę i astrofizykę cząstek, fizykę jądrową i oddziaływań silnych, fazy skondensowanej materii, fizykę medyczną, inżynierię nanomateriałów, geofizykę, biologię radiacyjną i środowiskową, radiochemię, dozymetrię oraz fizykę i ochronę środowiska – są każdego roku przedstawiane w ponad 600 artykułach publikowanych w recenzowanych wysoko punktowanych czasopismach naukowych. Częścią Instytutu jest nowoczesne Centrum Cyklotronowe Bronowice, unikalny w skali europejskiej ośrodek obok badań naukowych zajmujący się terapią protonową nowotworów. IFJ PAN jest członkiem Krakowskiego Konsorcjum Naukowego „Materia-Energia-Przyszłość”

o statusie Krajowego Naukowego Ośrodka Wiodącego (KNOW) na lata 2012-2017. Instytut zatrudnia ponad pół tysiąca pracowników. W 2017 roku Komisja Europejska przyznała IFJ PAN prestiżowe wyróżnienie „HR Excellence in Research” jako instytucji stosującej zasady „Europejskiej Karty Naukowca” i „Kodeksu Postępowania przy rekrutacji pracowników naukowych”. W kategoryzacji MNiSW Instytut został zaliczony do kategorii naukowej A+ w grupie nauk ścisłych i inżynierskich.

#### **KONTAKT:**

dr hab. Łukasz Laskowski  
Instytut Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk  
tel.: +48 12 662 8263  
e-mail: lukasz.laskowski@ifj.edu.pl

#### **PUBLIKACJE NAUKOWE:**

1. „How to Control the Distribution of Anchored, Mn<sub>12</sub>-Stearate, Single-Molecule Magnets”  
Magdalena Laskowska, Oleksandr Pastukh, Dominika Kuźma, Łukasz Laskowski  
*Nanomaterials* **2019**, 9, 1730  
DOI: 10.3390/nano9121730
2. „The Separation of the Mn<sub>12</sub> Single-Molecule Magnets onto Spherical Silica Nanoparticles”  
Łukasz Laskowski, Iwan Kityk, Piotr Konieczny, Oleksandr Pastukh, Mateusz Schabikowski i Magdalena Laskowska  
*Nanomaterials* **2019**, 9, 764  
DOI:10.3390/nano9050764

#### **POWIĄZANE STRONY WWW:**

<http://www.ifj.edu.pl/>  
Strona Instytutu Fizyki Jądrowej Polskiej Akademii Nauk

<http://press.ifj.edu.pl/>  
Serwis prasowy Instytutu Fizyki Jądrowej PAN

#### **MATERIAŁY GRAFICZNE:**

**Fig1PI\_s.jpg** HR: <http://press.ifj.edu.pl/news/2020/03/03/Fig1PI.jpg>  
Schemat prezentowanego nanokompozytu złożonego z magnetyków molekularnych Mn<sub>12</sub> rozseparowanych na powierzchni sferycznej krzemionki. (Źródło: IFJ PAN)

**Fig2PI\_s.jpg** HR: <http://press.ifj.edu.pl/news/2020/03/03/Fig2PI.jpg>  
Zdjęcia mikroskopowe (transmisyjny mikroskop elektronowy) poszczególnych etapów syntezy nanokompozytu złożonego z magnetyków molekularnych Mn<sub>12</sub> rozseparowanych na powierzchni sferycznej krzemionki. (Źródło: IFJ PAN)