

Títol	Explorant les possibilitats de l'hidroxiètilè com a linker en biradicals per aplicacions magnetoelèctriques
Title	Exploring the possibilities of hydroxy-ethylene as coupler in diradicals for magnetoelectric applications

Director	Mercè Deumal i Solé Jordi Ribas Ariño
Departament	Ciència de Materials i Química Física
Universitat	Universitat de Barcelona
Tutor¹	

Curs	2023-24
-------------	----------------

Summary²

Coexistence of charge transport and spin alignment in an organic molecular assembly is required for a compound to exhibit magnetoresistance, which is a property particularly sought after for spintronic applications. One major challenge in creating a donor radical for conducting magnets is the separation of the magnetic molecular moiety from the conductive molecular moiety while favoring electronic interaction between these two moieties. Therefore, one has to master the description of both magnetism and conductivity in this class of magnetoelectric materials. In this TFM, we focus on the charge transport properties of a novel *in silico* molecular material designed from BTBN-inspired biradicals. These biradicals consist of a combination of TTF and NN (i.e., BTBN's original radicals) coupled by a hydroxy-ethylene linker and has been proven to boost the intramolecular ferromagnetic coupling. The characterization of this *in silico* material will encompass the evaluation of electronic couplings, reorganization energies, conduction paths, and density of charge carriers. It will be shown that to understand the trends in conductivity in radical-based molecular materials one needs to resort to a holistic view of the parameters governing the charge transport process.

Keywords³

organic radical conductors, molecule-based magnets, magnetoresistance, charge transport, biradicals, computational chemistry.

Breu descripció del projecte⁴

La coexistència de transport de càrrega i ordenació d'espins en una entitat orgànica molecular es va posar de manifest per primera vegada el 2006, quan es va enregistrar que la resistència d'una sal derivada del tetratiafulvalè (TTF, veure Figura 1a) disminuïa un 70% si se la sotmetia a un camp magnètic de 9 T a 2 K.^[1] Aquesta resposta experimental es va anomenar magnetoresistència negativa. Cal esmentar que, per tal de presentar interacció magnètica, el TTF ha d'estar oxidat i, per tant, caldrà parlar del TTF catió radical, és a dir, TTF^{•+}. El fet que la càrrega de l'electró i el seu spin puguin utilitzar-se alhora és precisament el principi bàsic dels imants conductors orgànics, i per tant de l'spintrònica basada en molècules.^[2,3] Així doncs, per aconseguir dispositius spintrònics basats en molècules, s'ha de construir un imant conductor orgànic que mostri conductivitat i magnetisme de manera cooperativa (i que aquesta cooperativitat sigui positiva).

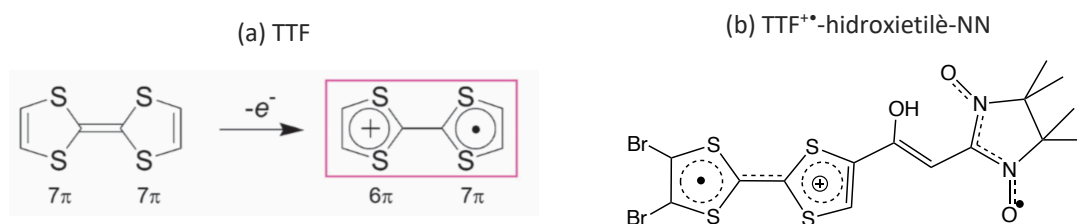


Figura 1. (a) Oxidació del tetratiafulvalè, TTF, per tal d'obtenir el catió radical TTF^{•+}. (b) Estructura química del biradical resultat de la combinació d'una unitat de TTF^{•+} i una unitat de radical nitronitroxid, NN, fent servir un pont hidroxiètilè.

En el cas d'imants conductors, un dels principals reptes per crear un radical que actuï com a donador és aconseguir que la part molecular magnètica estigui separada de la part molecular conductora i, alhora, aconseguir que es mantingui la interacció electrònica entre aquests dos fragments.^[4] Després d'un estudi preliminar^[5], s'ha vist que la combinació TTF^{•+}-hidroxiètilè-NN (veure Figura 1b) presenta una interacció intramolecular altament ferromagnètica (FM). Es coneix que aquest és un requisit fonamental per a presentar magnetoresistència i, per tant, l'objectiu d'aquest TFM és l'estudi de les possibilitats que té aquest biradical com a element de construcció d'un material magnetoelèctric a la carta.

Per tal d'explorar les propietats conductores del material dissenyat amb el biradical de la Figura 1b, primer es procedirà a la construcció del material pròpiament dit. Es partirà de les dades cristal·logràfiques del BTBN^[6] i es faran les modificacions necessàries per tal de convertir el benzè del BTBN que actua com a pont entre el catió TTF^{•+} i el NN en hidroxiètilè. Aleshores es procedirà a efectuar optimitzacions del cristall amb un codi periòdic (FHI-AIMS). Un cop s'hagi comprovat que el resultat de l'optimització és realista, es procedirà a analitzar la disposició geomètrica dels biradicals a dins del cristall. Es seleccionaran tots els parells de biradicals que no siguin equivalents per simetria i, assumint un model de *hopping* de transport de càrrega,

es procedirà a calcular el seu acoblament electrònic (H_{DA}), tant per a *holes* com per a *electrons*. Alhora també s'avaluarà l'energia de reorganització (λ) fent servir un biradical aïllat com a model. Els càlculs d'energia es realitzaran amb el codi OpenMolcas. Amb aquestes dades, es calcularà la constant de velocitat de transferència de càrrega (k_{DA}) amb el model de Marcus i, en base a les diferents k_{DA} 's, es proposaran els possibles canals de conducció del material. A continuació es podrà determinar la mobilitat de les càrregues (*holes* i *electrons*) amb la relació d' Einstein-Smoluchowski. Finalment, per tal d'avaluar la conductivitat elèctrica del material, caldrà estimar la seva densitat de portadors de càrrega a partir de la mesura del *band gap* amb un càlcul de bandes rígides. El càlcul de la conductivitat ens proporcionarà informació sobre si el material que s'ha dissenyat a partir del biradical TTF^{••}-hidroxietilè-NN és un bon candidat a presentar magnetoresistència.

L'estudiant haurà de portar un quadern de laboratori detallat del seu treball que serà la base per a l'elaboració de la memòria final del TFM. Durant la realització d'aquest projecte l'estudiant disposarà dels recursos de càlcul necessaris per tal de poder desenvolupar la seva activitat.

- [1] (a) M.M. Matsushita, H. Kawakami, Y. Kawada, T. Sugawara, *Chem. Lett.* **2007**, 110. (b) M.M. Matsushita, H. Kawakami, T. Sugawara, M. Ogata, *Phys. Rev. B*, **2008**, 77, 195208.
 [2] H. Miyasaka, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 248
 [3] T. Sugawara, H. Komatsu, K Suzuki, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3105
 [4] I. Ratera, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 303
 [5] P. Franquesa, Memòria de tesi de final de Grau, Universitat de Barcelona, Febrer 2023.
 [6] H. Komatsu, M.M. Matsushita, S. Yamamura, Y. Sugawara, K. Suzuki, T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4528

Competències addicionals⁵ (opcional)

L'estudiant adquirirà les competències bàsiques associades al treball en un laboratori de càlcul, com ara aprendre a treballar en entorn unix-linux, l'ús de programes de visualització molecular i escriptura d'scripts en python, i avançades com l'ús de tècniques computacionals implementades en diferents programaris FHI-AIMS, OpenMolcas per tal de fer càlculs d'energia i optimitzacions geomètriques.

Tasques a desenvolupar ⁶		Cronograma (setmanes)																	
Tasca	Descripció	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17	18
T01	Bibliografia (aprox. 40 h)	X	X	X											X	X	X		
T02	Optimitzacions periòdiques (aprox. 75h)			X	X	X	X	X	X										
T03	Càlculs energia reorganització (aprox. 35h)							X	X	X									
T04	Càlcul acoblaments electrònics (aprox. 100h)								X	x	X	X							
T05	Càlcul constants de velocitat transferència càrrega (aprox. 25h)											X	X						
T06	Càlcul mobilitat (aprox. 25h)												X	X					
T07	Càlcul band gap (aprox. 50h)													X	X				
T08	Càlcul conductivitat (aprox. 25h)														X	X			
T09	Redacció de la memòria (aprox. 50h)															X	X	X	
T10	Preparació de l'exposició oral (aprox. 25 h)																	X	X

Signatura (el director del TFM)
Dr. Mercè Deumal i Solé

Signatura (el director del TFM)
Dr. Jordi Ribas Ariño