



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Lucija Vujević

**ISTRAŽIVANJE METALO-ORGANSKIH MREŽA
METODOM ELEKTRONSKE PARAMAGNETSKE
REZONANCIJE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2024.



University of Zagreb
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Lucija Vujević

**THE STUDY OF METAL-ORGANIC FRAMEWORKS
BY ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE
SPECTROSCOPY**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2024



Sveučilište u Zagrebu
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Lucija Vujević

ISTRAŽIVANJE METALO-ORGANSKIH MREŽA METODOM ELEKTRONSKE PARAMAGNETSKE REZONANCIJE

DOKTORSKI RAD

Mentor(i):
Dr. sc. Dijana Žilić, v. znan. sur.
Prof. dr. sc. Irena Škorić

Zagreb, 2024.



University of Zagreb
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Lucija Vujević

**THE STUDY OF METAL-ORGANIC FRAMEWORKS
BY ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE
SPECTROSCOPY**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:
Dijana Žilić, Ph.D.
Prof. Irena Škorić, Ph.D.

Zagreb, 2024

SAŽETAK

ISTRAŽIVANJE METALO-ORGANSKIH MREŽA METODOM ELEKTRONSKE PARAMAGNETSKE REZONANCIJE

U sklopu ovog doktorskog rada istraživao je potencijal korištenja cirkonijevih metalo-organskih mreža (MOF-ova) MOF-525 i PCN-223 s ugrađenim paramagnetskim ionima bakra(II) ili vanadila u porfirinskim prstenovima kao molekulskih kvantnih bitova. Za istraživanje mehanizama koherencije odnosno eksperimentalno određivanje vremena relaksacije spin-rešetka T_1 i vremena relaksacije spin-spin T_m paramagnetskih iona korištena je metoda elektronske paramagnetske rezonancije (EPR). Da bi se dobili funkcionalni kvantni bitovi s dovoljno dugim vremenima relaksacije, paramagnetski centri u MOF-ovima su razrijeđeni s udjelom 10 % metalnih iona u porfirinskim prstenovima. Kod bakrovih MOF-ova detektirana je koherencija najviše do temperature od 80 K, dok je za vanadilove MOF-ove koherencija detektirana čak do 200 K. Daljnjim razrjeđenjem vanadilovih iona s 10 % na 5 % u PCN-223 postignuto je produljenje vremena relaksacije koje je najizraženije pri temperaturama nižim od 100 K, gdje je dominantan utjecaj spin-spin međudjelovanja. Dodatno produljenje oba vremena relaksacije T_1 i T_m postignuto je ugradnjom molekula fulerena u pore PCN-223. Ovakvo ponašanje može se objasniti djelomičnom izmjenom spinski neaktivnog fulerena s otapalom koje posjeduje nuklearne spinove kao i kroz usporavanje spin-fonon procesa koji utječu na vrijeme relaksacije T_1 . Istraživani spojevi pokazali su linearnu ovisnost Rabijeve frekvencije o intenzitetu oscilirajućeg magnetskog polja što je potvrda koherentne spinske manipulacije. Mogućnost stvaranja proizvoljnog superpozicijskog stanja dokazalo je potencijal korištenja ovih materijala kao molekulskih spinskih kvantnih bitova. Nadalje, dokazana je primjenjivost Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) impulsnog EPR slijeda na produljenje vremena koherencije ispitivanih spojeva.

Ključne riječi: bakar(II), EPR spektroskopija, fuleren, koherencija, metalo-organske mreže, MOF, molekulski spinski kvantni bitovi, spin, vanadil, vremena relaksacije

ABSTRACT

THE STUDY OF METAL-ORGANIC FRAMEWORKS BY ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY

In this dissertation, the potential of using zirconium metal-organic frameworks (MOFs) MOF-525 and PCN-223 with incorporated paramagnetic copper(II) or vanadyl ions in porphyrin rings as molecular spin qubits were investigated. The electron paramagnetic resonance (EPR) method was used to investigate the coherence mechanism, i.e. the experimental determination of the electron spin-lattice, T_1 , and phase-memory, T_m , relaxation times. To obtain viable qubits with sufficiently long relaxation times, the paramagnetic centers in MOFs were diluted with 10 % metal ions in porphyrin rings. Coherence was detected up to 80 K for copper MOFs and up to 200 K for vanadyl MOFs. With a further dilution of vanadyl ions from 10 % to 5 % in PCN-223, an additional extension of the relaxation time is achieved, which is most pronounced at temperatures below 100 K, where the spin-spin interaction has a dominant influence. The incorporation of fullerene molecules into the structure of PCN-223 leads to an extension of both relaxation times T_1 i T_m . This behavior can be explained by the partial exchange of spin non-active fullerene with solvent, which has nuclear spins, and by the slowing down of spin-phonon processes that influence T_1 . The investigated compounds showed a linear dependence of the Rabi frequency as a function of the oscillating microwave magnetic field, indicating coherent spin manipulation. The ability to create an arbitrary superposition of states proved the potential to use these materials as molecular spin qubits. Furthermore, the Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) pulse EPR sequence was successfully used to extend the coherence time of the investigated compounds.

Keywords: coherence, copper(II), EPR spectroscopy, fullerene, metal-organic frameworks, MOF, molecular spin qubits, relaxation times, spin, vanadyl