Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis Doctoral

Síntesis y caracterización de magnetos de molécula única basados en metales 3d y 4f

Funes, Víctor Alejandro

2017

Este documento forma parte de las colecciones digitales de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en bibliotecadigital.exactas.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the digital collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in bibliotecadigital.exactas.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Funes, Víctor Alejandro. (2017). Síntesis y caracterización de magnetos de molécula única basados en metales 3d y 4f. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. https://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n6262_Funes

Cita tipo Chicago:
Funes, Víctor Alejandro. "Síntesis y caracterización de magnetos de molécula única basados en metales 3d y 4f". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2017. https://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n6262_Funes

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. **Contacto:** bibliotecadigital.exactas.uba.ar
Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Síntesis y caracterización de magnetos de molécula única basados en metales 3d y 4f

Tesis presentada para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires

en el Área Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

Víctor Alejandro Funes

Director de Tesis: Dr. Pablo Alborés

Consejero de Estudios: Dr. Ricardo Martín Negri

Ciudad Autónoma de Buenos Aires

Fecha de defensa: 19 de Junio del 2017

Síntesis y caracterización de magnetos de molécula única basados en metales 3d y 4f

En los últimos años se ha observado un rápido y exitoso crecimiento en el campo de los magnetos de molécula única (SMM, de sus siglas en inglés), debido principalmente a su posible aplicación tecnológica, por ejemplo, en el almacenamiento de datos a escala molecular. En particular, el uso de metales del bloque 4f combinado o no con metales de transición 3d ha cobrado un gran impulso, debido a la elevada anisotropía magnética intrínseca que poseen los elementos del bloque f, factor que constituye un aspecto crucial en el campo de los SMM. El objetivo central de esta tesis es la preparación de nuevos compuestos polinucleares en la búsqueda de sistemas con propiedades de magnetos de molécula única. En la misma se presentan la síntesis, caracterización estructural y magnética de sistemas basados en metales 4f combinados con metales del bloque 3d. Se sintetizaron dos familias de compuestos dinucleares para diferentes iones lantánidos (Ln): [$\mathbf{Co^{III}_2Ln^{III}_2}(OMe)_2$(teaH)$_2(Piv)_6$], [$\mathbf{Co^{III}_2Ln^{III}_2}(OH)_2$(mdeaH)$_2(Piv)_6$] y el compuesto [$\mathbf{Co^{III}_4Dy^{III}_2}(OH)_2$(teaH)$_2(tea)_2(Piv)_6$] (Ln=Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Tb, teaH$_3$=trietanolamina, mdeaH$_2$=metildietanolamina y Piv=trimetilacetato). La caracterización de los mismos se realizó mediante diversas técnicas que incluyen: difracción de rayos X de monocristal, susceptibilidad magnética DC y AC, como así también HF-EPR (resonancia paramagnética electrónica de alta frecuencia).

En primer lugar, se realiza un estudio comparativo de las propiedades magnéticas estáticas y dinámicas de los compuestos basados en Ln= Dy. Dos de ellos presentan mecanismos de relajación lenta de la magnetización a campo nulo y se discute el origen de los mismos en términos del efecto de campo cristalino sobre los sitios del ión Dy(III) y el consecuente desdoblamiento energético del multiplete fundamental *J* del mismo. A continuación, se analizan las propiedades magnéticas estáticas y dinámicas de los demás miembros de las familias [$\mathbf{Co^{III}_2Ln^{III}_2}(OMe)_2$(teaH)$_2(Piv)_6$] y [$\mathbf{Co^{III}_2Ln^{III}_2}(OH)_2$(mdeaH)$_2(Piv)_6$], discutiendo nuevamente los resultados obtenidos en términos del efecto del campo cristalino sobre el multiplete fundamental *J* para cada ión lantánido.

Palabras clave: Magnetismo, lantánidos, cobalto, magnetos de molécula única.

Synthesis and characterization of 3d and 4f based single molecule magnets

In the past few years a fast and successful growing in the single molecule magnet (SMM) field has been observed, caused mainly because of the possible technological application, *i.e.* molecular scale storage devices. In particular, the use of 4f metals combined or not with 3d metals has seen a great development due the high intrinsic magnetic anisotropy of the 4f elements. This characteristic is crucial in the SMM field. The main goal of this thesis is the synthesis of new polynuclear compounds, looking for single molecule magnet behavior systems. We present the synthesis, structural and magnetic characterization of 3d-4f based polynuclear systems. In this work we synthesize two families of lanthanide dinuclear compounds: [$\mathbf{Co^{III}_2Ln^{III}_2}(OMe)_2$(teaH)$_2(Piv)_6$], [$\mathbf{Co^{III}_2Ln^{III}_2}(OH)_2$(mdeaH)$_2(Piv)_6$] and also [$\mathbf{Co^{III}_4Dy^{III}_2}(OH)_2$(teaH)$_2(tea)_2(Piv)_6$] (Ln=Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Tb, teaH$_3$=triethanolamine, mdeaH$_2$=methyldiethanolamine and Piv=trimethylacetate). All of them were characterized by diverse techniques such as single crystal XRD, AC and DC Magnetic susceptibility and HF-EPR (high field electronic paramagnetic resonance).

We perform a comparative analysis of the static and dynamic magnetic properties of the dysprosium based compounds. Two of them show slow magnetic relaxation under zero applied DC magnetic field. We discuss its origin in terms of the crystal field effect around the Dy(III) ion and the *J* ground state multiplet splitting. In a next step we analyze the dynamic and static magnetic properties of the other lanthanide family members and we discuss again the obtained results in terms of the crystal field effect around de *J* ground multiplet for each lanthanide ion.

Keywords: Magnetism, Lanthanides, Cobalt, Single Molecule Magnets

Agradecimientos

A Pablo, porque es una gran persona y un excelente director. Siempre presente, con nuevas ideas, tirando para adelante y teniéndome paciencia. Gracias por todo.

A mis padres que siempre me apoyaron para que yo pueda estudiar sin preocuparme por nada. Siempre estuvieron presentes y me ayudaron en todo.

A la educación pública, a la Universidad de Buenos Aires, pero especialmente a este mundo aparte que es la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

Al CONICET por haber financiado este doctorado.

A mi familia, que somos una banda. Yo particularmente los veo poco, pero siempre están esas reuniones donde estamos todos y nos ponemos al día. A Belén, Lauti, Doli, Elena, Lucia, Teresa, Enzo, Lea, Cristian, Maqui.

A mis amigos de acá, con los que formamos un gran grupo ¨Los Nuevos amigos de Flor¨ con el que siempre se puede contar:

A Juan, persona super grosa que ha salido de esta facultad, con la que da gusto hablar de ciencia como él ya ha mencionado alguna vez. Por los ping-pong de preguntas y respuestas cuando queremos saber algo de alguien. Además, es el que me metió en el vicio del wow, y no sé si agradecerle o no eso.

A Rolo, como ya lo han dicho en alguna encuesta docente de un turno que compartimos es un gran docente de la facultad, pero, aunque esa encuesta no lo decía es un tipazo, es esa persona que se da cuenta si necesitas una mano, que se preocupa por todos sus amigos.

A Ceci, una gran amiga que siempre esta cuando necesitas una mano, con la que compartimos muchos gustos musicales y cinéfilos que no todo el mundo aprecia.

A Nico, parece repetitivo, pero un gran amigo. Con el que si hay que emborracharse para sobrellevar un problema lo vamos a hacer muy eficientemente.

A Lu, una gran persona que se interesa muchísimo por los demás. La pasión que pone a la hora de defender lo que es justo contagia.

A Flor, la homenajeada con el nombre del grupo. Una mina de fierro, compañera de cine de culto y películas bizarras.

A los amigos de la carrera, con los cuales por suerte este último tiempo nos pudimos ver un poco más. Lu, Gi, Sol, Sil, Maru, Ceco, Lau, Javi, Charlie. Hay que tener más reencuentros.

A los amigos del LSMIA/T6, porque además de ser compañeros de oficina y labo son eso. Incontables anécdotas, afters, mates a la tarde. La verdad que trabajar en un ambiente con tan buena onda no es tan fácil de encontrar. A Pao, Nati, Leo, Pablo, Rolo, German, Silvina, Vero, Juan, Juancito, Juli. Acá también incluyo a Anita y Meli (que, aunque no eran del T6 siempre estuvieron para un mate cuando era necesario).

A los otros jefes del LSMIA: Fabio, Leo, Sara y Luis, que están cuando uno los necesita, grandes personas.

A los compañeros de docencia que tuve a lo largo de estos años, de los cuales aprendí mucho.

A las secretarias del DQIAQF y del INQUIMAE. Mención especial para Ale, que pese a mi colgadez como docente o estudiante de doctorado siempre soluciona cualquier problema con una eficiencia admirable.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Historia 1

1.2. Magnetismo – Definiciones 2

1.2.1. Momento Angular Orbital 3

1.2.2. Momento Angular de espín 5

1.2.3. Magnetización y susceptibilidad 7

1.3. Magnetos de Molécula Única 9

1.3.1. Generalidades 9

1.3.2. 3d SMM 11

1.3.3. El Hamiltoniano de spin 15

1.3.4. Tuneleo de la magnetización 17

1.4. 4f-SMM 18

1.4.1. Estructura electrónica de Lantánidos 19

1.4.2. Campo cristalino 21

1.5. Estructuración de la tesis 25

CAPÍTULO 2: Co_2Dy_2(tea) y Co_2Dy_2(mdea)

2.1. Introducción 26

2.2. Resultados y discusión 29

2.2.1. Estrategia sintética 29

2.2.2. Caracterización estructural 31

2.2.3. Caracterización Magnética 44

2.2.4. Propiedades magnéticas dinámicas 55

2.2.5. Dinámica vs Estática 65

2.2.6. Susceptibilidad AC a campo estático fijo 66

2.2.7. Medidas dinámicas Co_2Dy_2(mdea) 71

2.2.8. Análisis de la distribución de carga alrededor del Dy(III): 72

2.2.9. Conclusiones parciales 74

CAPÍTULO 3: Co_4Dy_2(tea)

3.1. Introducción 76

3.2. Estrategia Sintética 76

3.3. Caracterización estructural de Co_4Dy_2(tea) 77

3.4. Caracterización Magnética 83

3.4.1. Susceptibilidad y Magnetización DC 83

3.4.2. Medidas dinámicas Co_4Dy_2(tea) 88

3.4.3. Susceptibilidad AC a campo estático fijo 90

3.5. Conclusiones Parciales 94

CAPÍTULO 4: Familias Co_2Ln_2(tea) y Co_2Ln_2(mdea)

4.1. Introducción 96

4.2. Estrategia sintética 96

4.3. Caracterización estructural 97

4.3.1. Descripción estructural: familia Co_2Ln_2(tea) 97

4.3.2. Descripción estructural de $[Co_2Gd_2]_2$(tea) 104

4.3.3. Descripción estructural: familia Co_2Ln_2(mdea) 106

4.4. Caracterización Magnética 111

4.4.1. Susceptibilidad y Magnetización DC 112

4.4.2. Propiedades magnéticas dinámicas 119

4.5. Resonancia paramagnética electrónica de alta frecuencia. 133

4.5.1. Resultados y discusión 134

4.5.2. Conclusiones y perspectivas 139

4.5.3. Perspectivas 140

CAPÍTULO 5: Materiales y métodos

5.1. Reactivos 142

5.1.1. $Ln(NO_3).xH_20$ 142

5.1.2. Co_2Piv ($Co_2(OH_2)$ $(Piv)_4(HPiv)_4$) 142

5.1.3. Ligandos Auxiliares 142

5.2. Síntesis 142

5.2.1. Familia Co_2Ln_2(tea): Co_2Dy_2(tea). Co_2Tb_2(tea) y Co_2Ho_2(tea) 143

5.2.2. Familia Co_2Ln_2(tea): Co_2Yb_2(tea) 143

5.2.3. Familia Co_2Ln_2(tea): Co_2Er_2(tea) 143

5.2.4. Familia Co_2Ln_2(tea): $[Co_2Gd_2]_2$(tea) 144

5.2.5. Síntesis de Co_4Dy_2(tea). 146

5.2.6. Familia Co_2Ln_2(mdea): 146

5.3. Determinación estructural-Rayos X 147

5.4. Determinación de propiedades magnéticas 148

5.5. Ajuste de los datos de medidas magnéticas 149

5.6. Cálculo de cargas de Mulliken 149

5.7. Resonancia paramagnética nuclear de alta frecuencia 150

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

FIGURA 1-1. ALGUNAS APLICACIONES DE MATERIALES MAGNÉTICOS A TRAVÉS DE LA HISTORIA. 2

FIGURA 1-2. IZQUIERDA: CAMPO MAGNÉTICO GENERADO POR EL MOVIMIENTO DE UN ELECTRÓN ALREDEDOR DEL NÚCLEO EN UNA ÓRBITA CIRCULAR. DERECHA: CAMPO MAGNÉTICO GENERADO POR EL ESPÍN DE UN ELECTRÓN. 3

FIGURA 1-3. REPRESENTACIÓN DE UN ELECTRÓN MOVIÉNDOSE EN ÓRBITA CIRCULAR ALREDEDOR DE UN NÚCLEO DE CARGA ZE. 4

FIGURA 1-4. DESDOBLAMIENTO ENERGÉTICO DE UN ESPÍN 1/2 POR APLICACIÓN DE UN CAMPO MAGNÉTICO EN LA DIRECCIÓN Z. 7

FIGURA 1-5. ORIENTACIONES DE LOS ESPINES EN LOS DISTINTOS SISTEMAS MAGNÉTICOS MENCIONADOS EN EL TEXTO. 8

FIGURA 1-6. ENERGÍA DE UN MAGNETO CON ANISOTROPÍA DE TIPO ISING EN FUNCIÓN DEL ÁNGULO (θ) ENTRE LA MAGNETIZACIÓN Y EL EJE FÁCIL. 10

FIGURA 1-7. IZQUIERDA: REPRESENTACIÓN DE LA ORIENTACIÓN RELATIVA DE LOS ESPINES EN EL COMPUESTO MN12AC. DERECHA: CURVAS DE MAGNETIZACIÓN A UNA VELOCIDAD DE BARRIDO DE 10MT S^{-1}, DONDE SE OBSERVA LA APERTURA DEL CICLO DE HISTÉRESIS Y LOS ESCALONES GENERADOS POR LOS MECANISMOS DE TUNELEO DE LA MAGNETIZACIÓN PARA EL MN12AC. 12

FIGURA 1-8. REPRESENTACIÓN DE LA BARRERA ENERGÉTICA PARA LA INVERSIÓN DE LA MAGNETIZACIÓN EN MN12AC. 13

FIGURA 1-9. REPRESENTACIÓN CUALITATIVA DEL FENÓMENO DE RETENCIÓN DE LA MAGNETIZACIÓN EN UN SMM EN EL MODELO DE DOBLE POZO. 14

FIGURA 1-10. IZQUIERDA: ESTRUCTURA GENERAL DE LAS FTALOCIANINAS DE DOBLE CAPA REPORTADOS POR ISHIKAWA. DERECHA: APERTURA DEL CICLO DE HISTÉRESIS PARA EL COMPUESTO DE HO. 19

FIGURA 1-11. IZQUIERDA: FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL DE LOS ORBITALES DE LA CAPA 4, 5 Y 6 QUE EVIDENCIA EL CARÁCTER INTERNO DE LOS ORBITALES F. DERECHA: DEPENDENCIA ANGULAR DE LOS 7 ORBITALES F BAJO SIMETRÍA ESFÉRICA. 20

FIGURA 1-12. DESDOBLAMIENTO ENERGÉTICO DE LOS SUBNIVELES DE ENERGÍA DE UN IÓN LANTÁNIDO (TB^{3+}), HACIENDO ÉNFASIS EN LA MAGNITUD DE CADA UNO DE ELLOS. 21

FIGURA 1-13. SUPERFICIE DE CONTORNO DE LA NUBE ELECTRÓNICA PARA LOS DIFERENTES IONES LANTÁNIDO. IZQUIERDA: IONES OBLATOS. CENTRO: IONES PROLATOS. DERECHA: IONES ESFÉRICOS. 22

FIGURA 1-14. IÓN PROLATO SOMETIDO A UN CAMPO CRISTALINO TETRAGONAL CENTRADO EN EL PLANO X,Y (IZQUIERDA) Y EN EL EJE Z(DERECHA). 23

FIGURA 1-15. SIGNO DE LOS PARÁMETROS DE CAMPO CRISTALINO, EN EL FORMALISMO DE OPERADORES EQUIVALENTES DE STEVEN, PARA DIFERENTES GRUPOS PUNTUALES, LA AUSENCIA DE SIGNO INDICA QUE EL PARÁMETRO CORRESPONDIENTE SE ANULA BAJO ESAS SIMETRÍAS. 24

CAPÍTULO 2

FIGURA 2-1. A) ESTRUCTURA GENÉRICA DE LA FAMILIA DE FTALOCIANINAS DE DOBLE CAPA (IZQUIERDA) Y ESTRUCTURA DE LA FAMILIA DE TRIPLE CAPA (DERECHA). B) ESTRUCTURA DE $[Dy_2OVPH_2Cl_2(MeOH)_3]$ 28

FIGURA 2-2. ESQUEMA SINTÉTICO. 30

FIGURA 2-3. REPRESENTACIÓN MOLECULAR (ESFERAS Y TUBOS) DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE Co_2Dy_2(TEA). LOS ÁTOMOS DE HIDRÓGENO FUERON OMITIDOS PARA MEJORAR LA VISUALIZACIÓN (CON TRAZO MÁS GRUESO SE RESALTAN LAS UNIONES PRINCIPALES DEL MOTIVO ESTRUCTURAL). 32

FIGURA 2 4. POLIEDRO GENERADO POR LOS LIGANDOS ALREDEDOR DEL IÓN DY (III). 35

FIGURA 2-5. SELECCIÓN DE ALGUNOS POLIEDROS DE 8 VÉRTICES. 36

FIGURA 2-6. IZQUIERDA: EMPAQUETAMIENTO CRISTALINO DE Co_2Dy_2. DERECHA: INTERACCIÓN DE HIDRÓGENO A LO LARGO DEL EJE C ENTRE DOS MOLÉCULAS VECINAS. 37

FIGURA 2-7. REPRESENTACIÓN MOLECULAR DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE Co_2Dy_2(MDEA). LOS ÁTOMOS DE HIDRÓGENO FUERON OMITIDOS CON EL FIN DE OPTIMIZAR LA VISUALIZACIÓN. EL TRAZO MÁS GRUESO RESALTA LAS UNIONES PRINCIPALES QUE DAN LUGAR A LA ESTRUCTURA TIPO MARIPOSA. 38

FIGURA 2-8. POLIEDRO GENERADO POR LOS LIGANDOS ALREDEDOR DE LOS IONES DY(III) EN Co_2Dy_2(MDEA). 40

FIGURA 2-9. EMPAQUETAMIENTO CRISTALINO DE Co_2Dy_2(MDEA) A LO LARGO DE LA DIRECCIÓN A (IZQUIERDA) Y A LO LARGO DE LA DIRECCIÓN C (DERECHA.) 42

FIGURA 2-10. SUPERPOSICIÓN DE LOS ENTORNOS DE COORDINACIÓN DE Co_2Dy_2(TEA) Y Co_2Dy_2(MDEA). 43

FIGURA 2-11. REPRESENTACIÓN MOLECULAR DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE M1 (IZQUIERDA) Y M2 (DERECHA). 44

FIGURA 2-12. χT VS T A 0.1T PARA LA MUESTRA MOVIL (IZQUIERDA) Y RESTRINGIDA (DERECHA). LOSCIRCULOS SON LOS VALORES EXPERIMENTALES, LA CURVA AZUL CORRESPONDE AL AJUSTE SIN CONSIDERAR ACOPLAMIENTO ENTRE LOS CENTROS, LA CURVA ROJA REPRESENTA EL AJUSTE INCLUYENDO UN ACOPLAMIENTO ISOTROPICO DE -0,054 CM^{-1}. 45

FIGURA 2-13. CURVAS DE MAGNETIZACION(M) VS CAMPO MAGNETICO APLICADO PARA LA MUESTRA MÓVIL (IZQUIERDA) RESTRINGIDA (DERECHA), EN EL RANGO DE TEMPERATURAS 2 – 10 K. 45

FIGURA 2-14. DIAGRAMA DE ENERGÍA PARA EL MULTIPLETE FUNDAMENTAL J=15/2 DE Co_2Dy_2(TEA) SIN LA INCLUSIÓN DEL TÉRMINO DE INTERCAMBIO ISOTRÓPICO. CAMPO MAGNÉTICO EN LA DIRECCIÓN DEL EJE DE MAGNETIZACIÓN (IZQUIERDA) Y PERPENDICULAR AL MISMO (DERECHA). 48

FIGURA 2-15. DIAGRAMA DE ENERGÍA PARA EL MULTIPLETE FUNDAMENTAL J=15/2 DE Co_2Dy_2(TEA) CON LA INCLUSIÓN DEL TÉRMINO DE INTERCAMBIO ISOTRÓPICO. CAMPO MAGNÉTICO APLICADO EN LA DIRECCIÓN DEL EJE DE MAGNETIZACIÓN (IZQUIERDA) Y PERPENDICULAR AL MISMO (DERECHA). 49

FIGURA 2-16. DIRECCIÓN DEL EJE PRINCIPAL DE CUANTIZACIÓN OBTENIDAS CON EL PROGRAMA MAGELLAN (IZQUIERDA) Y CON EL SEGUNDO MODELO ELECTROSTÁTICO (DERECHA). 52

FIGURA 2-17. χT VS T PARA LA MUESTRA MÓVIL (IZQUIERDA) Y ¨ORIENTADA¨ (DERECHA). 53

FIGURA 2-18. CURVAS DE MAGNETIZACION VS CAMPO MAGNETICO APLICADO PARA LA MUESTRA MÓVIL (IZQUIERDA) Y RESTRINGIDA(DERECHA). EN EL RANGO DE TEMPERATURAS DE 2 – 10 K. 54

FIGURA 2-19. REPRESENTACIÓN DE LOS TRES PROCESOS DE RELAJACIÓN DE LA MAGNETIZACIÓN TÉRMICAMENTE ACTIVADOS. 56

FIGURA 2-20. RESPUESTA AC Y DC AL APLICAR UN CAMPO MAGNÉTICO OSCILANTE. 58

FIGURA 2-21. IZQUIERDA: χ' Y χ'' EN FUNCIÓN DEL CAMPO OSCILANTE PARA UN ÚNICO PROCESO DE RELAJACIÓN. DERECHA: DIAGRAMA DE COLE-COLE PARA UN SISTEMA CON UN PROCESO CON UN ÚNICO TIEMPO CARACTERÍSTICO DE RELAJACIÓN. 59

FIGURA 2-22. IZQUIERDA: DIAGRAMA DE COLE-COLE PARA UN SISTEMA CON UN PROCESO QUE EXHIBE UN ÚNICO TIEMPO CARACTERÍSTICO DE RELAJACIÓN. DERECHA: DIAGRAMA DE COLE-COLE PARA UN SISTEMA CON UNA DISTRIBUCIÓN DE TIEMPOS CARACTERÍSTICOS DE RELAJACIÓN, CON FACTOR α. 61

Figura 2-23. Susceptibilidad fuera de fase vs T (izquierda) y vs frecuencia (derecha) a campo nulo para Co_2Dy_2(tea).62

Figura 2-24. Susceptibilidad en fase vs T (izquierda) y vs frecuencia (derecha) a campo nulo para Co_2Dy_2(tea). 62

Figura 2-25. Diagrama de Cole-Cole para Co_2Dy_2(tea) con el correspondiente ajuste utilizando el modelo de Debye modificado. **Círculos vacíos**: valores experimentales, **líneas:** ajuste. 63

Figura 2-26. Diagrama de Arrhenius. Los círculos y cuadrados abiertos corresponden a los dos procesos de relajación de la magnetización (lento y rápido respectivamente). En líneas rojas y azul se presentan los ajustes correspondientes. 64

Figura 2-27. Esquema de los primeros estados de más baja energía para Co_2Dy_2(tea), indicando los posibles caminos para el mecanismo Orbach de relajación de la magnetización. 66

Figura 2-28. Exploración de la señal fuera de fase entre 0 y 3000 Oe a 2 K para Co_2Dy_2(tea)..... 67

Figura 2-29. χ'' vs T (izquierda)y el diagrama de Cole-Cole(derecha) a 1000 Oe y su correspondiente ajuste para los procesos encontrados..... 67

Figura 2-30. χ'' vs T (izquierda) y el diagrama de Cole-Cole(derecha) a 1000 Oe y su correspondiente ajuste para los procesos encontrados..... 68

Figura 2-31. Diagramas de Arrhenius de los procesos de relajación a 1000 Oe (izquierda) y 3000 Oe (derecha). Los círculos vacíos corresponden al proceso lento, los cuadros vacíos al proceso rápido y los triángulos al proceso independiente de la temperatura..... 68

Figura 2-32. Izquierda: Diagramas de Cole-Cole para diferentes campos aplicados a 2 K. Derecha: Dependencia del tiempo característico de relajación con el campo magnético aplicado. 70

Figura 2-33. Exploración de la señal fuera de fase de χ_{AC} con el campo magnético estático aplicado a 2K..... 71

Figura 2-34. Susceptibilidad fuera de fase de χ_{AC} vs T (izquierda) y vs frecuencia (derecha) a 1,5 kOe para Co_2Dy_2(mdea). 71

Figura 2-35. Izquierda: Entorno de coordinación de Co_2Dy_2(tea), en verde se señalan los átomos de oxígeno con mayor valor de carga de Mulliken. Derecha: Entorno de coordinación de Co_2Dy_2(mdea), en verde se señalan los átomos de oxígeno con mayor valor de carga de Mulliken. Ambas moléculas se proyectaron en el pseudo-eje C_3del prisma trigonal biaumentado. 74

CAPÍTULO 3

Figura 3-1. Esquema sintético..... 76

Figura 3-2. Representación molecular de la estructura cristalina de Co_4Dy_2(tea) (esferas y tubos). Los átomos de hidrógeno fueron omitidos con el fin de optimizar la visualización. El trazo más grueso indica las uniones principales que configuran la estructura tipo ¨mariposa¨. 78

Figura 3-3. Poliedro generado por los ligandos alrededor de los iones Dy(III) en Co_4Dy_2(tea). 81

Figura 3-4. Izquierda: Empaquetamiento cristalino de Co_4Dy_2(tea). Derecha: Interacciones de hidrógeno a lo largo del eje *B* de la celda entre dos moléculas vecinas, mediada por el solvente de cristalización..... 82

Figura 3-5. χT vs T para la muestra restringida (izquierda) y móvil (derecha). Los círculos son los valores experimentales, la curva azul corresponde al ajuste sin considerar interaccion de intercambio entre los centros, la curva roja representa el ajuste incluyendo una interaccion de intercambio isotrópico de -0.058 cm^{-1}.....83

Figura 3-6. Curvas de magnetización vs campo magnético aplicado para la muestra móvil (izquierda) y restringida (derecha). Rango de temperaturas: 2 – 10 K. 84

Figura 3-7. Diagrama de energía para el multiplete fundamental J=15/2 de Co_4Dy_2(tea). Con el campo magnético en la dirección del eje principal (izquierda) y perpendicular al mismo (derecha). 86

Figura 3-8. Diagrama de energía para el multiplete fundamental J=15/2 de Co_4Dy_2(tea), considerando una constante de intercambio J=-0,058. Con el campo magnético en la dirección del eje principal (izquierda) y perpendicular al mismo (derecha). 86

Figura 3-9. Orientaciones posibles para el eje principal de cuantización en Co_2Dy_4(tea). 87

Figura 3-10. Susceptibilidad fuera de fase vs T (izquierda) y vs frecuencia (derecha) a campo magnético externo nulo para Co_2Dy_4(tea).....88

Figura 3-11. Susceptibilidad en fase vs T (izquierda) y vs frecuencia (derecha) a campo magnético externo nulo para Co_2Dy_4(tea). 88

Figura 3-12. Izquierda: Diagramas de Cole-Cole con el correspondiente ajuste para el proceso encontrado para Co_4Dy_2(tea). Derecha: Diagrama de Arrhenius a partir de los τ obtenidos. 89

Figura 3-13. Esquema de los estados de más baja energía para Co_2Dy_4(tea), indicando el camino posible para el mecanismo Orbach de relajación de la magnetización. 90

Figura 3-14. Exploración de la señal fuera de fase bajo campo magnético externo entre 0 y 3000 Oe a 2 K para Co_4Dy_2(tea) 90

Figura 3-15. Izquierda:χ´´ vs T para Co_4Dy_2(tea). **Centro:** Diagrama de Cole-Cole. Derecha: Diagrama de Arrhenius. Obtenidos bajo un campo magnético externo de 500 Oe. 91

Figura 3-16. Izquierda:χ´´ vs T para Co_4Dy_2(tea). **Centro:** Diagrama de Cole-Cole. Derecha: Diagrama de Arrhenius. Obtenidos bajo un campo magnético externo de 1500 Oe. 91

Figura 3-17. Izquierda:χ´´ vs T para Co_4Dy_2(tea). **Centro:** Diagrama de Cole-Cole. Derecha: Diagrama de Arrhenius. Obtenidos bajo un campo magnético externo de 2200 Oe. 91

Figura 3-18. Izquierda: Diagramas de Cole-Cole para diferentes campos aplicados a 2 K. Derecha: Dependencia del tiempo característico de relajación con el campo magnético aplicado. 93

CAPÍTULO 4

Figura 4-1. Esquema sintético 97

Figura 4-2. Representación molecular de la estructura cristalina de Co_2Er_2(tea)a modo de ejemplo de la familia Co_2Ln_2(tea). Se observan en trazo más grueso las uniones principales del motivo tipo mariposa. Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para facilitar la visualización. 98

Figura 4-3. Izquierda: Empaquetamiento cristalino de Co_2Er_2. Derecha: Puente de hidrógeno a lo largo del eje c entre dos moléculas vecinas. 103

Figura 4-4. Izquierda: Representación molecular de la estructura cristalina de $[Co_2Gd_2]_2$. Derecha: Empaquetamiento cristalino de $[Co_2Gd_2]_2$. señalando las interacciones de hidrógeno entre cadenas vecinas. 105

Figura 4-5. Representación molecular de la estructura cristalina de Co_2Er_2(mdea). Los átomos de hidrógeno fueron omitidos con el fin de facilitar la visualización. El trazo más grueso resalta las uniones principales que dan lugar a la estructura tipo mariposa. 107

Figura 4-6. Empaquetamiento cristalino de Co_2Er_2(mdea) a lo largo de la dirección a (izquierda) y a lo largo de la dirección c (derecha) 111

Figura 4-7. χT vs T a 0.1T para la muestra móvil (izquierda) restringida (derecha),bajo un campo aplicado de 0.1 T,para la familia Co_2Ln_2(tea). 112

Figura 4-8. Curvas de Magnetizacion vs campo magnetico aplicado para la muestra móvil (izquierda) y restringida (derecha), a 2 K,para la familia Co_2Ln_2(tea). 113

Figura 4-9. Tendencia de los parámetros B20 y B40 a lo largo de la serie estudiada. 116

Figura 4-10. χT vs T a 0.1T para las muestras móvil (izquierda) y restringida (derecha) de la famillia Co_2Ln_2(mdea). 118

Figura 4-11. Curvas de magnetización vs campo magnético aplicado, a 2 K para la muestra móvil (izquierda) y restringida (derecha) de la famillia Co_2Ln_2(mdea). 118

Figura 4-12. Exploración de la señal fuera de fase de la χ_{AC} a diferentes campos magnéticos externos. A una temperatura de 2 K y una frecuencia oscilante de 100 Hz. 120

Figura 4-13. χ'' vs T (izquierda) y vs ν (derecha) para el compuesto Co_2Tb_2(tea). 121

Figura 4-14. χ'' vs T (izquierda) y vs ν (derecha) para el compuesto Co_2Ho_2(tea). 121

Figura 4-15. χ'' en función de la temperatura (izquierda) y de la frecuencia del campo oscilante (derecha). a un campo magnético externo de 1600 Oe. 122

Figura 4-16. χ' en función de la temperatura (izquierda) y de la frecuencia del campo oscilante (derecha). a un campo aplicado de 1600 Oe. 122

Figura 4-17. Izquierda: Diagrama de Cole-Cole para Co_2Yb_2(tea) a 1,6 kOe. Derecha: Gráfico de Arrhenius. en círculos se observan los valores extraídos de los ajustes con el modelo de Debye. la línea corresponde al ajuste con el mecanismo mencionado en el texto. 123

Figura 4-18. Representación de los estados de más baja energía en el multiplete fundamental J de Co_2Yb_2(tea) 124

Figura 4-19. χ'' en función de la temperatura (izquierda) y de la frecuencia del campo magnético oscilante (derecha) para Co_2Er_2(tea). bajo un campo magnético externo de 1500 Oe. 125

Figura 4-20. χ' en función de la temperatura (izquierda) y de la frecuencia del campo magnético oscilante (derecha) para Co_2Er_2(tea). bajo un campo magnético externo de 1500 Oe. 125

Figura 4-21. Izquierda: Diagrama de Cole-Cole para Co_2Er_2(tea) a 1.5 kOe. Derecha: gráfico de Arrhenius. en círculos se presentan los valores extraídos de los ajustes con el modelo de Debye. la línea corresponde al ajuste en base a los mecanismos mencionados en el texto. 126

Figura 4-22. Exploración de la señal fuera de fase de χ_{AC} vs frecuencia a distintos campos magnéticos externos (0-5000 Oe) y una temperatura de 2K para el compuesto Co_2Er_2(mdea). 127

Figura 4-23. Señal de la respuesta fuera de fase de χ_{AC} en función de la temperatura (izquierda) y de la frecuencia del campo magnético oscilante (derecha) para Co_2Er_2(mdea). bajo un campo magnético externo de 5000 Oe. 128

Figura 4-24. Señal de la respuesta en fase de χ_{AC} en función de la temperatura (izquierda) y de la frecuencia del campo magnético oscilante (derecha) para Co_2Er_2(mdea). bajo un campo magnético externo de 5000 Oe. 128

Figura 4-25. Izquierda: χ'' vs ν. las líneas representan el ajuste de los datos experimentales. Derecha: gráfico de Arrhenius para Co_2Er_2(mdea). 129

Figura 4-26. Exploración de la señal fuera de fase de χ_{AC} vs frecuencia a distintos campos magnéticos externos (0-9000 Oe) a una temperatura de 2K para el compuesto Co_2Yb_2(mdea). 130

Figura 4-27. Señal de la respuesta fuera de fase de χ_{AC} en función de la temperatura (izquierda) y de la frecuencia del campo magnético oscilante (derecha) para Co_2Yb_2(mdea), bajo un campo magnético externo de 4000 Oe. 130

Figura 4-28. Señal de la respuesta en fase de χ_{AC} en función de la temperatura (izquierda) y de la frecuencia del campo magnético oscilante (derecha) para Co_2Yb_2(mdea). bajo un campo magnético externo de 4000 Oe. 131

Figura 4-29. Izquierda: χ'' vs ν. las líneas negras representan el ajuste de los datos experimentales. Derecha: gráfico de Arrhenius para Co_2Yb_2(mdea). 131

Figura 4-30. Dependencia de la frecuencia característica de relajación en función del campo magnético aplicado a T=2K. para los procesos mencionados en el texto. 132

Figura 4-31. HF-EPR para los compuestos Co_2Dy_2(mdea) y Co_2Er_2(mdea) registrados a 5 K. 134

Figura 4-32. HF-EPR para los compuestos Co_2Ho_2(mdea) y Co_2Yb_2(mdea), registrados a 5 K. 134

Figura 4-33. HF-EPR para los compuestos Co_2Yb_2(tea) (izquierda) y Co_2Tb_2(tea)(derecha) registrados a 5 K. 135

Figura 4-34. Izquierda: HF-EPR para Co_2Er_2(tea) a 2 K. Derecha: Nomenclatura de referencia para las señales encontradas en los espectros de las familias Co_2Ln_2 (tea) y Co_2Ln_2 (mdea). 135

Figura 4-35. Dependencia de la intensidad de las señales con la temperatura para Co_2Er_2(tea) (izquierda) y Co_2Dy_2(mdea). a una frecuencia de 310 GHz. 136

Figura 4-36. Espectros de EPR experimentales y simulados para los compuestos Co_2Er_2(mdea) y Co_2Yb_2(mdea) a 310 GHz y 5 K. 137

Figura 4-37. Espectros de EPR experimentales y simulados para el compuesto Co_2Er_2(mdea) a 370 GHz y 450 GHz, registrados a 5 K. 137

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 2

TABLA 2-1. PARÁMETROS ESTRUCTURALES PRINCIPALES DE LA CELDA UNIDAD DE Co_2Dy_2(TEA) 32

TABLA 2-2. PRINCIPALES DISTANCIAS (ANGSTROM) Y ÁNGULOS (º) PARA LA MOLÉCULA Co_2Dy_2(TEA) 34

TABLA 2-3. VALORES DE CSHM OBTENIDOS PARA POSIBLES GEOMETRÍAS IDEALIZADAS DE 8 VÉRTICES..... 36

TABLA 2-4. PARÁMETROS ESTRUCTURALES PRINCIPALES DE LA CELDA UNIDAD DE Co_2Dy_2(MDEA) 38

TABLA 2-5. PRINCIPALES DISTANCIAS (ANGSTROM) Y ÁNGULOS (º) PARA LA MOLÉCULA Co_2Dy_2(MDEA) 40

TABLA 2-6. VALORES DE CSHM OBTENIDOS PARA LAS POSIBLES GEOMETRÍAS IDEALIZADAS DE 8 VÉRTICES. 41

TABLA 2-7. DESVIACIÓN CUADRÁTICA MEDIA PARA LA SUPERPOSICIÓN DEL ENTORNO DE COORDINACIÓN DE LOS EJEMPLOS EXTRAÍDOS DE LITERATURA CON Co_2Ln_2(TEA). 44

TABLA 2-8. PARÁMETROS OBTENIDOS DEL AJUSTE SIMULTÁNEO DE LAS MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDAD Y MAGNETIZACIÓN PARA Co_2Dy(TEA) UTILIZANDO LA ECUACIÓN2.3. 48

TABLA 2-9. PARÁMETROS OBTENIDOS DE LOS AJUSTES DE LAS CURVAS DE ARRHENIUS..... 65

TABLA 2-10. PARÁMETROS DINÁMICOS OBTENIDOS A 1000 Y 3000 OE OBTENIDOS PARA LOS PROCESOS ENCONTRADOS..... 69

TABLA 2-11. CARGAS DE MULLIKEN PARA LOS ÁTOMOS DE OXÍGENO EN EL ENTORNO DE COORDINACIÓN DEL IÓN DY(III) EN LAS ESTRUCTURAS ANALIZADAS. 72

CAPÍTULO 3

TABLA 3-1. PARÁMETROS ESTRUCTURALES PRINCIPALES DE LA CELDA UNIDAD DE Co_4Dy_2(TEA) 78

TABLA 3-2. PRINCIPALES DISTANCIAS Y ÁNGULOS DE ENLACE PARA Co_4Dy_2(TEA)..... 79

TABLA 3-3. VALORES DE CSHM OBTENIDOS PARA LAS POSIBLES GEOMETRÍAS IDEALIZADAS DE 8 VÉRTICES 82

TABLA 3-4. PARÁMETROS OBTENIDOS DEL AJUSTE SIMULTÁNEO DE LAS MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDAD Y MAGNETIZACIÓN PARA Co_4Dy_2(TEA) UTILIZANDO EL HAMITONIANO DE LA ECUACIÓN2.3. 85

TABLA 3-5. PARÁMETROS DINÁMICOS OBTENIDOS A 500, 1500 Y 2200 OE PARA EL PROCESO RÁPIDO DE Co_4Dy_2(TEA) 92

TABLA 3-6. PARÁMETROS DINÁMICOS OBTENIDOS A 1500 Y 2200 OE PARA LOS PROCESOS ENCONTRADOS DE Co_4Dy_2(TEA) 93

CAPÍTULO 4

TABLA 4-1. PRINCIPALES PARÁMETROS ESTRUCTURALES DE LA CELDA UNIDAD PARA LA FAMILIA Co_2Ln_2(TEA) Y $[Co_2Gd_2]_2$(TEA). ... 98

TABLA 4-2. PRINCIPALES PARÁMETROS ESTRUCTURALES DE LA CELDA UNIDAD PARA LA FAMILIA Co_2Ln_2(TEA) Y $[Co_2Gd_2]_2$(TEA). . 100

TABLA 4-3. PRINCIPALES DISTANCIAS (Å) Y ÁNGULOS (°) PARA LAS MOLÉCULAS DE LA FAMILIA Co_2Ln_2(TEA). 101

TABLA 4-4. VALORES DE CSHM OBTENIDOS PARA DIFERENTES GEOMETRÍAS IDEALIZADAS DE 8 VÉRTICES. 103
TABLA 4-5. PRINCIPALES DISTANCIAS (Å) Y ÁNGULOS (°) PARA EL COMPUESTO $[Co_2Gd_2]_2$(TEA).....105
TABLA 4-6. PARÁMETROS ESTRUCTURALES PRINCIPALES DE LA CELDA UNIDAD DE LA FAMILIA Co_2Ln_2(MDEA).....107
TABLA 4-7. PRINCIPALES DISTANCIAS (Å) Y ÁNGULOS (º) PARA LAS MOLÉCULAS DE LA FAMILIA Co_2Ln_2(MDEA). 109
TABLA 4-8. VALORES DE CSHM OBTENIDOS PARA POSIBLES GEOMETRÍAS IDEALIZADAS SELECCIONADAS DE 8 VÉRTICES.....110
TABLA 4-9. PARÁMETROS OBTENIDOS DEL AJUSTE SIMULTÁNEO DE LAS MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDAD Y MAGNETIZACIÓN PARA LA FAMILIA Co_2Ln_2(TEA). 116
TABLA 4-10. PARÁMETROS DINÁMICOS OBTENIDOS PARA Co_2Yb_2(TEA) A 1600 OE. 123
TABLA 4-11. PARÁMETROS DINÁMICOS OBTENIDOS PARA Co_2Er_2(TEA). A UN CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO DE 1500 OE.....126
TABLA 4-12. PARÁMETROS DINAMICOS OBTENIDOS PARA Co_2Er_2(MDEA). BAJO UN CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO DE 5000 OE...129
TABLA 4-13. PARÁMETROS DINÁMICOS OBTENIDOS PARA Co_2Yb_2(MDEA). A 4000 OE 132
TABLA 4-14. PARÁMETROS OBTENIDOS PARA LAS SIMULACIONES DE LOS ESPECTROS DE HF-EPR A 310 GHZ Y T=5K. 138

CAPÍTULO 5

TABLA 5-1. REACTIVOS UTILIZADOS EN CADA UNA DE LAS SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE LA FAMILIA Co_2Ln_2(TEA). 145
TABLA 5-2. ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL PARA LA FAMILIA Co_2Ln_2(TEA). 145
TABLA 5-3. REACTIVOS UTILIZADOS EN CADA UNA DE LAS SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS DE LA FAMILIA Co_2Ln_2(MDEA). 147
TABLA 5-4. ANÁLISIS QUÍMICO ELEMENTAL PARA LA FAMILIA Co_2Ln_2(TEA) 147

NOMENCLATURA DE COMPUESTOS

Co_2piv	$Co_2(OH_2)\ (Piv)_4(HPiv)_4$
HPiv	Ácido piválico o trimetilacetato
$teaH_3$	Trietanolamina
$mdeaH_2$	Metildietanolamina
Ln	Lantánido
$Co_2Ln_2(tea)$	$[Co_2Ln_2(OMe)_2(teaH)_2Piv_6]$
$[Co_2Gd_2]_2(tea)$	$\{[Co^{III}{}_2Gd^{III}{}_2(OMe)_2(teaH)_2(HPiv)_2(Piv)_4][Co^{III}{}_2Gd^{III}{}_2(MeOH)_2(OMe)_2(tea)_2(Piv)_6]\}_n$
$Co_2Ln_2(mdea)$	$[Co_2Ln_2(OH)_2(mdea)_2Piv_6]$
$Co_4Dy_2(tea)$	$[Co_4Dy_2(OH)_2(teaH)_2(tea)_2(Piv)_6]$

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. Historia

El magnetismo ha fascinado a los científicos desde el descubrimiento en la isla de Magnesia, en la antigua Grecia, de un tipo de roca peculiar que mostraba una fuerza atractiva por el hierro. Este mineral estaba compuesto por diferentes óxidos de Hierro, pero principalmente por magnetita Fe_3O_4. El conocimiento de la orientación natural de este mineral (debida al campo magnético terrestre) se conoce desde el año 200 AC, pero se atribuye a Zheng Gongling, la invención de la brújula, recién en el año 1064. Por mucho tiempo el uso de los magnetos se limitó a la orientación en la navegación, pero en los últimos 200 años el magnetismo logró enormes avances. Uno de los descubrimientos principales fue la conexión entre la electricidad y el magnetismo. En 1820, Hans-Christian Oersted demostró que un cable por el cual circula una corriente eléctrica producía un campo magnético capaz de desviar la dirección de la aguja de una brújula. Pocas semanas después, André Ampère y Dominique Arago, en París, mostraron que una bobina formada por un cable enrollado por la cual circula corriente eléctrica, era equivalente a un magneto. Ya para la segunda mitad del siglo XIX, las ecuaciones de Maxwell establecieron la relación entre los diferentes campos electromagnéticos y la utilización de los mismos en la industria y tecnología avanzó a pasos agigantados. Algunos ejemplos de los usos a través del tiempo se presentan en la Figura 1-1.

Figura 1-1. Algunas aplicaciones de materiales magnéticos a través de la historia.

1.2. Magnetismo – Definiciones

En el contexto del estudio de moléculas y sólidos extendidos, el magnetismo está íntimamente conectado con el momento angular de los electrones. El momento angular nuclear contribuye muy poco a la magnetización, pero es importante, por ejemplo, en estudios de Resonancia Magnética Nuclear. El electrón es una partícula elemental con una carga $-e$ y una masa m_e. El mismo tiene dos contribuciones de momento angular: una asociada al movimiento orbital alrededor del núcleo y otra asociada puramente al espín.

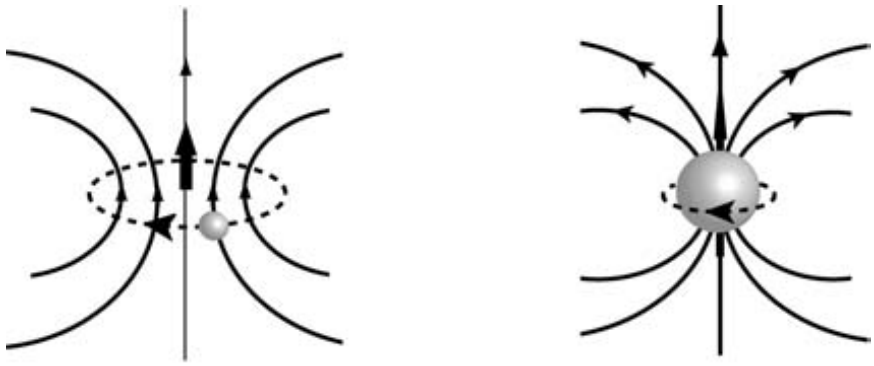


Figura 1-2. Izquierda: Campo magnético generado por el movimiento de un electrón alrededor del núcleo en una órbita circular. Derecha: campo magnético generado por el espín de un electrón.

1.2.1. Momento Angular Orbital

El momento angular orbital puede introducirse, en una primera aproximación, pensando a los electrones moviéndose alrededor de un núcleo de carga **Z***e* en órbitas circulares y sometido a un potencial de Coulomb: $V_{Coulomb} = -Ze/4\pi\varepsilon_0 r$. Si la velocidad del electrón es v, su período de rotación es $\tau = 2\pi r/v$ y su corriente equivalente es $I = -e/\tau$. Utilizando la expresión clásica para el momento magnético, $\mu = IA$ (A es el área) se obtiene $\vec{\mu} = -e\vec{r}\times\vec{v}$, donde el producto vectorial señala la dirección del momento magnético μ. Teniendo en cuenta que el momento angular de la partícula es $\vec{L} = m_e\vec{r}\times\vec{v}$, el momento magnético orbital queda definido como:

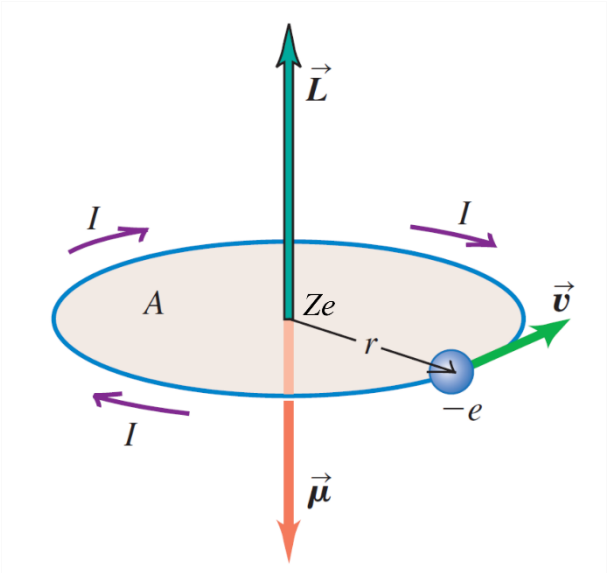


Figura 1-3. Representación de un electrón moviéndose en órbita circular alrededor de un núcleo de carga Ze.

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e}\vec{L} \tag{1.1}$$

La proporcionalidad entre el momento magnético y el momento angular es un resultado general:

$$\mu = \gamma L \tag{1.2}$$

Donde el factor de proporcionalidad γ es conocido como la constante giromagnética. Para el movimiento orbital de electrones $\gamma = -e/2m_e$, donde el signo negativo implica que μ y L tienen direcciones opuestas, debido a la carga negativa del electrón.

El electrón es una partícula cuántica, por lo tanto, el momento angular orbital no adopta cualquier valor (como sí sucede con una partícula clásica) sino que está cuantizado en unidades de $\hbar$, por lo tanto, la magnitud del momento magnético para un electrón puede re-escribirse como:

$$\mu = -\frac{e}{2m_e}L = -\frac{e}{2m_e}\sqrt{l(l+1)}\hbar = \beta\sqrt{l(l+1)} \tag{1.3}$$

Donde definimos una nueva unidad de momento magnético, β, llamada magnetón de Bohr, cuyo valor es:

$$\beta = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9{,}27\text{x}10^{-24}\ J/T \tag{1.4}$$

La componente z del momento magnético es, por lo tanto:

$$\mu_Z = -\beta m_l \quad \text{con } m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \tag{1.5}$$

Donde m_l es la proyección en el eje z del momento angular orbital.

La relación entre μ y L puede alternativamente expresarse en términos del factor g, el cual es definido como la relación entre la magnitud del momento magnético en unidades de magnetones de Bohr y la magnitud del momento angular en unidades de $\hbar$:

$$\frac{|\mu|}{\beta} = g\frac{|L|}{\hbar} \tag{1.6}$$

Por lo tanto, g toma el valor 1 para el momento magnético orbital.

1.2.2. Momento Angular de espín

El electrón, además de su momento orbital, posee un momento angular intrínseco de espín, el cual tiene un origen relativista y adopta el número cuántico S=1/2. Existe, por lo tanto, un momento magnético intrínseco que no está relacionado con el movimiento orbital. El mismo sólo puede adoptar dos orientaciones discretas relativas a la dirección de un campo magnético, paralelo al mismo o antiparalelo. Al igual que con el momento orbital, hay una relación entre el momento magnético de espín y el momento angular de espín:

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e}\vec{s} \tag{1.7}$$

Expresando sus magnitudes en unidades de magnetones de Bohr y $\hbar$ queda:

$$\frac{|\mu_s|}{\beta} = g\frac{|s|}{\hbar} \tag{1.8}$$

Para el momento magnético de espín del electrón libre, la constante g es exactamente igual a 2,0023.

El momento angular de espín está cuantizado, y la componente z del momento angular sólo puede adoptar los valores +1/2 o -1/2 (orientación paralela o antiparalela). Por lo tanto, el momento magnético en la dirección z es:

$$\mu_Z = -\beta m_s \quad \text{con } m_s = \pm\frac{1}{2} \tag{1.9}$$

La interacción entre el espín y el campo magnético se conoce como interacción o efecto Zeeman. La energía asociada a la interacción del momento magnético con el campo externo es:

$$E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{H} \tag{1.10}$$

Por lo tanto, suponiendo un campo magnético aplicado en la dirección z:

$$E = -g\beta m_s H_z \tag{1.11}$$

Donde los espines paralelos al campo magnético disminuyen su energía, mientras que los que poseen una orientación antiparalela aumentan su energía, quedando el siguiente esquema energético para un espín 1/2 en presencia de campo magnético:

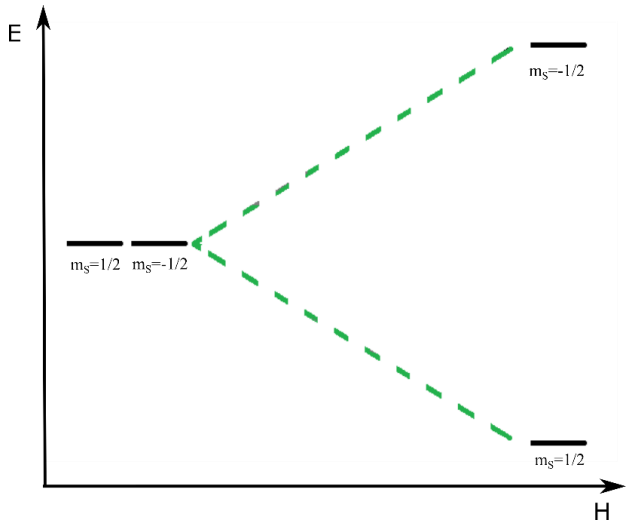


Figura 1-4. Desdoblamiento energético de un espín 1/2 por aplicación de un campo magnético en la dirección z.

1.2.3. Magnetización y susceptibilidad

En una primera aproximación, podemos clasificar a los materiales en base a su interacción con un campo magnético: diamagnéticos o paramagnéticos.

En un material **diamagnético** no hay electrones desapareados, por lo tanto, el espín neto es igual a cero y esto resulta en una débil repulsión al aplicar un campo magnético. Todos los sistemas atómicos y moleculares, en alguna medida, exhiben comportamiento diamagnético.

Un material **paramagnético** sufre una atracción hacia un campo magnético aplicado debido a la interacción del campo magnético externo con uno o más electrones desapareados del material. En el caso paramagnético cada electrón desapareado no tiene influencia en sus vecinos, teniendo todos ellos direcciones aleatorias, pero estos espines se orientan fácilmente en la dirección del campo magnético externo.

Cuando los espines desapareados de un material sienten la presencia de los otros presentes, tres clasificaciones pueden realizarse. En un material **ferromagnético**, los espines adyacentes se alinean paralelamente en la misma dirección, resultando en un momento magnético total grande, aun sin la aplicación de campo magnético. Por otro lado, en un material **antiferromagnético** los espines del sistema también se alinean paralelamente, pero tienen direcciones opuestas, lo cual deriva en la cancelación de todos los espines y por lo tanto en

un momento magnético total nulo. Un caso particular de un comportamiento antiferromagnético es el **ferrimagnetismo**, el cual ocurre cuando los espines están alineados antiparalelos, pero los espines en cada dirección tienen magnitud diferente, dando lugar a un sistema con un momento magnético no nulo.

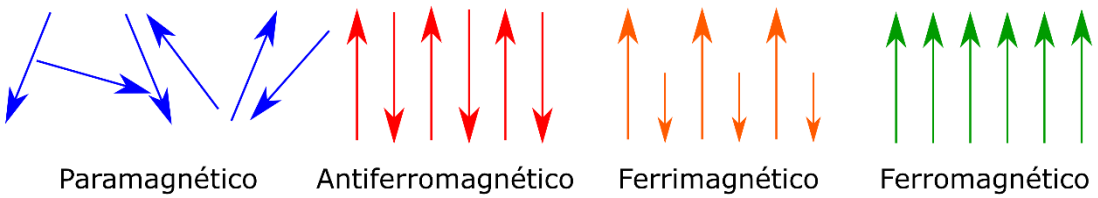


Figura 1-5. Orientaciones de los espines en los distintos sistemas magnéticos mencionados en el texto.

Cuando un material es sometido a un campo magnético, H, la inducción magnética total de la sustancia, B, es proporcional a la suma del campo magnético y de la magnetización (M) de la sustancia:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \tag{1.12}$$

Donde μ_0 es la permeabilidad en el vacío, y la magnetización es el momento magnético por unidad de volumen:

$$\vec{M} = \frac{N}{V}\vec{\mu} \tag{1.13}$$

Donde N es el numero de centros de espin con momento magnético μ.

La ecuación (1.12) puede re-escribirse de la siguiente manera:

$$\frac{B}{H} = \mu_0\left(1 + \frac{M}{H}\right) = \mu_0(1 + \chi) \tag{1.14}$$

Donde χ es la susceptibilidad por unidad de volumen, que expresa la relación entre la magnetización y el campo magnético aplicado:

$$\chi = \frac{M}{H} \tag{1.15}$$

En general, un valor más utilizado por practicidad es la susceptibilidad molar:

$$\chi_m = \frac{\chi}{\rho} M_r \frac{MV}{H} \tag{1.16}$$

A su vez, la magnetización macroscópica (M) se relaciona con la energía de la siguiente manera:

$$M = -\frac{dE}{dH} \tag{1.17}$$

Pero, dado que la energía se encuentra cuantizada para un sistema de espín, también es posible definir una magnetización microscópica (μ_n), asociada a cada nivel energético (n):

$$\mu_n = -\frac{dE_n}{dH} \tag{1.18}$$

La suma de las magnetizaciones microscópicas, teniendo en cuenta la población relativa de cada uno de los niveles de energía a una dada temperatura (distribución de Boltzmann), permite obtener la magnetización macroscópica:

$$M = \frac{N\sum_n -\left(\frac{dE_n}{dH}\right)e^{-E_n/kT}}{\sum_n e^{-E_n/kT}} = \frac{N\sum_n \mu_n e^{-E_n/kT}}{\sum_n e^{-E_n/kT}} \tag{1.19}$$

La descripción microscópica de la magnetización permite analizar el efecto en la magnetización macroscópica al poblar y despoblar niveles térmicamente.

1.3. Magnetos de Molécula Única

1.3.1. Generalidades

Los magnetos tradicionales macroscópicos, están compuestos por dominios magnéticos. Estos dominios son regiones tridimensionales del material que contienen muchos átomos o moléculas, en los cuales los espines se encuentran alineados, es decir, poseen una magnetización uniforme en una dada dirección. Los dominios magnéticos en el material están separados por pequeñas regiones llamadas paredes de Bloch. Cuando la dimensión del material es de pocos nanómetros, se alcanza una situación de dominio único y un comportamiento superparamagnético. En un material superparamagnético, se puede considerar que el momento magnético total de la partícula es la suma de todos los momentos magnéticos de los átomos presentes. En general, un sistema nanométrico tiene alguna

dirección preferencial en la cual se orienta su magnetización. En el caso de superparamagnetos, esa dirección es única y se denomina de ¨eje fácil¨. Bajo estas condiciones se crea una barrera energética entre las dos orientaciones estables del momento magnético (Figura 1-6)

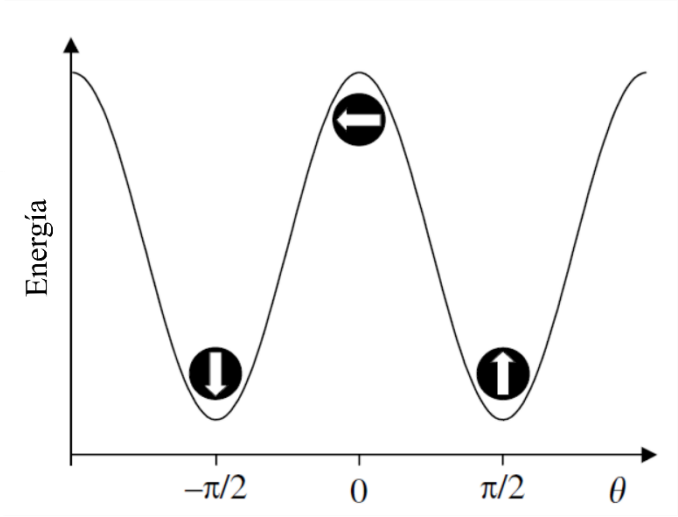


Figura 1-6. Energía de un magneto con anisotropía de tipo Ising en función del ángulo (θ) entre la magnetización y el eje fácil.

El tiempo característico para la reorientación de la magnetización puede ser calculado asumiendo que el proceso es térmicamente activado. El mismo da lugar a una dependencia exponencial del tiempo de relajación con la barrera energética, comúnmente llamado comportamiento tipo Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{kT}} \tag{1.20}$$

Una característica importante de los superparamagnetos es que, dependiendo de la escala temporal del experimento de medición, se observa un comportamiento magnético dinámico o estático. Si el tiempo característico del experimento es más largo que el tiempo característico para la reorientación de la magnetización, se observa un comportamiento dinámico, mientras que un comportamiento estático (bloqueo de la magnetización) se observa para τ más cortos que el tiempo característico del experimento. La temperatura a la cual el tiempo característico de la relajación de la magnetización es igual al de medición se llama temperatura de bloqueo y es un parámetro que caracteriza al material magnético. Por

debajo de la temperatura de bloqueo, el sistema muestra histéresis cuando se realiza un experimento de magnetización *vs*. campo magnético. Una desventaja o complicación que se afronta al trabajar con estos sistemas a base de nano-partículas, es que inevitable se observa una distribución de poblaciones de tamaño, y por lo tanto las propiedades magnéticas que exhiben corresponden a un promedio del comportamiento de las partículas que conforman dicha distribución.

1.3.2. 3d SMM

Los magnetos de molécula única o SMMs (por sus siglas en inglés Single Molecule Magnet) son moléculas discretas que contienen un *core* de varios centros metálicos, rodeados de ligandos orgánicos. Estas moléculas presentan comportamiento superparamagnético, exhibiendo retención de la magnetización y por lo tanto presencia de histéresis en un experimento de M vs H (Figura 1-7, derecha) por debajo de una temperatura de bloqueo. La singularidad de estos sistemas es que este comportamiento ocurre a una escala molecular, sin la existencia de interacciones cooperativas a largas distancias como se observa en sistemas extendidos.

El descubrimiento de este tipo de sistemas se inscribe en el año 1991[1], con la descripción detallada de las propiedades magnéticas dinámicas de un clúster compuesto por 12 átomos de manganeso. Este sistema, de fórmula molecular $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$ ($Mn_{12}Ac$), contiene un anillo externo de ocho iones Mn(III), S=2, y un tetraedro interno de 4 iones Mn (IV), S=3/2. El análisis de sus propiedades magnéticas estáticas revela un comportamiento del tipo ferrimagnético, el cual da lugar a un estado fundamental de espín gigante con S=10 El mismo se racionaliza a partir dela configuración con todos los espines S=2 acoplados antiferromagnéticamente a los S=3/2 (Figura 1-7, izquierda). Además, los datos de magnetización muestran una importante anisotropía magnética del tipo eje ¨fácil¨ (Ising). Sin embargo, la información crucial surge de las medidas de susceptibilidad magnética AC (de campo alternante), las cuales evidencian relajación lenta de la magnetización por debajo de los 5 K[2], y que, además, esta respuesta dinámica de la susceptibilidad depende fuertemente de la frecuencia oscilante aplicada, lo cual descarta que este comportamiento se deba a

fenómenos cooperativos. El $Mn_{12}Ac$ además, exhibe histéresis magnética[3], en la cual se observan saltos abruptos de la magnetización, atribuidos a mecanismos de relajación de naturaleza cuántica (Ver más adelante), confirmando el origen puramente molecular del fenómeno.

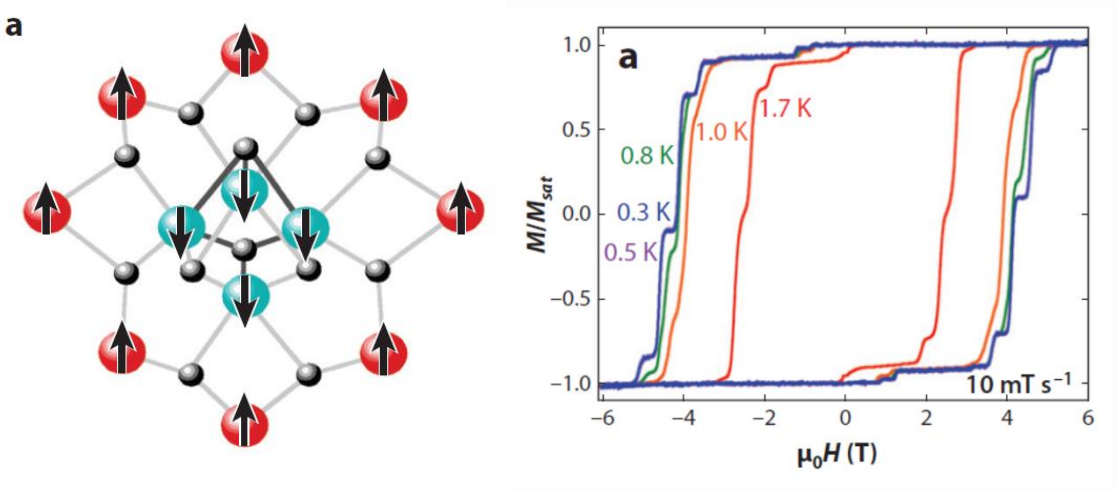


Figura 1-7. Izquierda: Representación de la orientación relativa de los espines en el compuesto Mn12ac. Derecha: Curvas de magnetización a una velocidad de barrido de 10mT s^{-1}, donde se observa la apertura del ciclo de histéresis y los escalones generados por los mecanismos de tuneleo de la magnetización para el Mn12ac[4].

La racionalización del comportamiento magnético observado, tanto para el $Mn_{12}AC$ como para sus derivados y nuevos SMM sintetizados, basados en metales 3d, se encuadra en la observación de que todos ellos tienen un estado fundamental aislado de espín alto (S=10 en Mn12ac), producto de la interacción de intercambio entre los espines de las moléculas. Además, presentan una alta anisotropía magnética de eje fácil, es decir, hay una orientación preferencial en la cual se alinea el momento magnético. Muchos SMM estudiados poseen un eje anisotrópico más favorable energéticamente para la orientación de la magnetización, el ya mencionado eje ¨fácil¨, lo que implica que existe un plano donde ocurre exactamente lo contrario, llamado plano ¨duro¨. La magnitud de esta anisotropía influencia drásticamente el comportamiento de los SMM, ya que es la responsable de romper la degeneración del multiplete de espín fundamental en las diferentes componentes m_s. Si el tipo de anisotropía es axial (ver más adelante) y presenta un eje fácil, el ordenamiento de los subniveles m_s es el presentado en la Figura 1-8, donde el estado fundamental se corresponde con las

componentes de mayor proyección de espín -S y S, generándose una barrera para la inversión de la magnetización:

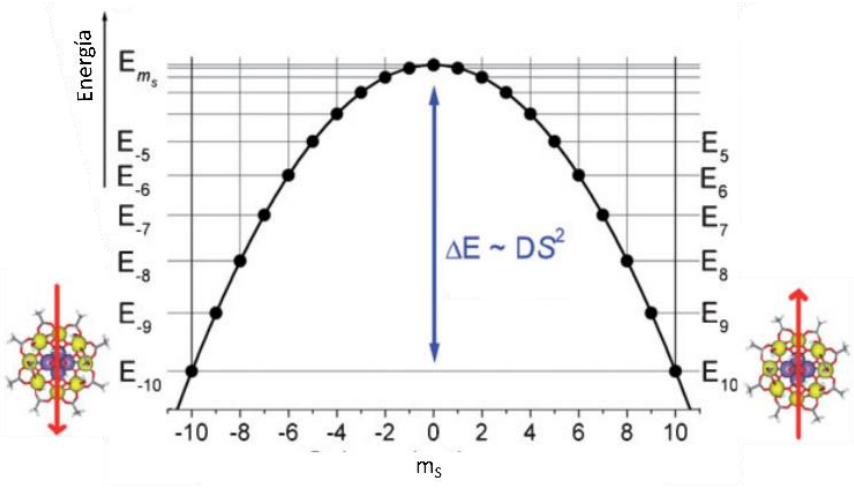


Figura 1-8. Representación de la barrera energética para la inversión de la magnetización en Mn12ac.

Este modelo de doble pozo permite una representación visual de la biestabilidad del estado fundamental y la barrera energética generada para la inversión de espín, responsable de la retención de la magnetización por debajo de la temperatura de bloqueo.

1.3.2.1. Retención de la magnetización

Un sistema de espín que presenta anisotropía de eje fácil, a muy baja temperatura, tiene poblado sólo los estados m_s=+S y –S (+10 y -10 en el ejemplo de Mn12ac) en ausencia de campo magnético, resultando en una magnetización total nula. Al aplicar un campo magnético el esquema energético se modifica, uno de los dos estados (m_s=+10 en este ejemplo) se estabiliza, mientras que el otro (m_s=-10) se desestabiliza por efecto Zeeman, resultando en una magnetización neta no nula debido a la diferencia de población generada. Al remover el campo magnético, el esquema energético vuelve a ser el inicial, pero manteniendo la diferencia de población entre los estados S y –S generada. Este sistema entonces, debe superar la barrera energética para regresar a la situación de equilibrio correspondiente a una magnetización nula, observándose así la retención de la magnetización a temperaturas muy bajas (3 K en el caso de Mn12ac). La magnitud de esta barrera energética depende tanto del espín total de la molécula como así también de un parámetro D, el cual está relacionado con

la anisotropía axial del sistema y es el responsable del desdoblamiento a campo nulo de las diferentes componentes de m_s (ver Hamiltoniano de espín).

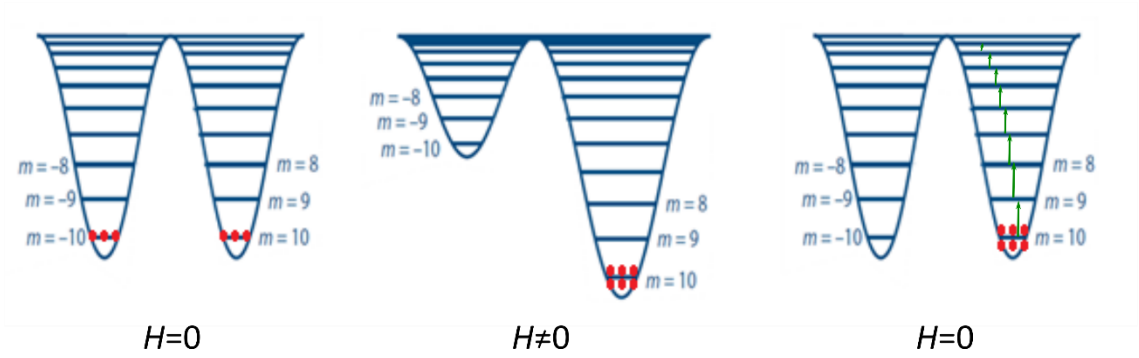


Figura 1-9. Representación cualitativa del fenómeno de retención de la magnetización en un SMM en el modelo de doble pozo.

Desde sus comienzos, el campo de los magnetos de molécula única tuvo como objetivo esencial el diseño de moléculas que presentaran barreras energéticas cada vez más grandes, ya que esto permitiría que la retención de la magnetización ocurra a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, y su aplicación tecnológica tornara viable, ya que mayores barreras térmica redundan en temperaturas de bloqueo mayores. Durante más de una década (1993-2006), se incrementó notablemente el número de nuevos SMM reportados en literatura y basados en metales 3d. Sin embargo, no se observó el mismo progreso en la temperatura de bloqueo alcanzada. Actualmente el récord para SMM basados en metales 3d lo ostenta la molécula $[Mn^{III}_6O_2(Et\text{-}sao)_6(O_2CPh(Me)_2)_2(EtOH)_6]$, la cual posee un valor de U_{eff}=86,4 K y una temperatura de bloqueo de 4,5 K[5].Una de las hipótesis centrales para el diseño de SMM más efectivos, suponía que un incremento del espín total del estado fundamental redundaría en un incremento drástico dela barrera anisotrópica alcanzada. La persistencia de esta hipótesis concentró la mayoría de los esfuerzos de la comunidad científica en sintetizar sistemas de alta nuclearidad. Sin embargo, esta estrategia falla al no tener en cuenta la interrelación existente entre los términos S y D, los cuales resultaron ser inversamente proporcionales[6–8]. Por lo tanto, los múltiples intentos por sintetizar sistemas que tuviesen estados fundamentales con espín cada vez más grandes, siendo el récord para un compuesto de Fe_{42} con un S=45[9],no redundaron en mejoras respecto a la barrera térmica, ya que los mismos vienen acompañados de una disminución en el parámetro D, que caracteriza la anisotropía axial. Este contratiempo estimuló a la comunidad científica a encarar enfoques alternativos:

1) La utilización de un único centro metálico d: en este enfoque, si bien se tiene un valor de espín fijo, que depende del metal seleccionado, es posible ajustar el entorno de ligandos con el fin de obtener anisotropías cada vez más grandes. En la actualidad, muchos ejemplos se encuentran reportados en literatura dentro de este enfoque, en los cuales la estrategia sintética y la elección de ligandos redundó en anisotropías elevadas[10–13]

2) Utilización de metales 4f como centros magnéticos: La descripción detallada de este enfoque se describe en la sección 1.4.

1.3.3. El Hamiltoniano de spin

Para poder entender y analizar las propiedades magnéticas observadas en estos sistemas magnéticos, es necesario definir un marco teórico que describa la energética asociada a ellos. Uno de los tratamientos más comúnmente utilizados en estos sistemas es el Hamiltoniano de espín.

El Hamiltoniano de espín elimina las coordenadas orbitales necesarias para definir al sistema, y las reemplaza por coordenadas de espín. Al utilizarlo, se realizan varias aproximaciones, siendo la principal que el momento orbital del estado fundamental electrónico, se encuentra completamente suprimido, siendo esta suposición válida para un número grande de sistemas. En este contexto, el acoplamiento espín-orbita se introduce como una perturbación que opera a través de la mezcla del estado fundamental electrónico con los estados excitados. Podemos dividir al Hamiltoniano de espín, en una primera aproximación, en tres términos:

$$\widehat{H} = \beta\vec{H} \cdot \boldsymbol{g} \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot D \cdot \hat{S} - 2\sum_{i>j}^{N} J_{ij}\hat{S}_i\hat{S}_j \qquad (1.21)$$

La primera parte del Hamiltoniano corresponde al término de Zeeman, que describe la interacción con el campo magnético. Donde **H** es el campo magnético aplicado, ***g*** es un tensor que vincula el campo magnético con los vectores de espín y **S** es el operador espín.

El segundo término corresponde al desdoblamiento a campo nulo (ZFS, "zero-field-splitting"). Este término es el responsable de romper la degeneración del estado fundamental de espín en ausencia de campo magnético. Su origen radica en el acoplamiento espín-orbita a segundo orden entre el estado fundamental y los estados excitados del sistema. **D** es un tensor real y simétrico, que puede diagonalizarse eligiendo los ejes x, y, z paralelos a los autovectores de D, de esta manera puede re-escribirse como:

$$\widehat{H}_{ZFS} = D_{\mathrm{xx}}\hat{S}_{\mathrm{x}}^2 + D_{\mathrm{yy}}\hat{S}_{\mathrm{y}}^2 + D_{\mathrm{zz}}\hat{S}_{\mathrm{z}}^2 \tag{1.22}$$

Donde $\hat{S}_{\mathrm{x}}$, $\hat{S}_{\mathrm{y}}$ $y\hat{S}_{\mathrm{z}}$ son los operadores de espín.

Dado que las propiedades físicas de un sistema no se modifican al restar una constante al Hamiltoniano, uno llega a la expresión más conocida para el Hamiltoniano de ZFS:

$$\widehat{H}_{ZFS} = D\left(\hat{S}_{\mathrm{z}}^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right) + E(\hat{S}_{\mathrm{x}}^2 - \hat{S}_{\mathrm{y}}^2) \tag{1.23}$$

Donde $D = D_{\mathrm{zz}} - \frac{1}{2}D_{\mathrm{xx}} - \frac{1}{2}D_{\mathrm{yy}}\ y\ E = \frac{1}{2}(D_{\mathrm{xx}} - D_{\mathrm{yy}})$

Asumiendo una anisotropía puramente axial los términos D_{xx} y D_{yy} son exactamente iguales y se llega al siguiente Hamiltoniano de ZFS:

$$\widehat{H}_{ZFS} = D\hat{S}_z^2 + \text{cte.} \tag{1.24}$$

Y

$$E_{ZFS} = Dm_s^2 \tag{1.25}$$

Si D<0 las componentes de $\pm m_S$ más grande (S) serán los estados de mínima energía, generando la barrera energética necesaria para que el sistema presente comportamiento de SMM. Este resultado indica que sistemas con D>0 no poseen una barrera energética para la inversión de la magnetización, sin embargo, en los últimos años se han reportado ejemplos de relajación lenta de la magnetización en compuestos con D>0. La gran mayoría de estos sistemas corresponden a compuestos mononucleares de Cobalto (II) y exhiben este comportamiento sólo al aplicar un campo magnéticoexterno[14–17].

El tercer término del Hamiltoniano de la ecuación 1.21, corresponde a la interacción de intercambio isotrópico entre los espines individuales de los centros magnéticos, conocido como Hamiltoniano de Heisenberg, DIrac, van Vleck (HDvV). Donde (i,j) indica la suma sobre

todos los centros magnéticos vecinos y J_{ij} es la constante de intercambio isotrópica entre los centros magnéticos i y j.

1.3.4. Tuneleo de la magnetización

El *tuneleo* cuántico de la magnetización o QTM (por sus siglas en ingles Quantum Tunneling of Magnetization) es una de las características presentes en muchos SMM. Si una partícula cuántica se encuentra confinada en un potencial de doble pozo simétrico (como el observado en los SMM), la función de onda de la partícula en el lado izquierdo de la barrera puede extenderse hacia el lado derecho de dicha barrera, y viceversa. La probabilidad de que este fenómeno de *tuneleo* (estar de un lado o del otro de la barrera sin superarla) ocurra, tiene una probabilidad que depende exponencialmente del ancho de la barrera y de la masa de la partícula. La descripción de este fenómeno requiere que el estado de la partícula pueda ser descripto como la superposición de las funciones de onda de dicha partícula a ambos lados de la barrera. Por lo tanto, la probabilidad de tuneleo depende del grado de mezcla entre las funciones de onda a ambos lados de la barrera, ésta rompe la degeneración de estos dos posibles estados, generando dos niveles, uno de mayor energía y otro de menor energía.

Dada esta descripción general del tuneleo cuántico, se puede abordar el sistema de interés, los SMM. Estos sistemas, como se mencionó anteriormente, poseen un elevado valor de espín y una anisotropía axial, la cual provoca el desdoblamiento a campo nulo del estado fundamental de espín. Para que exista probabilidad de tuneleo de la magnetización no nula, componentes anisotrópicas no axiales deben estar presentes en el Hamiltoniano, que posibiliten la mezcla de los niveles de energía a ambos lados de la barrera. En este caso analizamos las componentes no axiales del ZFS, pero también la mezcla de los dos estados podría ser causada por campos magnéticos locales transversales:

$$\widehat{H}_{ZFS} = D\left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \qquad (1.26)$$

O escritos en función de los operadores de escalera:

$$\widehat{H}_{ZFS} = D\left(\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right) + E(\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2) \qquad (1.27)$$

Esta perturbación sobre el Hamiltoniano axial provoca una mezcla de los estados m_s a ambos lados de la barrera, particularmente entre los niveles m_s y $m_s \pm 2$, aumentando la probabilidad de tuneleo entre los mismos

La mezcla de los niveles m_s, y el consecuente tuneleo de la magnetización es uno de los mayores problemas en el campo de los SMM. Si bien es posible lograr sistemas con elevada barrera térmica, la apertura del ciclo de histéresis a campo nulo, normalmente es muy pequeña debido a este fenómeno de tuneleo cuántico. Este aspecto es crítico en vistas de potenciales aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de información donde se requiere elevada biestabilidad.

1.4. 4f-SMM

En el año 2003 Ishikawa[18] *et al*. reportaron el primer SMM basado en lantánidos, abriendo un gran abanico de posibilidades y revolucionando el campo del magnetismo molecular. Además, de la inclusión de lantánidos, este trabajo fue el primer ejemplo de SMMs exhibiendo un único centro metálico, diferenciándolos muchas veces de los compuestos polinucleares con el nombre SIM (single ion magnet). Se trata de un compuesto con un único centro de lantánido (Ln=Tb, Dy, Er, Ho, Tm e Yb)[19], el mismo presenta relajación lenta de la magnetización y una barrera para la inversión de la magnetización mucho mayor a la encontrada en los SMM basados en metales 3d. En estos sistemas la anisotropía intrínseca de los lantánidos, junto con la perturbación provocada por el campo cristalino sobre los niveles energéticos del ión lantánido son las claves para comprender el magnetismo de los mismos.

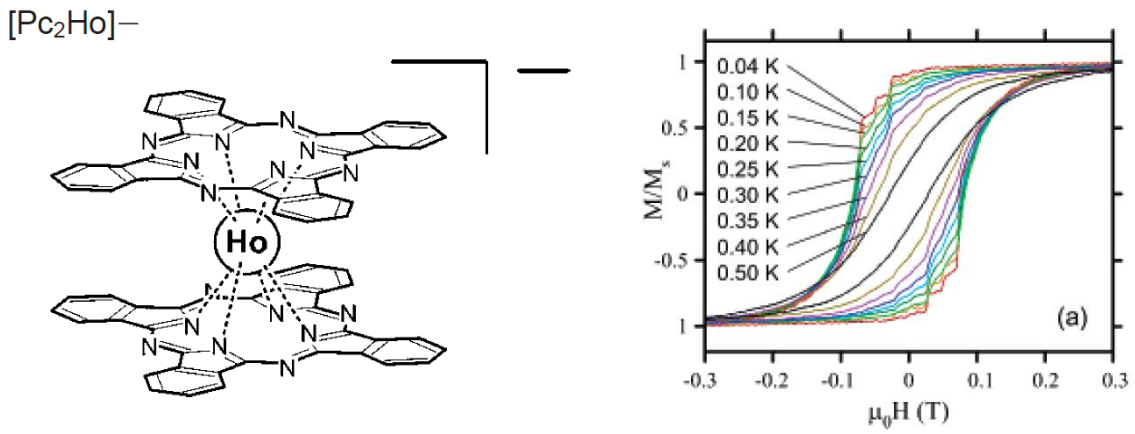
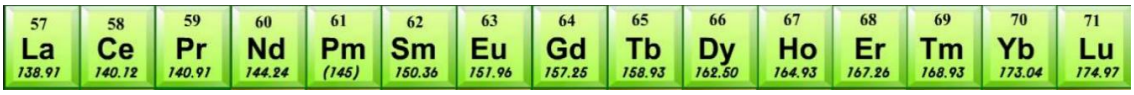


Figura 1-10. Izquierda: Estructura general de las ftalocianinas de doble capa reportados por Ishikawa. Derecha: Apertura del ciclo de histéresis para el compuesto de Ho.

1.4.1. Estructura electrónica de Lantánidos



Los lantánidos comprenden los elementos de número atómico en el rango 57-71. Los átomos de lantánido tienen dos configuraciones electrónicas dentro de la serie: [Xe]4f ^{n}6s^{2}y [Xe]4f $^{n-1}$5d^{1}6s^{2} (Ce, Gd, Lu) donde n va entre 1 y 14. En general los lantánidos exhiben el estado de oxidación 3+ al formar compuestos de coordinación. Un punto esencial para comprender el origen del comportamiento de los SMM basados en lantánidos, es la descripción de la estructura electrónica del ión 4f. La Figura 1-11 muestra la función de distribución radial y la distribución angular de los orbitales 4f. La función de distribución radial muestra que los orbitales 4f son muy internos, por lo cual están bastante protegidos del entorno, apantallados por los electrones 5p y 5s. A la derecha de la Figura 1-11 se observa la fuerte dependencia angular de los orbitales 4f.

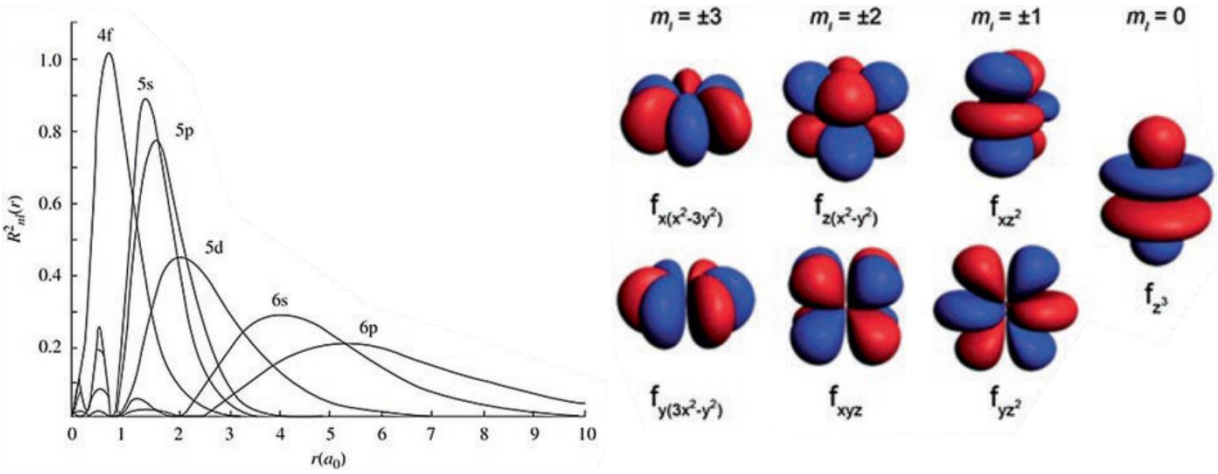


Figura 1-11. Izquierda: Función de distribución radial de los orbitales de la capa 4, 5 y 6 que evidencia el carácter interno de los orbitales f. Derecha: Dependencia angular de los 7 orbitales f bajo simetría esférica.

Una característica muy importante y presente en los iones 4f es el fuerte acoplamiento espín-orbita presente (exceptuando al Gd(III) y Lu(III) con L=0). La descripción de los estados electrónicos se realiza en términos del acoplamiento de Russell-Saunders. En el mismo se describen los multipletes con los términos $^{2S+1}L_J$, donde el momento angular total J proviene de la suma de los vectores momento orbital total $L = \sum l_i$ y del momento de espín total $S = \sum s_i$. A partir de la diagonalización de la matriz de acoplamiento espín-órbita en la base $|J, M_J, L_z, S_Z\rangle$, las energías del multiplete $^{2S+1}L_J$ se pueden escribir como:

$$E_{^{2S+1}L_J} = \frac{\lambda}{2}[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \qquad (1.28)$$

Donde λ es la constante de acoplamiento espín-orbita, dentro del término electrónico en cuestión.

La presencia del acoplamiento espín-orbita impide la utilización del Hamiltoniano de espín utilizado para SMM basados en metales 3d sin momento angular. Esto se debe a que ya no es posible separar las coordenadas de espín de las coordenadas orbitales.

Para un dado ión lantánido el multiplete fundamental puede ser determinado siguiendo (en orden) las reglas de Hund:

1- El estado fundamental tiene el máximo valor de S (siguiendo el principio de exclusión de Pauli)
2- Dentro de los estados de máximo S se selecciona entre ellos el de máximo L.
3- Si el ión posee menos electrones que la capa semillena entonces el estado de menor J es el de mínima energía, si esto no ocurre entonces el máximo valor de J es el estado fundamental.

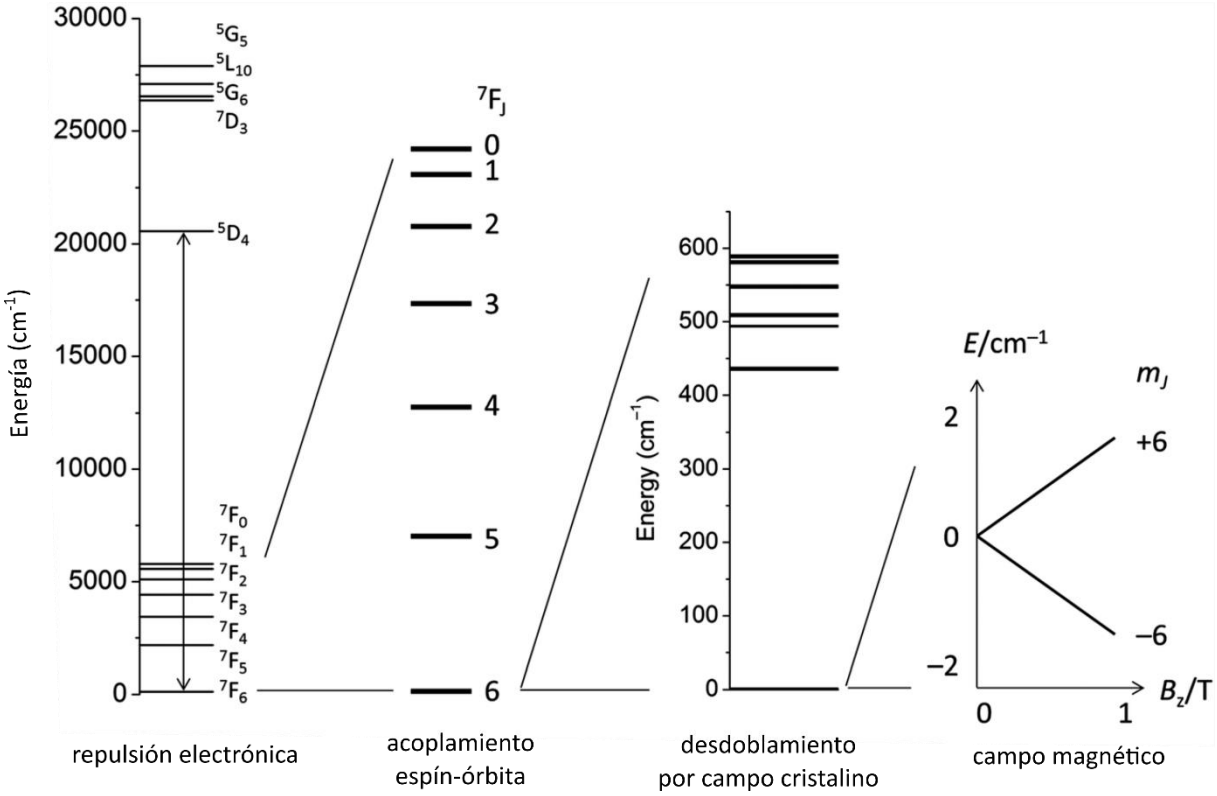


Figura 1-12. Desdoblamiento energético de los subniveles de energía de un ión lantánido (Tb^{3+}), haciendo énfasis en la magnitud de cada uno de ellos.

En la Figura 1-12 se observa el orden de magnitud de los desdoblamientos que ocurren en un sistema de ión lantánido. Bajo simetría esférica se observa el gran desdoblamiento causado por el acoplamiento espín orbita, seguido en magnitud por el desdoblamiento por campo cristalino generado por el entorno de ligandos. Siendo de mucha menor intensidad el provocado por el campo magnético (Zeeman).

1.4.2. Campo cristalino

Aunque la interacción de campo cristalino es pequeña en comparación con el acoplamiento espín orbita en iones lantánidos, es uno de los factores más importantes a la hora de analizar el comportamiento magnético de un SMM basado en Ln. Básicamente, el campo cristalino es el campo electrostático generado por el entorno de ligandos que sienten los electrones del metal. Un dado campo de ligandos es capaz de orientar la densidad electrónica de carga hacia una dirección energéticamente favorable y determinar la anisotropía final del sistema (eje fácil o plano fácil), según la ruptura de simetría provocada[20].

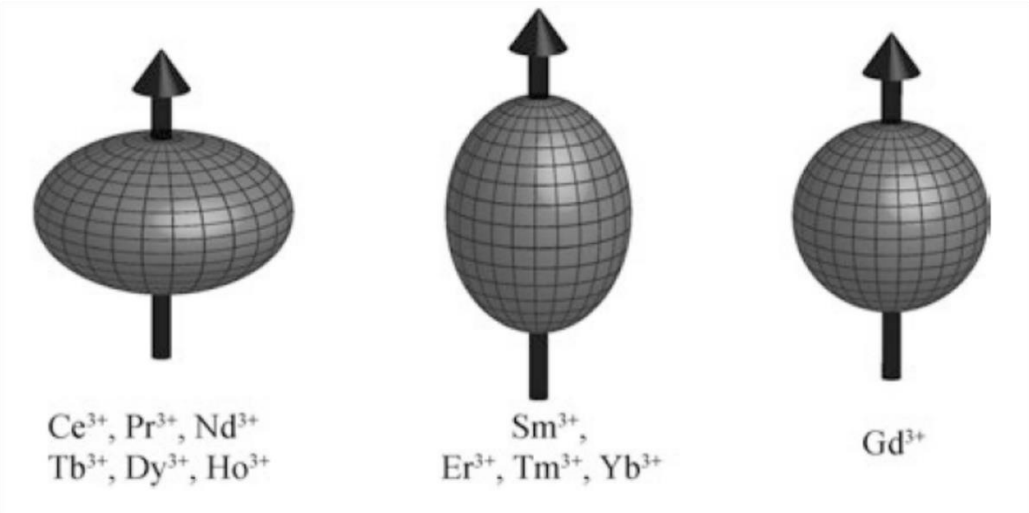


Figura 1-13. Superficie de contorno de la nube electrónica para los diferentes iones lantánido. Izquierda: Iones oblatos. Centro: iones prolatos. Derecha: Iones esféricos.

La anisotropía magnética en los lantánidos 4f depende de dos factores:

1) La forma de la nube electrónica 4f

2) La interacción de esta nube con el campo cristalino.

La nube electrónica 4f exhibe una forma asimétrica, debido a que los orbitales 4f tienen una marcada dependencia angular, reflejada en sus diferentes superficies de contorno, y además porque la ocupación de los orbitales sigue un orden específico (Reglas de Hund). Los orbitales con valor positivo de momento angular tienen un carácter prolato, es decir, se encuentran elongados en la dirección del eje z, mientras que los orbitales con momento magnético negativo tienen un carácter oblato, están achatados a lo largo del plano x-y. Por lo tanto, al desplazarse hacia la derecha en la tabla periódica el llenado de los orbitales 4f en los iones lantánidos comienza con orbitales oblatos, lo cual conlleva a la forma de la nube electrónica

de la Figura 1-13 (izquierda). El llenado continúa con orbitales prolatos dando como resultado la forma de la nube de la Figura 1-13(centro). El Gd y Lu poseen la capa f semillena y llena, respectivamente, dando lugar a una simetría esférica para su nube electrónica, Figura 1-13 (derecha). A partir del Gd vuelve a repetirse la secuencia con el subsiguiente llenado, quedando la siguiente distribución para la forma de las nubes electrónicas 4f:

Iones prolatos: Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}.

Iones oblatos: Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}.

En la Figura 1-14 se muestra como ejemplo el efecto de dos distorsiones tetragonales diferentes de un campo cristalino cúbico sobre un ión 4f prolato. En la situación 1 (Figura 1-14, izquierda) se llega a una anisotropía del tipo eje fácil, dado que las cargas negativas del campo cristalino en la zona del plano minimizan los contactos repulsivos con la nube electrónica 4f. Al contrario, en la situación 2 (Figura 1-14, derecha), la repulsión de las cargas del campo cristalino y la nube electrónica 4f conduce a una anisotropía plano fácil, es decir, reorientando el momento magnético en el plano x-y.

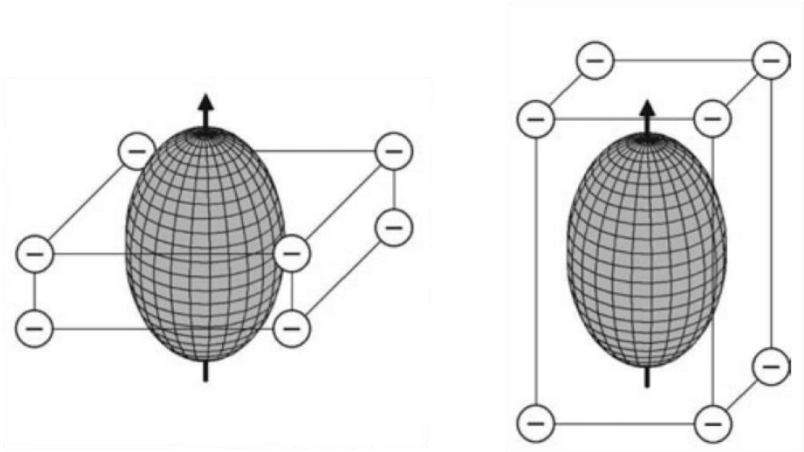


Figura 1-14. Ión prolato sometido a un campo cristalino tetragonal centrado en el plano x,y (izquierda) y en el eje z(derecha).

La clave para generar magnetos de molécula única con propiedades mejoradas es maximizar la anisotropía magnética[21], por lo tanto, la elección del ion lantánido y el entorno de coordinación (ligandos) es fundamental a la hora de diseñar SMM.

1.1.1. Hamiltoniano de campo cristalino

Como se ha descripto en la sección anterior la descripción del campo cristalino alrededor del ión lantánido es crítica a la hora de poder analizar las propiedades magnéticas del sistema. El Hamiltoniano asociado al campo cristalino se puede analizar mediante los operadores equivalentes dentro del formalismo propuesto por Steven[22]:

$$\widehat{H}_{CF} = \sum_{k=2,4,6} \sum_{|q|\leq k} B_k^q \widehat{\Theta}_k^q = \sum_{k=2,4,6} \sum_{|q|\leq k} \alpha_k A_k^q \langle r^k \rangle \widehat{\Theta}_k^q \qquad (1.29)$$

Donde k es el orden del operador, q es el rango del operador que varía entre -k y k, $\langle r^k \rangle$ es el valor medio de r^k, y α_k son los coeficientes de equivalencia de Steven. Los $\widehat{\Theta}_k^q$ son polinomios de las matrices del momento angular J^2, J_z, J_+ y J_-, llamados los operadores equivalentes de Steven. Los operadores $\widehat{\Theta}_k^0$son determinantes para el ordenamiento de los estados m_J, mientras que los términos $\widehat{\Theta}_k^q (q \neq 0)$ mezclan las funciones de onda de estados de diferente mJ, la cual es una de las fuentes principales del tuneleo de la magnetización. El número de parámetros de campo cristalino (B_k^q o $A_k^q \langle r^k \rangle$) es determinado por la simetría puntual alrededor del centro lantánido, la Figura 1-15 resume que parámetros se anulan para diferentes geometrías puntuales[23].

k	$\|q\|$	D_{2h}	D_{3h}	D_{4h}	$D_{\infty h}$	D_{2d}	D_{4d}	C_{2v}	C_{3v}	C_{4v}	$C_{\infty v}$	C_{2h}	C_{3h}	C_{4h}	C_2	S_4	C_1
2	0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2	1																±
2	2	+						+				±			±		±
4	0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
4	1																±
4	2	+						+				±			±		±
4	3								+								±
4	4	+		+		+		+		+		±		±	±	±	±
6	0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
6	1																±
6	2	+						+				±			±		±
6	3								+								±
6	4	+		+		+		+		+		±		±	±	±	±
6	5																±
6	6	+	+					+	+			±	±		±		±

Figura 1-15. Signo de los parámetros de campo cristalino, en el formalismo de operadores equivalentes de Steven, para diferentes grupos puntuales, la ausencia de signo indica que el parámetro correspondiente se anula bajo esas simetrías.

1.5. Estructuración de la tesis

Dentro de este contexto, este trabajo de tesis describe la síntesis de distintos compuestos de coordinación basados en lantánidos, en la búsqueda de explorar el comportamiento de SMM e intentar racionalizar los mismos con los aspectos estructurales de estos compuestos.

La primera parte de la tesis (capítulo 2) está focalizada en dos nuevos sistemas dinucleares de disprosio, los cuales presentan una alta similitud estructural. La comparación de sus propiedades magnéticas estáticas y dinámicas se racionalizan en base a la estructura molecular y electrónica de los mismos.

El capítulo 3 presenta un compuesto dimérico de Dy, el cual exhibe propiedades de SMM y está relacionado estructuralmente con uno de los sistemas analizados en el capítulo previo, a través de una modificación remota de los entornos de coordinación.

El capítulo 4 está dedicado a la descripción de las propiedades magnéticas de los miembros de las familias estudiadas en el capítulo 2, variando el ión lantánido. En el estudio de sus propiedades magnéticas se sumaron a las determinaciones de las propiedades estáticas y dinámicas, mediciones de resonancia paramagnética nuclear de alta frecuencia.

CAPÍTULO 2: Co_2Dy_2(tea) y Co_2Dy_2(mdea)

2.1. Introducción

El estudio de las propiedades magnéticas de complejos di- y polinucleares ha sido desde el comienzo, a la par de los complejos mononucleares de metales 4f, uno de los ejes en la investigación de SMM basados en lantánidos. En estos sistemas el foco del estudio, además del entorno de ligandos alrededor de los iones 4f, es la interacción entre los centros magnéticos. Sin embargo, el estudio de estos sistemas tiene grandes dificultades, principalmente por la presencia de momento angular en todos los iones lantánidos trivalentes, exceptuando al Gd(III) (L=0), lo cual dificulta el análisis de la interacción magnética entre los centros de forma rigurosa. Por este motivo, inicialmente muchos estudios se limitaron a compuestos que contenían Gd(III) en su estructura, generalmente acoplado a metales de transición[24–31] o radicales orgánicos[32–34]. La idea detrás de la síntesis de estos sistemas mixtos (Lantánido-metal de transición o Lantánido-radical) reside en maximizar la interacción de intercambio, ya que la misma es débil cuando es mediada por orbitales f, debido a su naturaleza interna. Si bien el estudio de sistemas que incluyen Gd(III) como único centro lantánido en sistemas acoplados es en sí atractivo, lo es aún más, la inclusión de otros iones Ln(III), principalmente los pertenecientes a la segunda mitad de la serie, los cuales poseen características más interesantes desde el punto de vista de potenciales aplicaciones, como lo es poseer un estado fundamental con un valor elevado de momento angular total y exhibir una alta anisotropía magnética intrínseca. Si bien estos dos factores son ventajas a la hora de diseñar compuestos con propiedades mejoradas, a su vez introducen complejidad a la hora de racionalizar y evaluar la interacción entre los iones. Los efectos combinados del campo de ligandos con el momento angular no nulo resultan en que ni S ni L son buenos números cuánticos. Por lo tanto, los compuestos de Ln(III) muestran fuertes desviaciones de la ley de Curie incluso en la ausencia de interacción de intercambio, y el Hamiltoniano de intercambio isotrópico (HDvV), el cual provee un marco teórico simple a la hora de analizar los casos de sistemas sin degeneración orbital, no puede ser aplicado.

Como fue mencionado en párrafos anteriores el análisis de la interacción no es sencilla. Un modelo simple para evaluar la interacción de intercambio en sistemas que poseen iones con momento angular no nulo, es el modelo de Lines [35].En el mismo se analiza por separado el entorno de cada ión y posteriormente se analiza la interacción de intercambio sólo considerando los dobletes de más baja energía, pensando al sistema como centros magnéticos con espín efectivo S_{eff}=½ acoplados de a pares. El Hamiltoniano que resulta de este análisis toma la siguiente forma:

$$\widehat{H}_{EXC} = -2J(\hat{S}_{ef(A)} \cdot \hat{S}_{ef(B)}) \qquad (2.1)$$

Donde $S_{eff\,(i)}$ es igual a 1/2 para cada centro. Es importante destacar que el parámetro J será la suma de las contribuciones de intercambio ($E_{xchange}$) y la parte isotrópica de la contribución dipolar ($J_{dipolar}$). En el caso de lantánidos, a diferencia de lo que ocurre en metales 3d, la contribución del acoplamiento dipolar toma mucha relevancia ya que la interacción de intercambio es muy pequeña, debido a la ya explicada naturaleza interna de los orbitales f (**Capitulo 1**). Este modelo, en general, nos permite reproducir las medidas magnéticas, pero en general falla a la hora de reproducir medidas espectroscópicas (EPR). Este enfoque, sumado a cálculos teóricos ab-initio correlacionados , permite obtener la contribución dipolar y con el ajuste de los datos magnéticos también evaluar la contribución de intercambio[36–42], siendo muy importantes a la hora de correlacionar las propiedades espectroscópicas y magnéticas de los sistemas estudiados.

El estudio e interpretación del efecto provocado por la interacción entre iones lantánido en los procesos de relajación tiene como ejemplo destacado la síntesis de familias de complejos de ftalocianinatos de múltiples capas. La idea detrás de la síntesis de estos sistemas es utilizar, como punto de partida, el vasto estudio sobre los respectivos complejos mononucleares de doble capa[18,19,43] (Figura 2-1 a), los cuales fueron los primeros SMM basados en lantánidos reportados en literatura.

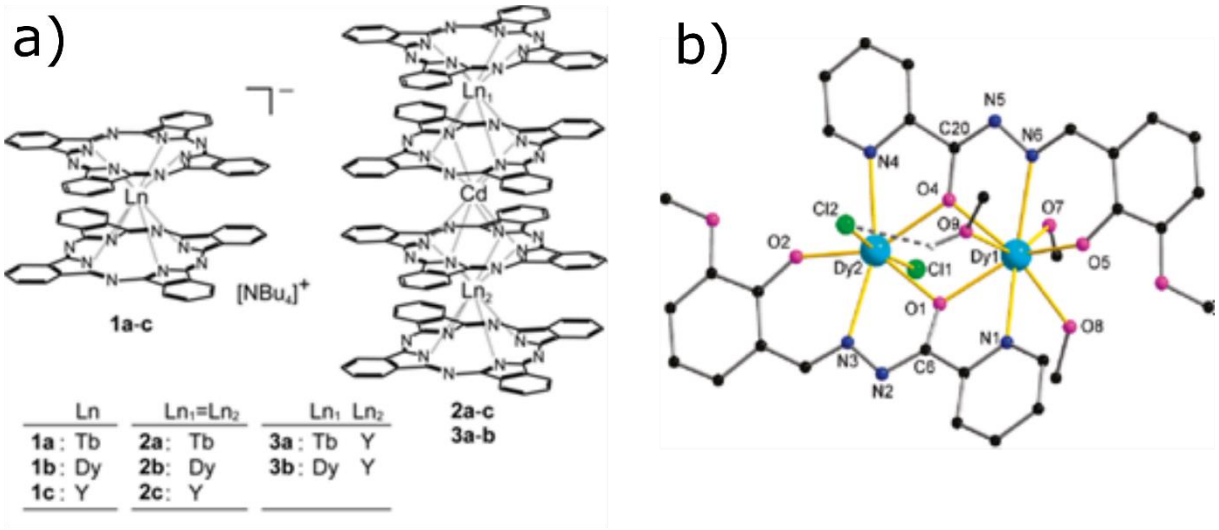


Figura 2-1. a) Estructura genérica de la familia de ftalocianinas de doble capa (izquierda) y estructura de la familia de triple capa (derecha). b) Estructura de $[Dy_2Ovph_2Cl_2(MeOH)_3]$

El análisis de las propiedades magnéticas de los complejos de triple capa Dy_2[44] y Tb_2[45]señaló que las interacciones f-f moderadas presentes en estos compuestos, esencialmente de origen dipolar, suprimían total o parcialmente el tuneleo de la magnetización en ausencia de campo externo aplicado y, por lo tanto, mejoraba las propiedades dinámicas. En esta misma dirección, estudios más detallados de la interacción entre iones lantánido, involucrando el análisis del comportamiento dinámico en cristal único en la zona de mK, combinado con cálculos ab initio, fueron realizados en muchos otros complejos dinucleares[46]. En uno de estos sistemas, cuya fórmula es $[Dy_2Ovph_2Cl_2(MeOH)_3]3MeCN$ (donde H_2ovph = ácido piridin-2-carboxílico[(2-hidroxi-3-metoxifenil)metilen]hidrazida) (Figura 2-1 b), se encontró un acoplamiento ferromagnético entre los iones Dy y se observó que, a muy bajas temperaturas, el mecanismo de tuneleo de la magnetización está fuertemente suprimido entre los dobletes de baja energía.

Estos ejemplos muestran una de las características más interesantes observada en muchos sistemas dinucleares de lantánido: la supresión parcial o total de los mecanismos de tuneleo de la magnetización, que permite, en muchos casos, lograr una biestabilidad efectiva y temperaturas de bloqueo cada vez mayores[47–51].

Si bien este enfoque, en el cual el intercambio reduce la eficacia del tuneleo de la magnetización, es eficiente aun si la interacción f-f es débil, lograr interacciones más fuertes

provee ventajas extras, como lo es generar sistemas acoplados que se comportan como un espín gigante. Al igual que en los sistemas polinucleares de metales de transición, la relajación de la magnetización en estos casos iría preferentemente por mecanismos Orbach de múltiples pasos (ver más adelante) para superar la barrera energética, y al mismo tiempo, se reducirían los mecanismos de tuneleo de la magnetización. Uno de los resultados más destacados hasta el momento es la síntesis de una familia de compuestos de fórmula $[\{[(Me_3Si)_2N]_2(THF)Ln\}_2(\mu\text{-}\eta_2{:}\eta_2\text{-}N_2)]$(Ln=Gd(III), Tb(III), Dy(III), Ho(III) Er(III))[52,53], puenteados por el radical N_2^{3-}. En este sistema hay un fuerte acoplamiento antiferromagnético entre el radical central N_2^{3-} y los iones lantánidos, dando como resultado un arreglo final ferrimagnético, en el cual el estado fundamental se encuentra completamente aislado del primer estado excitado. La magnitud de este acoplamiento colocó al compuesto de Tb en el récord de temperatura de bloqueo por mucho tiempo, con apertura del ciclo de histéresis hasta los 14 K. Recientemente, fue reportado un compuesto mononuclear de Dy presentando apertura del ciclo de histéresis hasta una temperatura de 20 K[54].

Dentro de este contexto en el cual se observa que la interacción de intercambio juega, en muchos casos, un rol fundamental a la hora de suprimir los mecanismos de tuneleo de la magnetización, contraproducentes para sus posibles aplicaciones en el campo tecnológico, se sintetizaron en esta tesis dos sistemas dinucleares basados en disprosio. Ambos compuestos presentan una elevada similitud estructural, sin embargo, sus propiedades magnéticas difieren notablemente. El objetivo consistió en analizar los mecanismos de relajación de la magnetización racionalizándolos en base al desdoblamiento del estado fundamental de los mismos y vinculando el mismo con aspectos estructurales.

2.2. Resultados y discusión

2.2.1. Estrategia sintética

La síntesis de los compuestos de interés presenta como punto de partida el precursor $Co_2(OH_2)$ $(Piv)_4(HPiv)_4$ (HPiv=ácido piválico o trimetilacetato), cuya síntesis se encuentra reportada en literatura[55].El mismo ha demostrado ser muy versátil a la hora de sintetizar

sistemas de alta nuclearidad combinando diferentes centros metálicos[56–61].El ión Co(II), presente en el precursor, es lábil para el intercambio de ligandos y, además, los ligandos carboxilatos (pivalato en este caso) son flexibles a la hora de reubicarse y coordinar 1, 2 o incluso 3 centros metálicos. El precursor de Cobalto se disuelve en el solvente de reacción (acetonitrilo), junto con $Dy(NO_3)_3.xH_2O$. A dicha solución se añade el ligando auxiliar correspondiente (trietanolamina o metildietanolamina) y se añade trietilamina como base (Figura 2-2). La reacción es llevada a cabo en presencia de aire, con lo cual es posible la oxidación del Co(II) a Co(III) por oxígeno, generando un producto más inerte al intercambio de ligandos.

Los ligandos auxiliares utilizados tienen 3 o 4 posiciones de coordinación, $mdeaH_2$ y $teaH_3$ respectivamente. Los átomos de oxigeno de estos ligandos coordinan preferencialmente al ión disprosio. Las proporciones de ligando auxiliar utilizadas, con respecto a los metales, son decisivas a la hora de sintetizar compuestos polinucleares, ya que una elevada proporción de los mismos deriva generalmente en compuestos mononucleares.

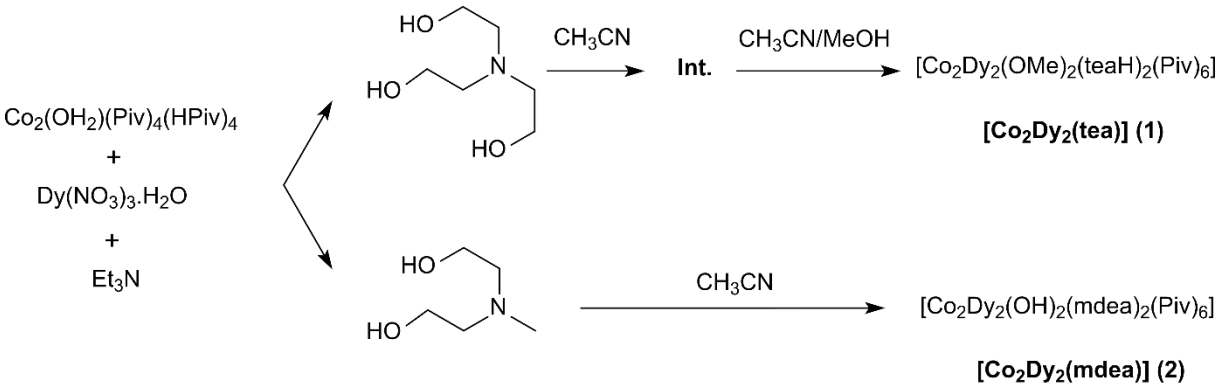


Figura 2-2. Esquema sintético

La reacción 1 da como producto final monocristales azules con forma de bloques. La resolución de la estructura cristalina revela que la fórmula molecular del compuesto corresponde a$Co_2Dy_2(OMe)_2(teaH)_2Piv_6$(**$Co_2Dy_2$(tea)**), donde OMe es el grupo metóxido (CH_3O^-).

La reacción 3 da como producto final monocristales azules en forma de bloques, con fórmula molecular $Co_2Dy_2(OH)_2(mdea)_2Piv_6$ (**Co_2Dy_2(mdea**). El análisis elemental químico de los compuestos muestra completa concordancia con las fórmulas moleculares obtenidas a partir de la resolución de la estructura por difracción de rayos X de monocristal.

El detalle experimental de cada una de las síntesis se puede encontrar en el capítulo 5 (**Materiales y métodos**).

2.2.2. Caracterización estructural

La caracterización estructural de los tres compuestos fue realizada por difracción de rayos X de monocristal. En esta sección se describen las estructuras de cada uno de los compuestos, haciendo énfasis en los parámetros estructurales más relevantes para el posterior análisis y comportamiento magnético de los mismos.

2.2.2.1. Descripción estructural: Co_2Dy_2(tea)

El compuesto Co_2Dy_2(tea) cristaliza en una celda triclínica, en el grupo espacial P_{-1}, donde la unidad asimétrica está compuesta por media molécula de Co_2Dy_2(tea) debido al centro de inversión ubicado exactamente en el centro de la misma. La presencia de este centro de inversión establece entornos de coordinación idénticos para ambos iones Dy y ambos iones Co.

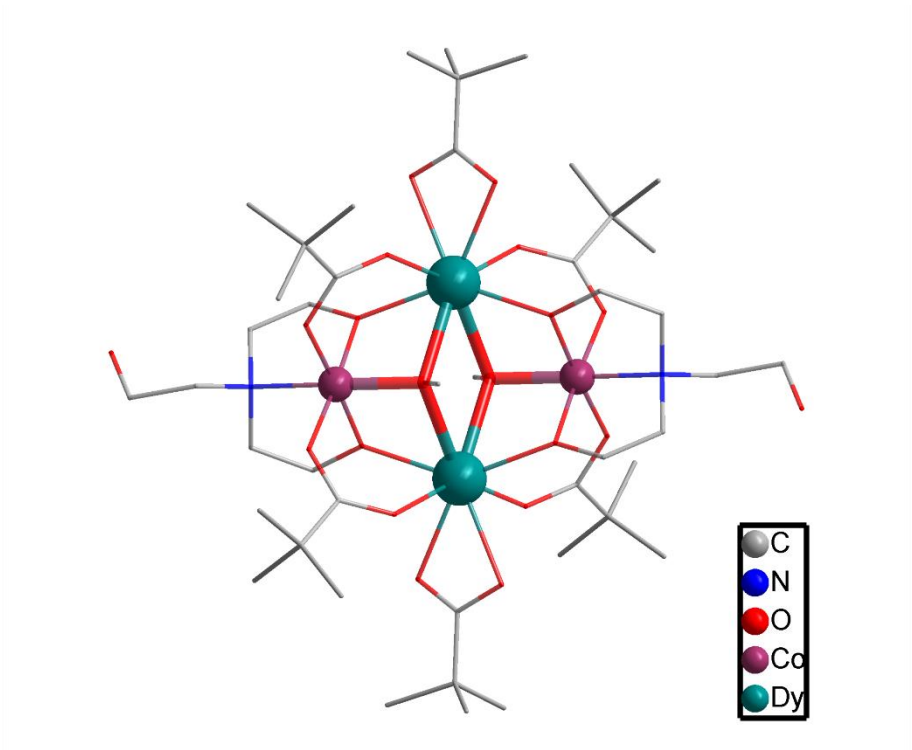


Figura 2-3. Representación molecular (esferas y tubos) de la estructura cristalina de Co_2Dy_2(tea). Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para mejorar la visualización (con trazo más grueso se resaltan las uniones principales del motivo estructural).

Tabla 2-1. Parámetros estructurales principales de la celda unidad de Co_2Dy_2(tea)

Formula Empírica	$C_{44}H_{86}Co_2Dy_2N_2O_{20}$
Peso Molecular (g/mol)	1406,01
T (K)	293 (2)
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	*P*-1
a (Å)	10,9410 (4)
b (Å)	11,2485 (4)
c (Å)	12,2043 (5)
α (°)	104,787 (3)
β (°)	90,745 (3)
γ (°)	94,220 (3)
V (Å^3)	1447,50 (9)
Z	1

D_{calc} (mg/m^3)	1,613
Coeficiente de absorción (mm^{-1})	3,183
F(000)	710
λ(Å)	0,71069
Rango de θ para la recolección de datos (°)	3,71 – 27,0
Rangos de Índices	-13 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -15 ≤ l ≤ 15
Reflexiones recolectadas/únicas	18734/6252
Rint	0,0550
Reflexiones observadas [I>2σ(I)]	5086
Completitud (%)	99,1
Máxima / mínima transmisión	1.000 / 0.544
Datos/restricciones/parámetros	6252/30/314
Bondad del ajuste (GOF) en F^2	1,076
Índice R final [I>2σ(I)]/ todos los datos	0,0384/ 0,0557
Índice *w*R [I>2σ(I)] / todos los datos	0,0878/ 0,1011
Máximo pico y pozo (e A^{-3})	1,399 y -1,029
Factor de Peso, *w*	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0{,}0423P)^2 + 1{,}4130P]$ donde $P=(Fo^2+2F_c^2)/3$

Tabla 2-2. Principales distancias (Angstrom) y ángulos (º) para la molécula Co_2Dy_2(tea)

Enlace	Distancia (Å)	Angulo	(°)
Dy1-O12	2,360(4)	Co2—O24—Dy1	105,03 (16)
Dy1-O13	2,455(4)	Dy1_a—O15—Dy1	113,44 (13)
Dy1-O14_a	2,253(3)	Co2—O15—Dy1	96,60 (14)
Dy1-O15_a	2,446(3)	Co2—O15—Dy1_a	96,35 (13)
Dy1-O15	2,454(3)	Co2—O14—Dy1_a	104,41 (14)
Dy1-O21	2,372(4)	Co2_a—Dy1—Co2	102,95 (3)
Dy1-O23	2,388(4)	Dy1_a—Co2—Dy1	77,05 (3)
Dy1-O24	2,261(3)		
Co2-N1	1,990(4)		
Co2-O11	1,907(4)		
Co2-O14	1,891(3)		
Co2-O15	1,934(3)		
Co2-O22_a	1,914(4)		
Co2-O24	1,881(3)		

El *core* metálico presenta una estructura tipo ¨mariposa¨, en la misma los iones Dy(III) conforman el *cuerpo*, mientras que los iones Co ocupan la posición de las *alas* en lados opuestos del *cuerpo*. Este tipo de topología es muy común en la química de metales de transición, particularmente muchos compuestos con un *core* metálico $\{Mn(II)_2Mn(III)_2\}$ han sido reportados con propiedades de SMM[62].

El ión Dy(III) se encuentra octacordinado, hallándose las distancias Dy-O en el rango 2,253 – 2,454 Å. Cada ión Dy(III) se encuentra coordinado por dos ligandos μ_3-metóxido, dos alcóxidos de las dos trietanolaminas doblemente desprotonadas a lados opuestos de la molécula, dos átomos μ_2-O, también de pivalatos a lados opuestos, y finalmente por ambos oxígenos de un κ_2-pivalato.

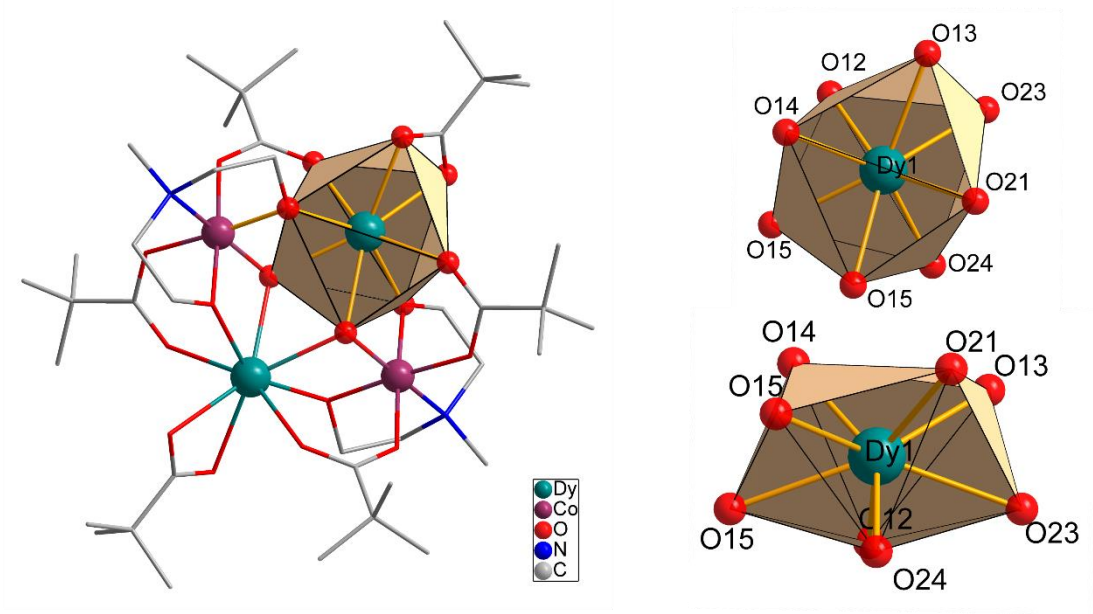


Figura 2 4. Poliedro generado por los ligandos alrededor del ión Dy (III).

Dentro de la estructura molecular, un aspecto importante a analizar es la geometría de coordinación alrededor del ión Dy (III), la cual es determinante a la hora de describir el campo de ligandos generado alrededor del ión lantánido. Para esta tarea se utilizó el programa SHAPE[63–65], el cual nos permite evaluar numéricamente, con el parámetro CShM[66] (siglas en inglés de continuous shape measurement), cuan alejada se encuentra una estructura particular con respecto a determinados poliedros ideales. El valor de CShM relativo a un poliedro *P*, para un conjunto de N átomos, caracterizados por sus vectores posición Q_i, están definidos en la ecuación 2.2, donde $P_i$es el vector posición de los correspondientes vértices del poliedro de referencia *P*, y Q_0 es el vector posición del centro geométrico de la estructura en estudio.

$$CShM = min\frac{\sum_{i=1}^{N}|Q_i - P_i|^2}{\sum_{i=1}^{N}|Q_i - Q_0|^2}\times 100 \qquad (2.2)$$

El mínimo obtenido, es para todas las posibles orientaciones espaciales y para todas las posibles asignaciones de vértices del sistema de estudio, con respecto a los del poliedro de referencia. Como consecuencia de esto, dos formas son idénticas si solo difieren en tamaño y/u orientación espacial. Es importante mencionar que, en el estudio de compuestos de coordinación, solo las permutaciones de vértices que mantienen al ión metálico en el centro

del poliedro son consideradas. Bajo esta definición, CShM=0 corresponde a una estructura *Q* que coincide totalmente con la forma del poliedro de referencia *P*, valores entre 0,1 y 3 corresponden a pequeñas distorsiones, no despreciables, de la geometría ideal.

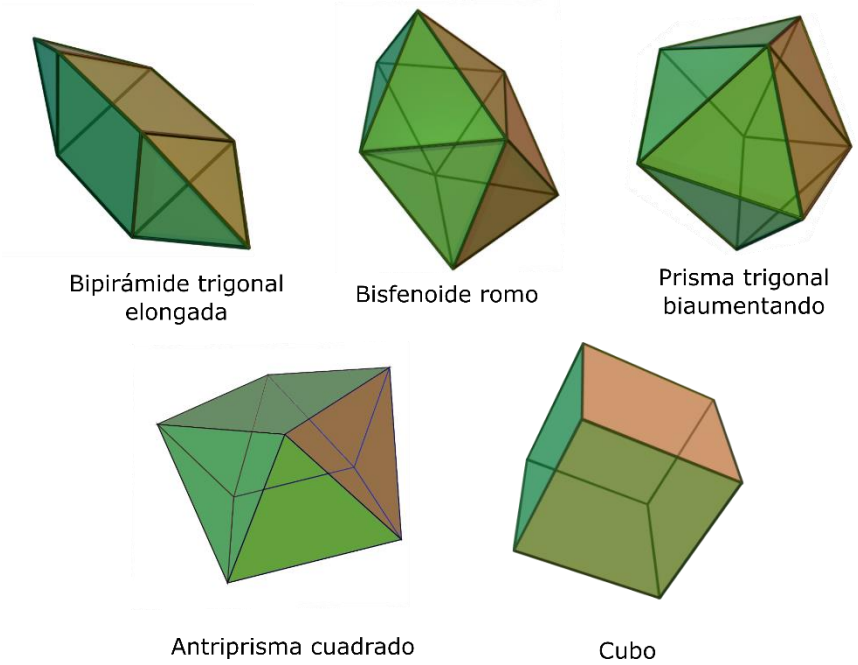


Figura 2-5. Selección de algunos poliedros de 8 vértices.

Los resultados obtenidos para Co_2Dy_2(tea) arrojan un valor mínimo de CShM de 1,890 para un antiprisma cuadrado (D_4d). Por su parte, los iones Co(III) se encuentran hexacoordinados, en un entorno octaédrico, donde las distancias Co-O se encuentran en el rango 1,881-1,935 Å y la distancia Co-N es 1,990 Å. Estas distancias Co-O son características del estado de oxidación 3+, el cual es confirmado al analizar la carga neta de los ligandos y de los iones Dy(III) en relación a la carga total nula de la molécula.

Tabla 2-3. Valores de CShM obtenidos para posibles geometrías idealizadas de 8 vértices.

	GP	**CShM**
Bipirámide trigonal elongada	D3h	23,466
Biesfenoide romo	D2d	3,005
Prisma trigonal biaumentado	C2v	2,249
Antiprisma cuadrado	D4d	1,889

Cubo	Oh	12,591

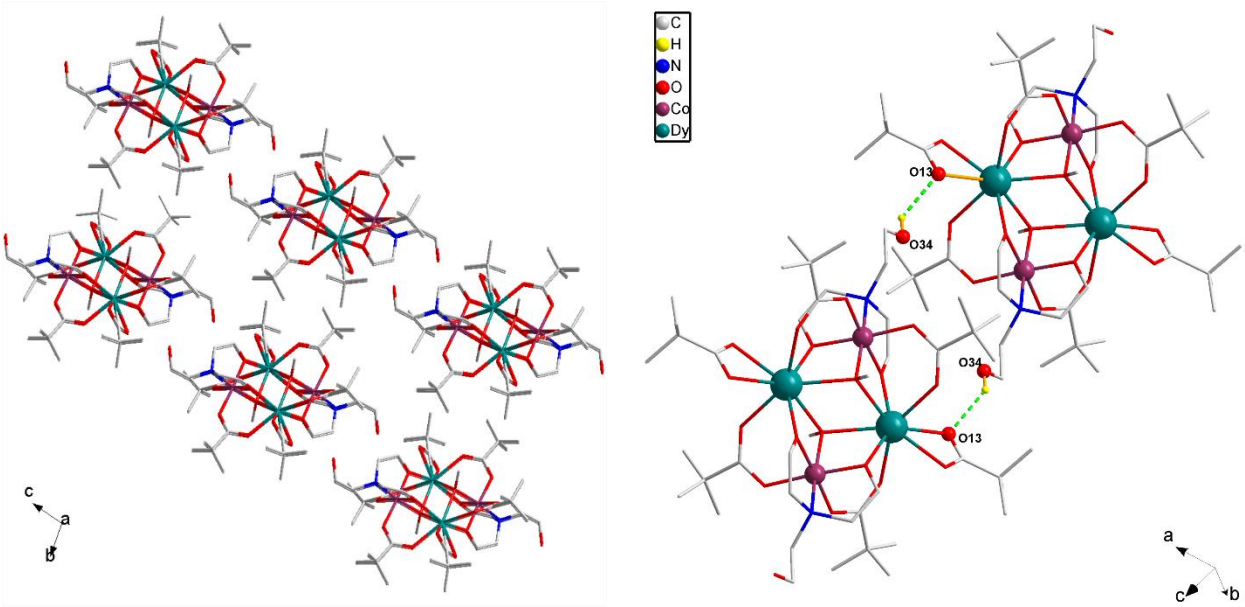


Figura 2-6. Izquierda: Empaquetamiento cristalino de Co_2Dy_2(tea). Derecha: Interacción de hidrógeno a lo largo del eje c entre dos moléculas vecinas.

El empaquetamiento cristalino revela interacciones de hidrógeno intermoleculares conformando cadenas a lo largo del eje *c* de la celda unidad. Estas interacciones se observan entre un grupo -OH de la trietanolamina y el ligando pivalato coordinado en modo κ^2de la molécula vecina. La distancia intermolecular más corta Dy…Dy es de 9,308 Å, entre iones disprosios de cadenas vecinas, la cual es dos veces más larga que la distancia intramolecular Dy…Dy, de 4,097 Å. La distancia Dy…Dy a lo largo de la dirección de las cadenas es aún más grande, alcanzando un valor de 12,204 Å.

2.2.2.2. Descripción estructural de Co_2Dy_2(mdea)

El compuesto Co_2Dy_2(mdea) cristaliza en una celda monoclínica, en el grupo espacial $P_{21/c}$. La unidad asimétrica está compuesta, al igual que en Co_2Dy_2(tea), por media molécula de Co_2Dy_2(mdea) debido al centro de inversión ubicado exactamente en el centro de la misma. Nuevamente, este centro de inversión, impone la equivalencia en los entornos de coordinación de ambos iones Dy y de ambos iones Co.

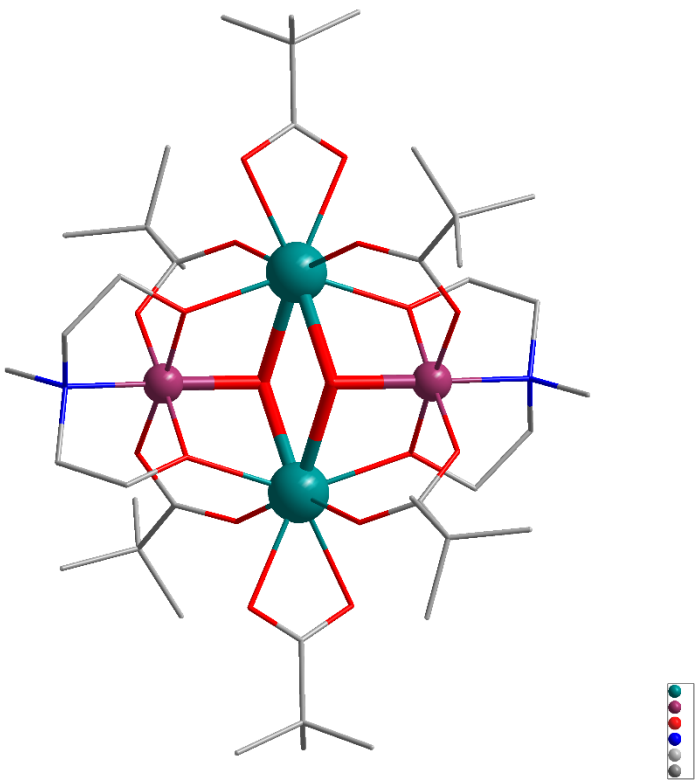


Figura 2-7. Representación molecular de la estructura cristalina de Co_2Dy_2(mdea). Los átomos de hidrógeno fueron omitidos con el fin de optimizar la visualización. El trazo más grueso resalta las uniones principales que dan lugar a la estructura tipo mariposa.

El *core* metálico presenta una configuración tipo ¨mariposa¨, en el cual las alas se encuentran por arriba y por debajo del plano que forma el *cuerpo*, tal cual fue observado en Co_2Dy_2(tea). Los iones Co(III) ocupan la posición de las *alas* mientras que los iones Dy(III) se sitúan en el *cuerpo*.

Tabla 2-4. Parámetros estructurales principales de la celda unidad de Co_2Dy_2(mdea)

	Co_2Dy_2(mdea)
Formula Empírica	C40 H76 Co2 Dy2 N2 O18
Peso Molecular (g/mol)	1315,88
T (K)	170 (2)
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_{1/c}$
a (Å)	9,15033 (19)
b (Å)	25,4402 (4)

c (Å)	11,1628 (2)
α (°)	90,0
β (°)	100,0416
γ (°)	90,0
V (Å^3)	2558,74 (9)
Z	2
D_{calc} (mg/m^3)	1,708
Coeficiente de absorción (mm^{-1})	3,952
F(000)	1320
λ(Å)	0,71069
Rango de θ para la recolección de datos (°)	3,5861 – 28,9423
Rangos de Índices	-11 ≤ h ≤ 11 -32 ≤ k ≤ -32 -14 ≤ l ≤ 14
Reflexiones recolectadas/únicas	27374/5547
Rint	0,0323
Reflexiones observadas [I>2σ(I)]	5002
Completitud (%)	99,2
Máxima / mínima transmisión	1,00000/0,80513
Datos/restricciones/parámetros	5547/0/289
Bondad del ajuste (GOF) en F^2	1,094
Índice R final [I>2σ(I)]/ todos los datos	0,0256/0,0305
Índice *w*R [I>2σ(I)] / todos los datos	0.0528/0.0550
Máximo pico y pozo (e A^{-3})	1,823 – -0,636
Factor de Peso, *w*	$1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0187\ P)^2+4,1720\ P]$ donde $P=(Fo^2+2F_c^2)/3$

Tabla 2-5. Principales distancias (Angstrom) y ángulos (º) para la molécula Co_2Dy_2(mdea)

Enlace	Distancia (Å)	Angulo	(°)
Dy1-O12	2,367 (2)	Dy1-O15-Dy1_a	115,29 (7)
Dy1-O13	2,380 (2)	Dy1_a-O14-Co2	103,67 (9)
Dy1-O14	2,274 (2)	Dy1-O15-Co2	97,90 (7)
Dy1-O15	2,422 (2)	Dy1_a-O15-Co2	97,92 (7)
Dy1-O15_a	2,413 (2)	Dy1-O24-Co2	103,26 (8)
Dy1-O21	2,366 (2)	Dy1-Co2-Dy1_a	76,94 (1)
Dy1-O23	2,403 (2)	Co2-Dy1-Co2_a	103,06 (1)
Dy1-O24	2,290 (2)		
Co2-N13	1,967 (2)		
Co2-O11	1,914 (2)		
Co2-O14	1,885 (2)		
Co2-O15	1,913 (2)		
Co2-O22	1,918 (2)		
Co2-O24	1,889 (2)		

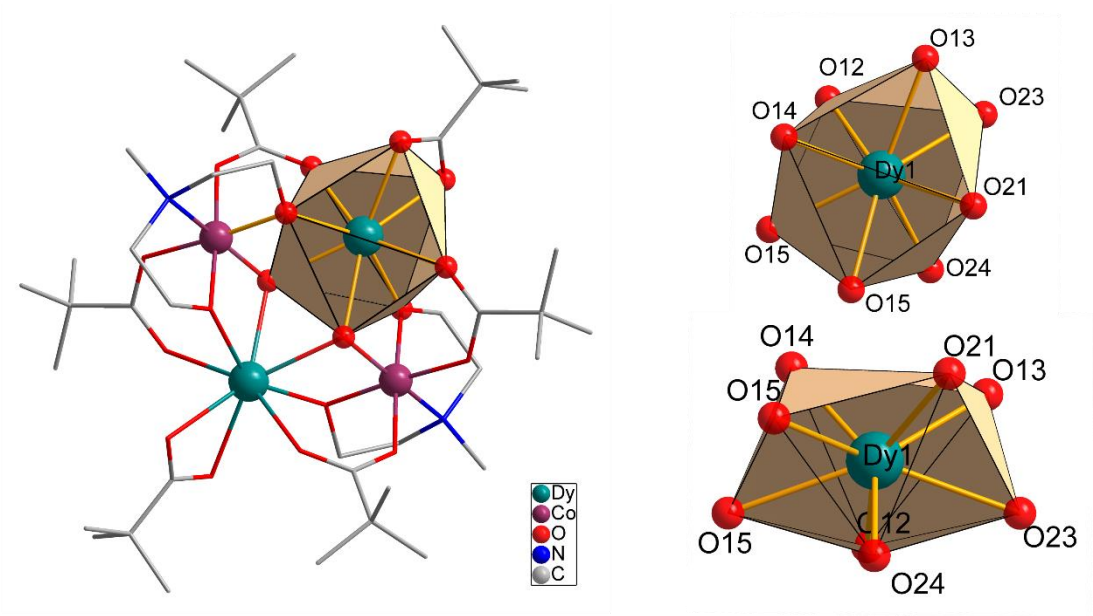


Figura 2-8.Poliedro generado por los ligandos alrededor de los iones Dy(III) en Co_2Dy_2(mdea).

El número de coordinación del ión Dy(III) es 8, la distancia Dy-O se encuentra en el rango 2,273(2) – 2,415(2) Å, donde cada disprosio está coordinado por dos ligandos μ_3-hidróxido, dos μ_2–alcóxidos, provenientes de las dos metildietanolaminas a lados opuestos de la molécula, dos átomos μ_2-O, también de pivalatos de lados opuestos, y finalmente por ambos oxígenos de un κ_2-pivalato. Siguiendo el mismo procedimiento realizado al estudiar la estructura del compuesto Co_2Dy_2(tea), se analizó la geometría de coordinación alrededor del ión Dy(III) con el programa SHAPE. Este revela tres poliedros distorsionados a los que más se aproxima la estructura real: antiprisma cuadrado (CShM=2,642), prisma trigonal biaumentado (CShM=2,424) y dodecaedro triangular(CShM=2,075). Por su parte, los iones Co(III) se encuentran en un entorno octaédrico, donde las distancias Co-O se encuentran en el rango 1,884-1,919 Å y la distancia Co-N es 1,966 Å. Nuevamente, las distancias Co-O encontradas son características de un estado de oxidación 3+, el cual es confirmado al analizar la carga de los ligandos y de los iones Dy(III) en relación a la carga total nula de la molécula.

Tabla 2-6. Valores de CShM obtenidos para las posibles geometrías idealizadas de 8 vértices.

		CShM
Bipirámide trigonal elongada	D3h	23,443
Biesfenoide romo	D2d	2,947
Prisma trigonal biaumentado	C2v	2,424
Dodecaedro triangular	D2d	2,075
Antiprisma cuadrado	D4d	2,642
Cubo	Oh	12,666

El empaquetamiento del cristal no revela interacciones puente de hidrógeno intermoleculares. Las moléculas forman una red tridimensional mediante diversas interacciones no covalentes entre fragmentos no polares de los ligandos (metilos de pivalatos, metilenos de mdea, etc.). La distancia intermolecular Dy…Dy más corta es de 9,150 Å, la cual es dos veces más larga que la distancia intramolecular Dy…Dy de 4,084 Å.

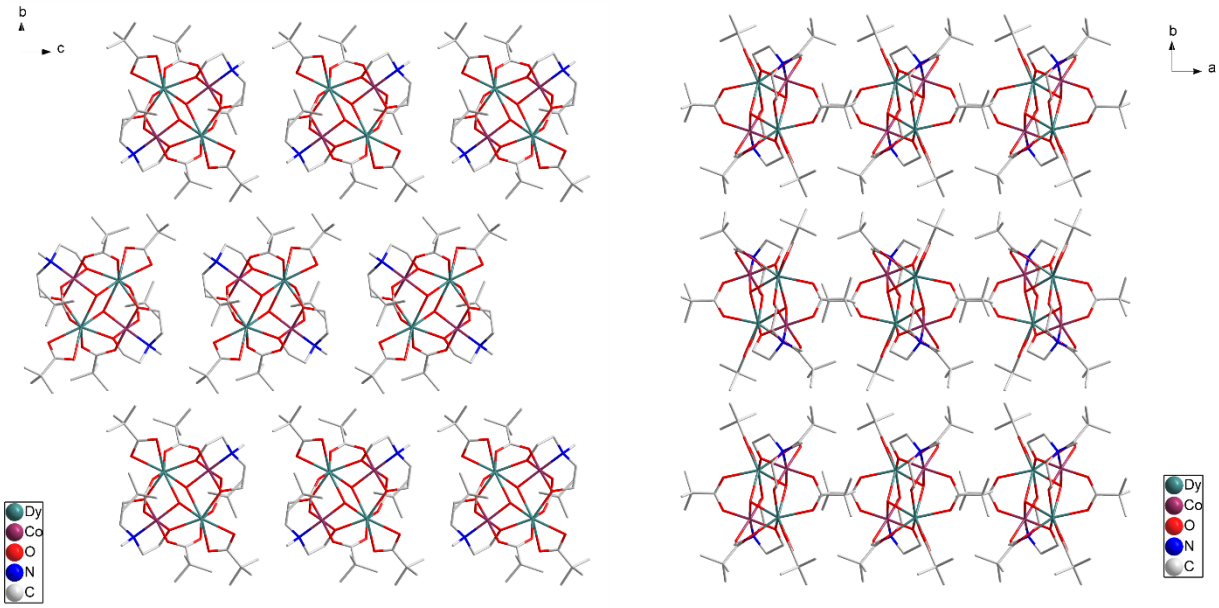


Figura 2-9. Empaquetamiento cristalino de Co_2Dy_2(mdea) a lo largo de la dirección a (izquierda) y a lo largo de la dirección c (derecha.)

2.2.2.3. Comparación de los entornos de coordinación de Co_2Dy_2(tea) y Co_2Dy_2(mdea)

Hasta el momento el análisis estructural se ha realizado analizando por separado los entornos de coordinación del ión lantánido de cada uno de los compuestos sintetizados. En esta sección se comparan dichos entornos entre sí, dado que los dos compuestos comparten el *core* fundamental [$Co_2^{III}Dy_2^{III}$].

La comparación se realiza utilizando el programa Mercury[67,68], el procedimiento consiste en la superposición de los entornos de coordinación del ión Dy(III),siendo un paso clave para el análisis la elección de los oxígenos a superponer de ambas moléculas. En este caso, se hace coincidir el eje principal de la geometría SAP de ambos entornos. La superposición se realiza para todos los átomos del entorno de coordinación en simultáneo, minimizando las distancias de todos los pares de átomos. El parámetro que caracteriza la superposición de estructuras es el RSMD (root square mean deviation), el cual describe la desviación cuadrática media de las posiciones de los átomos del fragmento 1 con respecto a las de sus pares en el fragmento 2, donde un valor igual a 0 indica una superposición perfecta de todos los átomos de ambos fragmentos.

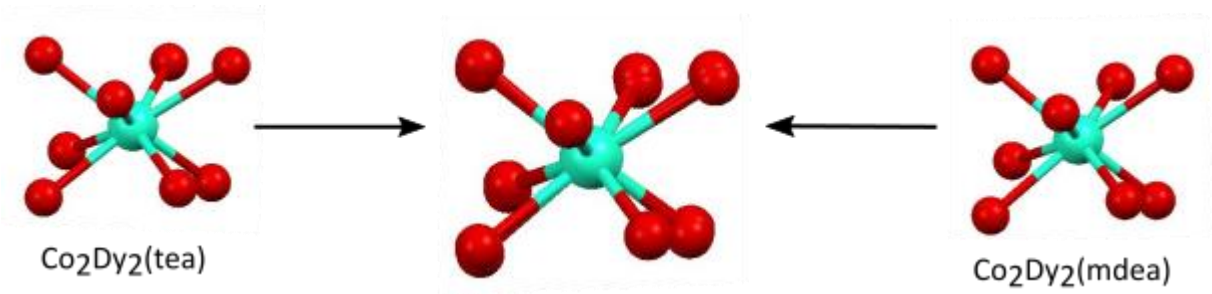


Figura 2-10. Superposición de los entornos de coordinación de Co_2Dy_2(tea) y Co_2Dy_2(mdea).

El análisis revela un valor de RSMD de 0,1 entre los entornos de coordinación de ambas moléculas, el cual indica una gran similitud entre los entornos de coordinación (Figura 2-10). Estas diferencias son bastante pequeñas, pero pueden ser fundamentales a la hora de definir cambios en las propiedades magnéticas dinámicas de ambos sistemas.

Además de la comparación entre los compuestos sintetizados, se comparó el entorno de coordinación de estos compuestos con otros sistemas que comparten el mismo *core* [$Co_2^{III}Dy_2^{III}$]. El grupo de Murray ha reportado en los últimos años, diversos compuestos con el mismo core, variando el ligando carboxilato, el ligando auxiliar e incluso el metal 3d[39,69–74]. Se seleccionaron dos de estos compuestos: [$Co_2Dy_2(OH)_2$(o-tol)$_4$(mdea)$_2(NO_3)_2$](M1) y [Dy_2 Co_2 $(OH)_2$(bdea)$_2$(acac)$_6$]·$2H_2O$ (M2), y se analizó su similitud estructural con los sintetizados en este trabajo de tesis. Los resultados están presentados en la Tabla 2-7, donde se observa el alto grado de concordancia en los entornos de coordinación del ión Dy(III). Esta comparación permite analizar comparativamente las propiedades magnéticas de los compuestos sintetizados en este capítulo, con las propiedades magnéticas de los compuestos reportados en literatura.

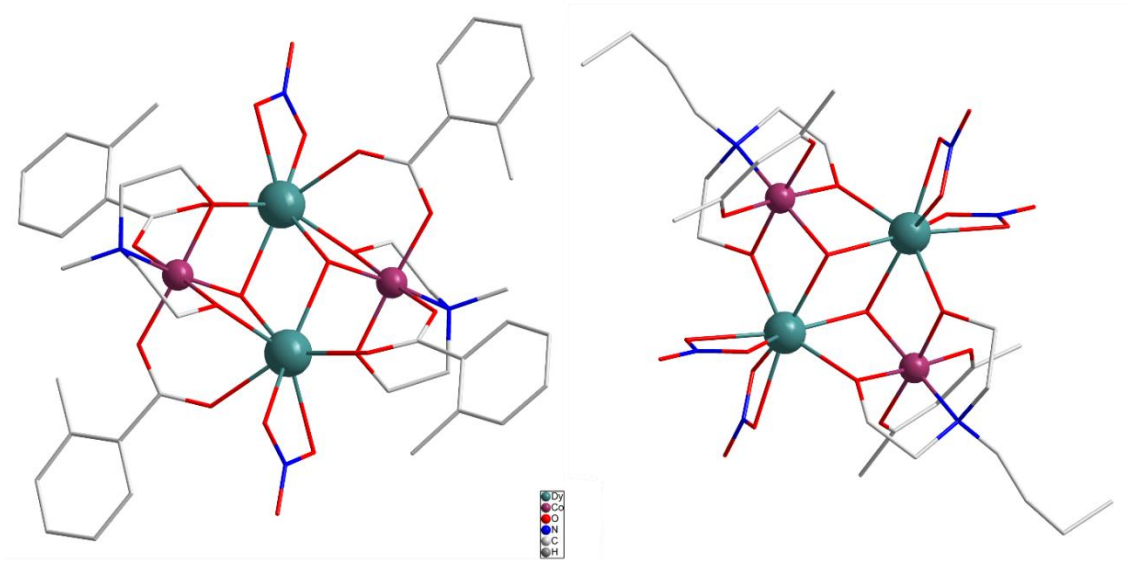


Figura 2-11. Representación molecular de la estructura cristalina de M1 (izquierda) y M2 (derecha).

Tabla 2-7. Desviación cuadrática media para la superposición del entorno de coordinación de los ejemplos extraídos de literatura con Co_2Ln_2(tea).

	RSMD
$[Co_2Dy_2(OH)_2(o\text{-}tol)_4(mdea)_2(NO_3)_2]$ (**M1**)	0,054
$[Dy_2Co_2(OH)_2(bdea)_2(acac)_6]\cdot 2H_2O$ (**M2**)	0,09

2.2.3. Caracterización Magnética

2.2.3.1. Susceptibilidad y Magnetización DC

En esta sección se presentan las medidas de susceptibilidad magnética y magnetización para Co_2Dy_2(tea) y Co_2Dy_2(mdea).

Las medidas magnéticas se llevaron a cabo sobre una colección de monocristales obtenidos de los compuestos bajo dos condiciones de preparación de muestra diferentes:

1) Restringiendo el movimiento de las cristalitas: Esto se realiza, o bien, embebiendo el sólido en una resina de alta viscosidad (eicosano) o moliendo la muestra y prensándola para formar un pellet compacto. A la muestra resultante de cualquiera de estos tratamientos la llamaremos ¨*muestra restringida*¨.

2) Sin restringir el libre movimiento de las cristalitas: Aquí se utiliza la muestra tal cual fue obtenida. A esta muestra la llamaremos ¨*muestra móvil*¨.

2.2.3.2. Co_2Dy_2(tea)

Las figuras 2-12 y 2-13 presentan las medidas de susceptibilidad magnética y magnetización para el compuesto Co_2Dy_2(tea), tanto para la muestra restringida como para la muestra móvil.

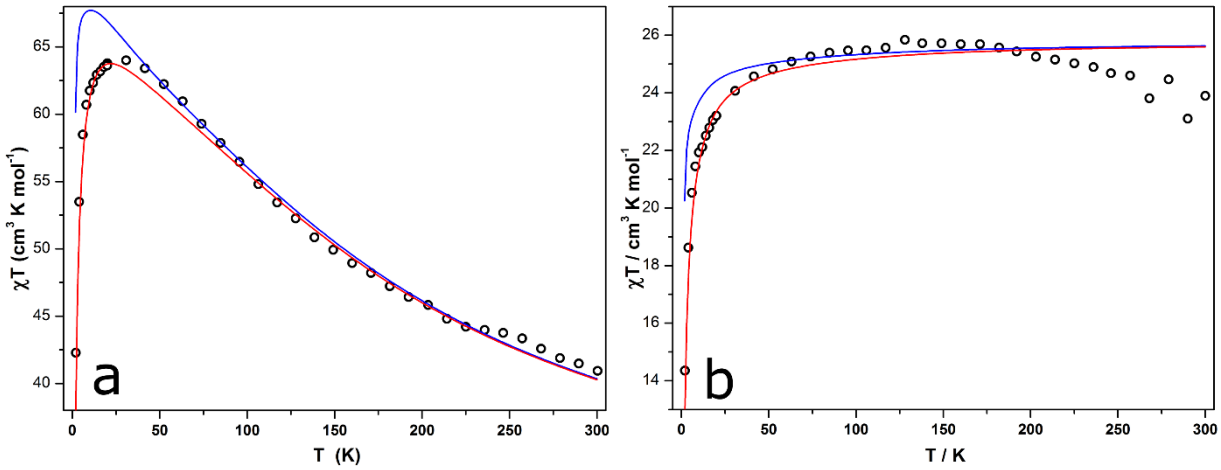


Figura 2-12. χT vs T a 0.1T para la muestra movil (izquierda) y restringida (derecha). Loscirculos son los valores experimentales, la curva azul corresponde al ajuste sin considerar acoplamiento entre los centros, la curva roja representa el ajuste incluyendo un acoplamiento isotropico de -0,054 cm^{-1}.

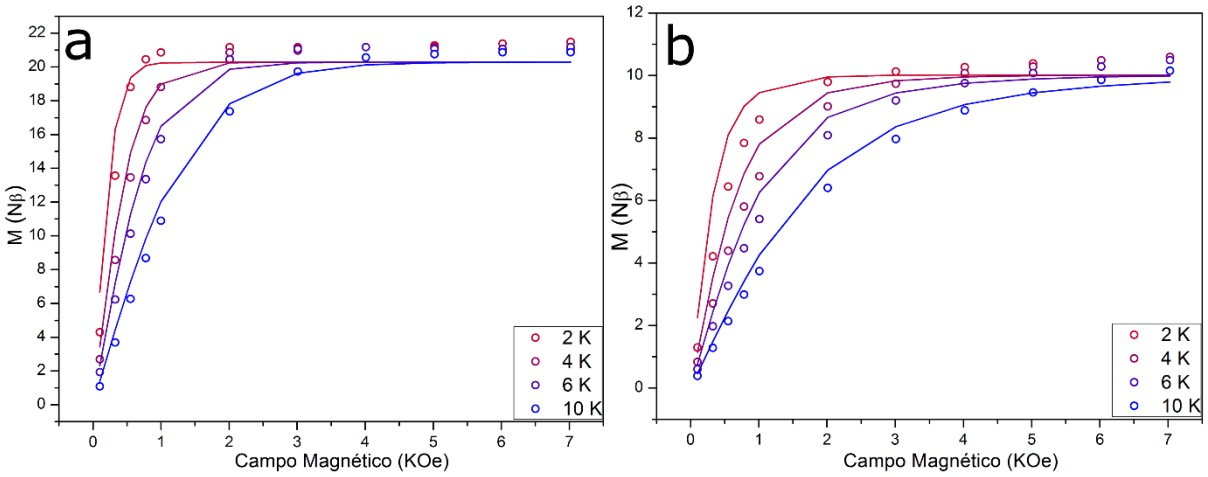


Figura 2-13. Curvas de Magnetizacion(M) vs campo magnetico aplicado para la muestra móvil (izquierda) restringida (derecha), en el rango de temperaturas 2 – 10 K.

La Figura 2-12 revela que las curvas de χT vs T para la muestra restringida y móvil son marcadamente diferentes. Se puede apreciar que los valores alcanzados de χT para la muestra móvil son superiores a los alcanzados para la muestra restringida en todo el rango de temperaturas. La curva de la muestra restringida corresponde a un promedio de la respuesta magnética para todas las orientaciones posibles del momento magnético de la molécula, y por ende de las cristalitas, por lo tanto, la diferencia en las curvas observada indica que hay una orientación preferencial del momento magnético al no restringir el movimiento (muestra móvil). Las cristalitas se alinean totalmente con el campo magnético, revelando, además, una marcada anisotropía magnética, ya que esta orientación con el campo da lugar a una susceptibilidad magnética diferente a la observada para la muestra restringida

La muestra restringida exhibe un valor de 25,1 cm^3 K mol^{-1} a temperatura ambiente, cercano al valor esperado para dos centros de disprosio no interactuantes bajo simetría esférica en el límite de alta temperatura (28,34 cm^3 K mol^{-1}), además, se observa una disminución en χT al bajar la temperatura, la cual se vuelve muy abrupta alrededor de 15 K. La muestra móvil, por otro lado, exhibe un incremento de χT al disminuir la temperatura hasta los 30 K, por debajo de esta temperatura se observa una disminución abrupta en los valores de χT. El incremento observado en χT es consistente con la estabilización, debida al campo cristalino, de los estados $|J, m_J\rangle$ de mayor valor mJ, mientras que la disminución abrupta de χT por debajo de los 30 K puede estar indicando la presencia de una pequeña interacción de intercambio antiferromagnética entre los centros de disprosio y/o una pequeña interacción dipolar, las cuales son apreciables sólo a muy bajas temperaturas.

En las curvas de magnetización (Figura 2-13) se observa que la muestra móvil satura a valores de campos magnéticos más bajos que la muestra restringida, este resultado es una prueba más de la elevada anisotropía magnética del sistema. La muestra orientada exhibe un valor de saturación de la magnetización de 21,2 Nβ, el cual es muy cercano al esperado para dos centros de Dy con estado fundamental mJ=+/- 15/2 (20 Nβ).

Luego de este primer análisis cualitativo, se realizó el ajuste de los resultados experimentales utilizando el siguiente Hamiltoniano en la base $|J_1 J_2 M_{J1} M_{J2}\rangle$:

$$\hat{H} = g_J \beta H(\hat{J}_1 + \hat{J}_2) + \sum_{k=2,4,6} \sum_{|q|\leq k} B_k^q (\hat{\Theta}_{1k}^q + \hat{\Theta}_{2k}^q) - 2J_{exc}\hat{S}_1\hat{S}_2 \qquad (2.3)$$

El primer término da cuenta del efecto Zeeman para los dos centros magnéticos presentes en la molécula, el segundo término corresponde al campo de ligandos generado por el entorno de coordinación de cada ión Dy(III), este efecto esta descripto en término de operadores de Steven[22]. Por último, el Hamiltoniano posee un término que incluye una interacción de intercambio isotrópico, en una primera aproximación simple.

Teniendo en cuenta el modelo utilizado para interpretar el comportamiento magnético, se realizaron ajustes de las curvas para la muestra "móvil" y "restringida" utilizando el programa *PHI*[75], el cual nos permite ajustar simultáneamente las curvas de susceptibilidad magnética y magnetización.

El primer paso para comenzar los ajustes es definir el entorno de coordinación alrededor del ión lantánido. En ausencia total de simetría, 27 términos de campo cristalino pueden ser utilizados, los cuales no podrían determinarse a partir de medidas de susceptibilidad y magnetización debido a que se llega a una sobreparametrización del problema. La simetría alrededor del ión central da lugar a la anulación de ciertos términos del Hamiltoniano de campo cristalino, reduciendo considerablemente el número de parámetros y permitiendo llegar a una única solución en algunos casos. La información del entorno de coordinación se obtuvo a partir de la estructura cristalina y el análisis realizado con el programa SHAPE. A partir de dichos resultados se asumió una geometría de antiprisma cuadrado (D_{4d}) alrededor del Dy(III) (mínimo valor obtenido de CShM).Los parámetros de campo cristalino no nulos para dicha simetría son B_2^0, B_4^0, B_6^0[23], pero es importante resaltar que si bien la simetría real no es estrictamente D4d se asemeja bastante, con lo cual es esperable que estos parámetros sean los más importantes. El ajuste se realiza añadiendo de a uno cada parámetro, en orden de preponderancia (primero el de orden 2, luego el de orden 4, etc.) con la idea de evitar cualquier tipo de sobreparametrización. Este análisis finaliza con un conjunto mínimo de dos parámetros para describir el comportamiento magnético, B_2^0=-2,4 cm^{-1} y B_4^0=2,9x$10^{-3}cm^{-1}$, donde la inclusión de más parámetros no mejora significativamente el ajuste. La Figura 2-12 (curva azul) muestra que este ajuste permite reproducir el comportamiento magnético en todo el rango de temperaturas, pero se observan discrepancias importantes a muy bajas temperaturas. Debido a esto, se incluye en el ajuste un pequeño término de intercambio

magnético isotrópico, obteniéndose un valor de J=-0,054 cm^{-1}, de naturaleza antiferromagnética. Este término permite ajustar satisfactoriamente los resultados en todo el ámbito de temperaturas (Figura 2-12, curva roja). La información extraída del ajuste se utiliza para construir el diagrama de energía del desdoblamiento del multiplete fundamental J=15/2 (Figura 2-14 y Figura 2-15).

Tabla 2-8. Parámetros obtenidos del ajuste simultáneo de las medidas de susceptibilidad y magnetización para Co_2Dy(tea) utilizando la ecuación2.3.

B_0^2	-2,4 cm^{-1}
B_0^4	2,9x10^{-3} cm^{-1}
J_{iso}	-0,054 cm^{-1}

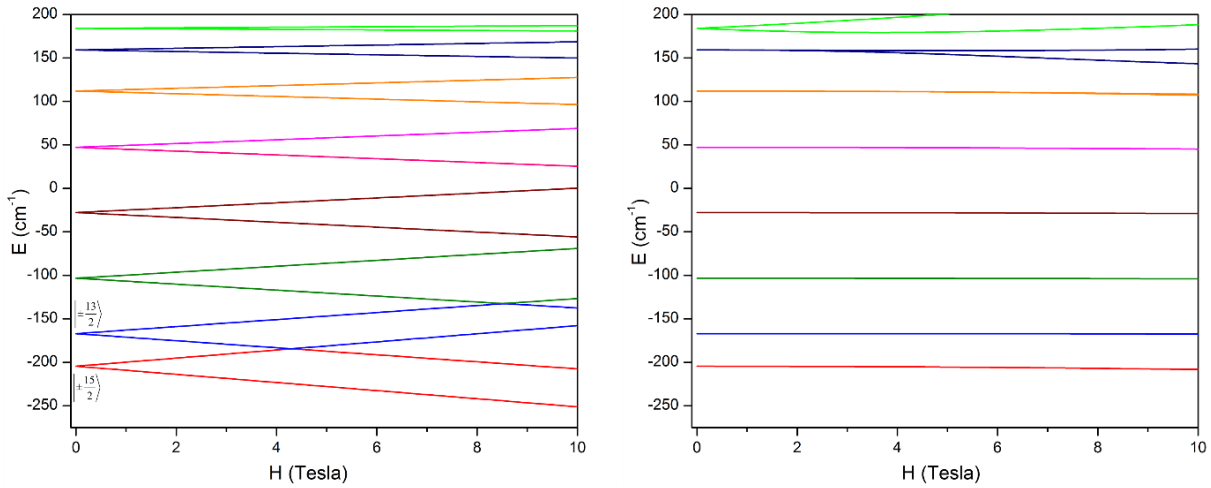


Figura 2-14.Diagrama de energía para el multiplete fundamental J=15/2 de Co_2Dy_2(tea) sin la inclusión del término de intercambio isotrópico. Campo magnético en la dirección del eje de magnetización (izquierda) y perpendicular al mismo (derecha).

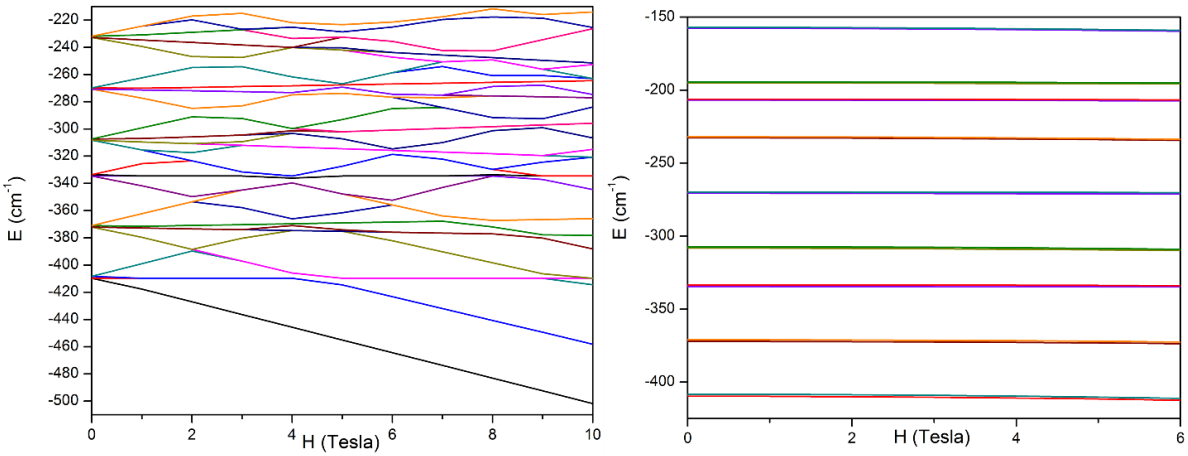


Figura 2-15.Diagrama para el multiplete fundamental J=15/2 de Co_2Dy_2(tea) con la inclusión del término de intercambio isotrópico. Campo magnético aplicado en la dirección del eje de magnetización (izquierda) y perpendicular al mismo (derecha).

Las figuras 2-14 y 2-15 muestran la representación del desdoblamiento energético del multiplete fundamental en función del campo magnético aplicado, para los ajustes sin considerar acoplamiento entre los centros magnéticos (Figura 2-14), como así también luego de considerarlo (Figura 2-15). Se observa que, sin considerar acoplamiento entre los centros, los estados son dobletes de Kramer puros (+/-mJ). El doblete fundamental es el doblete mJ= +/- 15/2 y tiene un g_{eff}=19,4, el primer estado excitado es el doblete mJ=+/- 13/2 y se encuentra a 37,2 cm^{-1}. Además, puede observarse que en la dirección x,y los niveles son prácticamente no magnéticos, lo cual es consistente con la anisotropía magnética observada en las medidas de susceptibilidad y magnetización, como así también con la ausencia de componentes transversales de los parámetros de Steven B_k^q.

Al incluir el término de intercambio isotrópico entre los centros, los dobletes presentes pasan a ser estados dobletes y singletes, sin embargo, se continúa observando el mismo comportamiento axial: al aplicar un campo magnético en la dirección z se ve una fuerte dependencia de la energía de los estados magnéticos con el campo (Figura 2-15, izquierda), mientras que en la dirección x,y son esencialmente no magnéticos(Figura 2-15, derecha).

El valor de *g* efectivo descripto antes, corresponde al valor que toma g en la aproximación de dobletes separados en energía con pseudoespin 1/2. La energía Zeeman para cada doblete puede expresarse como:

$$E_{Zeeman} = -g_J \beta H M_J \qquad (2.4)$$

Pero a la vez puede ser descripta analizando solo el doblete de pseudoespin ½ como:

$$E_{Zeeman} = -g_{eff}\beta H\frac{1}{2} \tag{2.5}$$

La igualdad de la energía en ambas descripciones da lugar al valor de *g* efectivo para cada doblete de Kramer:

$$-g_{eff}\beta H\frac{1}{2} = -g_J\beta H M_J \tag{2.6}$$

$$g_{eff} = 2g_J M_J \tag{2.7}$$

2.2.3.3. Orientación del eje principal de cuantización

Un aspecto importante en el análisis de estos sistemas es la determinación de la orientación relativa del eje principal de cuantización con respecto al eje principal de la molécula. Existen diferentes métodos para estimar la dirección del eje principal de cuantización, tanto teóricos (cálculos Ab-initio, modelos electrostáticos)[76–82] como experimentales (medidas de SQUID y TD-ESR en cristal único)[38,83–85]. En el análisis de los sistemas de interés se utilizaron dos modelos teóricos puramente electrostáticos.

El primer método implica la utilización del software MAGELLAN[86], el cual reside en un modelo válido exclusivamente para sistemas de Dy(III) que posean como estado fundamental el doblete $\pm$15/2. En compuestos de coordinación de Dy(III) fuertemente axiales, se puede aproximar la función de onda polielectrónica del estado fundamental por las funciones atómicas $\psi \pm (\alpha, \beta)$, correspondiente a los estados m_J=+/-15/2 del multiplete $^6H_{15/2}$. El parámetro variacional a optimizar son los ángulos α y β, que especifican la orientación del eje de cuantización con respecto al eje principal de la molécula. La determinación de estos ángulos, a través del principio variacional, se realiza minimizando la energía $E \pm (\alpha, \beta) = \langle \psi \pm (\alpha, \beta) | V_{CF} | \psi \pm (\alpha, \beta) \rangle$ con respecto a todas las orientaciones posibles del mismo, donde V_{CF} es el potencial electrostático generado por los ligandos alrededor del Dy(III).

Esta estrategia se convierte en un problema clásico de minimización de energía electrostática, al describir la función de onda $\psi \pm (\alpha, \beta)$como una distribución de densidad

electrónica $\rho_{\pm\frac{15}{2}}^{(\alpha,\beta)}(\theta,\varphi)$, donde θ y φ son ángulos definidos a partir de los ejes de referencia de la molécula y expresan la dependencia angular de la densidad electrónica no esférica de los electrones 4f.

Dado que el campo cristalino es un potencial mono-electrónico, la integral variacional polielectrónica $E \pm (\alpha,\beta)$, puede ser re-escrita exactamente como una simple integral de energía electrostática, que describe la interacción entre el potencial generado por el campo cristalino V_{CF} y la densidad electrónica asociada con los electrones f en el ión central Dy.

$$E \pm (\alpha,\beta) = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} V_{CF}(\theta,\varphi)\rho_{\pm 15/2}^{(\alpha,\beta)}(\theta,\varphi)\sin\theta\, d\theta\, d\varphi \qquad (2.8)$$

La densidad electrónica de los orbitales f es escrita como una combinación lineal de los armónicos esféricos $Y_{20}(\theta,\varphi), Y_{40}(\theta,\varphi)\ y\ Y_{60}(\theta,\varphi)$, mientras que el potencial V_{CF} generado por la carga de los ligandos es obtenido a partir del modelo de enlace de valencia.

El resultado obtenido para el sistema Co_2Dy_2(tea) revela que el eje de cuantización es paralelo y se encuentra muy cerca de la dirección en la que se localizan los dos enlaces Dy-O más cortos, esta orientación es casi ortogonal a la dirección esperada para el eje principal en una geometría de antiprisma cuadrado (paralela al eje S_4). La dirección del eje principal encontrada es consistente con un campo cristalino generado por un entorno de prisma trigonal biaumentado (C2v). Observando nuevamente el análisis geométrico realizado con el programa SHAPE podemos ver que BTPR es la siguiente geometría ideal que mejor aproxima el entorno octacordinado del Dy(III), con un valor de CShM de 2,249. El eje principal corre cerca del pseudo eje C_3 del prisma triangular, ortogonal al eje C_2 de la simetría BTPR. Este resultado es sumamente importante ya que indica que al analizar el entorno de coordinación del Dy(III), no necesariamente la geometría a la que mejor aproxima el entorno de coordinación del lantánido es la que reproduce el campo cristalino. La utilización de estas consideraciones geométricas exclusivamente, no da la información suficiente para definir el entorno de campo cristalino alrededor del ión lantánido, ya que la densidad de carga sobre los átomos donores juega un rol crucial.

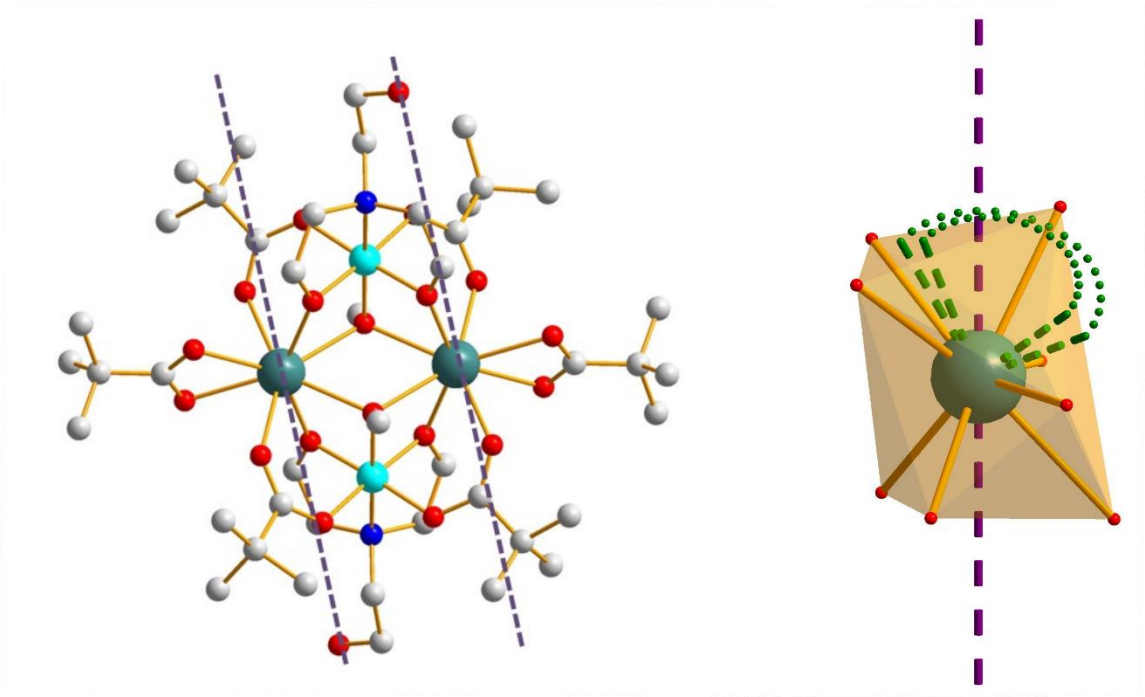


Figura 2-16. Dirección del eje principal de cuantización obtenidas con el programa MAGELLAN (izquierda) y con el segundo modelo electrostático (derecha).

El segundo modelo electrostático utilizado permite analizar diferentes sistemas, sin la necesidad de que el estado fundamental sea exclusivamente el doblete +/- 15/2. Este análisis requiere haber obtenido previamente los parámetros B_k^qde campo cristalino. En este caso, los mismos surgen a partir de los ajustes simultáneos de las curvas de magnetización y susceptibilidad de la muestra móvil y restringida.

Como ya ha sido utilizado por otros autores en enfoques similares[87], los parámetros B_k^q pueden ser calculados a partir de las ecuaciones 2.9 y 2.10:

$$A_k^q = \frac{4\pi}{2k+1} C_{kq} (-1)^q \sum_{i=1..N} \frac{|q_i| \langle r^k \rangle Y_k^{-q}(\theta_i, \varphi_i)}{R_i^{k+1}} \qquad (2.9)$$

$$B_k^q = A_k^q \langle r^k \rangle \alpha^k \qquad (2.10)$$

Donde R_i, θ_i y φ_i, son las coordenadas polares efectivas de las cargas puntuales, tomando como punto de origen el ión lantánido, q_i es la carga puntual efectiva asociada con el i-ésimo átomo donor, N es el número de cargas efectivas, α^k son los coeficientes de equivalencia de

Steven, $<r^k>$ son las integrales radiales y los C_{kq} son los factores de conversión entre armónicos esféricos y los operadores de Steven.

El procedimiento consiste en calcular los parámetros B_k^q para diferentes orientaciones del eje de cuantización principal y seleccionar aquellas que arrojen parámetros B_k^qcompatibles con los experimentales. En el caso de Co_2Dy_2(tea) se exploró una semiesfera, obteniéndose diferentes orientaciones del eje principal (Figura 2-16, derecha), las cuales son consistentes con los resultados obtenidos con el programa MAGELLAN y con otros dímeros con motivo mariposa que tienen un entorno similar.

2.2.3.4. Co_2Dy_2(mdea)

Las figuras 2-17 y 2-18 presentan las medidas de susceptibilidad magnética y magnetización para el compuesto Co_2Dy_2(mdea), tanto para la muestra móvil como para la muestra restringida.

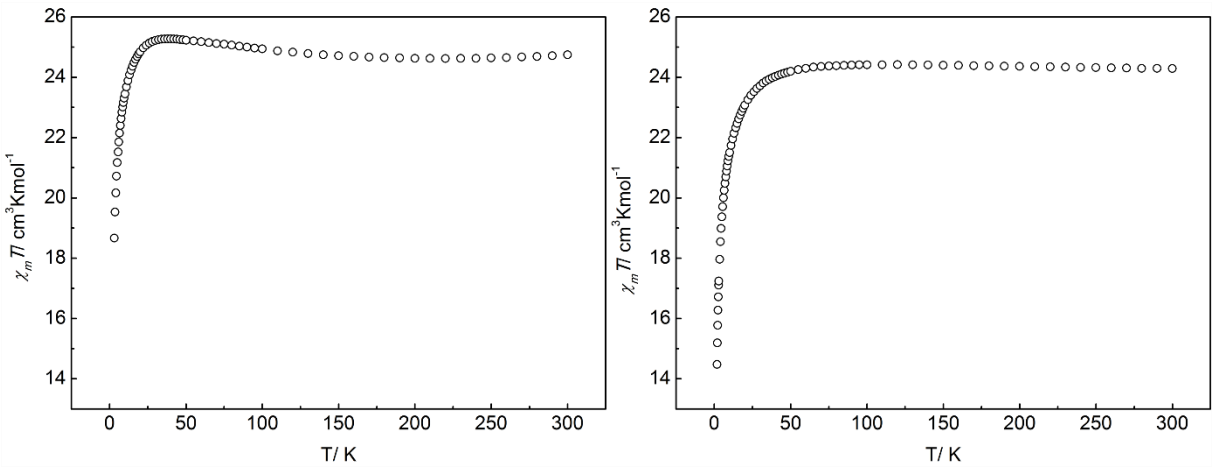


Figura 2-17. χT vs T para la muestra móvil (izquierda) y ¨orientada¨ (derecha).

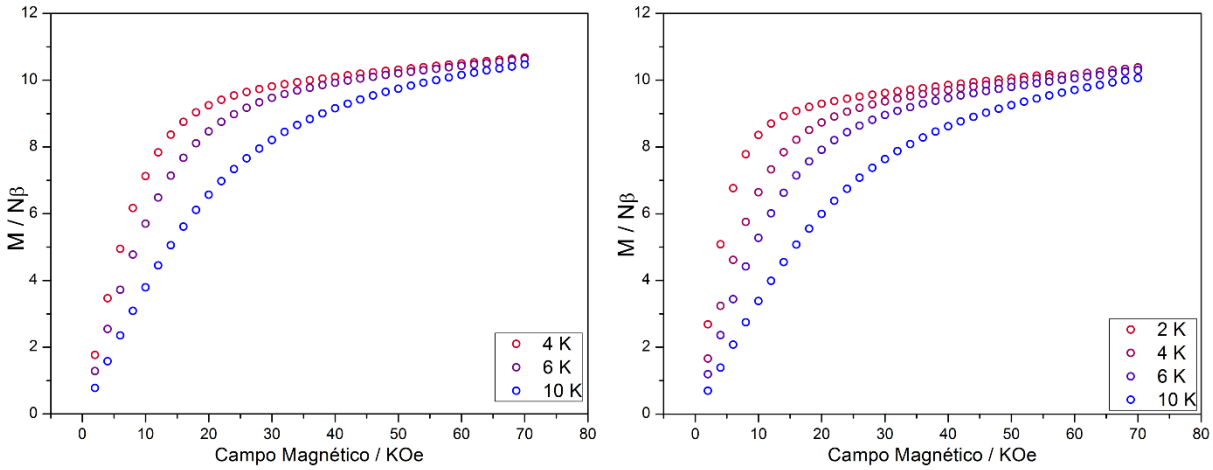


Figura 2-18. Curvas de Magnetizacion vs campo magnetico aplicado para la muestra móvil (izquierda) y restringida(derecha). En el rango de temperaturas de 2 – 10 K.

La Figura 2-17 presenta las curvas de χT para la muestra móvil y restringida, respectivamente. En este caso, no se observan perfiles tan diferentes como si ocurría en el caso de Co_2Dy_2(tea). La curva de χT para la muestra restringida presenta un valor de χT a temperatura ambiente de 24,3 cm^3 mol^{-1} K, el cual se encuentra ligeramente por debajo al valor esperado para dos centros de Dy(III) no interactuantes bajo simetría esférica (28,3 cm^3 mol^{-1} K), al disminuir la temperatura χT se mantiene constante hasta los 50 K, donde se observa un suave decaimiento hasta los 15 K, donde comienza una abrupta disminución de χT hasta un valor de 14,5 cm^3 K mol^{-1} a 2K. La muestra móvil presenta un valor a temperatura ambiente de 24,7 cm^3 mol^{-1} K, similar al obtenido para la muestra restringida, observándose un leve aumento en χT al disminuir la temperatura hasta los 40 K (25,3 cm^3 mol^{-1} K), donde comienza un abrupto decaimiento.

Las curvas de magnetización para las muestras móvil y restringida son muy similares. La muestra restringida alcanza un valor de saturación de 10,1 Nβ, indicando una alta anisotropía magnética en el compuesto, mientras que la muestra móvil satura a un valor ligeramente superior (10,6 Nβ).

El ajuste de las curvas de magnetización y susceptibilidad, para ambas muestras en simultáneo, con el fin de determinar los parámetros de Steven del campo cristalino no resultó ser efectivo en este caso. Al tratarse de curvas muy similares, es decir, con una leve orientación con el campo magnético, los ajustes involucrados incluyen demasiados

parámetros, y muchos conjuntos de parámetros son satisfactorios, haciendo imposible obtener datos confiables.

2.2.4. Propiedades magnéticas dinámicas

En esta sección se presentan los resultados de las propiedades dinámicas obtenidas para los dos compuestos. Se utilizaron las medidas de susceptibilidad AC para identificar la presencia o no de procesos de relajación lenta de la magnetización, característica de un magneto de molécula única (SMM).

2.2.4.1. Mecanismos de relajación

Un sistema de espín, luego de alejarse del equilibrio térmico, por ejemplo, por aplicación previa de un campo magnético, relaja nuevamente hacia el equilibrio intercambiando energía con la red cristalina. La Figura 2-19presenta una ilustración de la absorción y emisión de fonones de la red cristalina para tres tipos de procesos de relajación espín-red térmicamente activados. Los tiempos característicos de estos tres mecanismos de relajación tienen diferentes dependencias con la temperatura:

$$\tau^{-1} = AH^m T + CT^n + \tau_0^{-1} e^{-U_{eff}/kT} \qquad (2.11)$$

Aquí los parámetros ***A***, ***C*** y τ_0 contienen principalmente los elementos de la matriz de acoplamiento espín-fonón, como así también la velocidad del sonido. Dada la complejidad requerida para determinar estos parámetros, generalmente son tomados como parámetros que se extraen de los ajustes experimentales. Los tres términos de la ecuación corresponden a tres mecanismos diferentes para la relajación (directo, Raman y Orbach, respectivamente), donde, en esta ecuación general, todos contribuyen simultáneamente al tiempo característico para la relajación τ^{-1}.

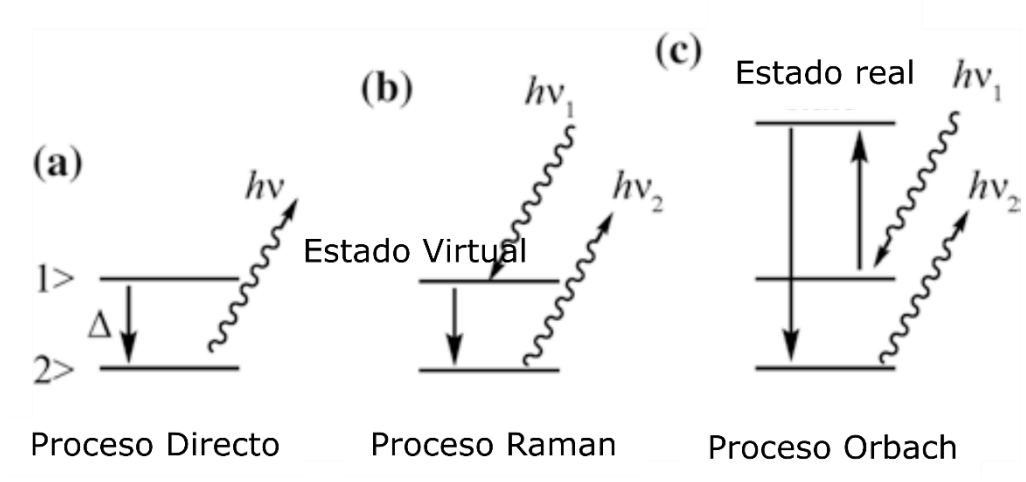


Figura 2-19. Representación de los tres procesos de relajación de la magnetización térmicamente activados.

La ecuación 2.11y la Figura 2-19nos permiten distinguir los tres procesos de relajación:

a) **Proceso directo:** Es un proceso en el que está involucrado un único fonón, el cual posee la misma energía que la diferencia energética entre los dos estados de espín. Este proceso permite al espín invertirse sin sobrepasar la barrera energética entre los dos estados de espín. La velocidad de este proceso tiene una dependencia proporcional con la temperatura y con el campo H aplicado, como H^m, donde m=4 para dobletes de Kramer y 2 para dobletes originados en espines enteros:

b) **Proceso Raman:** Es un proceso que involucra dos fonones, en el cual la diferencia de energía entre los dos fonones es igual a la diferencia de energía entre los estados de espín involucrados en el proceso de relajación. La velocidad de este proceso tiene una dependencia exponencial con la temperatura. Teóricamente, el exponente n es igual a 7 para iones con espín entero e igual a 9 para iones con dobletes Kramer. Sin embargo, dependiendo de la separación exacta de los primeros estados excitados, con respecto al estado fundamental, n puede tomar valores entre 3 y 5[88–90].

c) **Proceso Orbach:** es un proceso de dos fonones, el sistema de espín absorbe un fonón para alcanzar un estado excitado y al relajar emite un segundo fonón. Aquí el tiempo de relajación depende exponencialmente de T^{-1}, con una pendiente $\Delta E/k$. A diferencia de los otros dos procesos, la presencia de un mecanismo Orbach es mucho más importante a la hora de caracterizar a un SMM, porque en este proceso el espín se

reorienta escalando la barrera anisotrópica (U_{eff}), una magnitud que guarda relación directa con el ordenamiento energético del multiplete fundamental.

Por último, es importante mencionar un cuarto proceso de relajación magnética llamado relajación por efecto túnel. Contrariamente a los ya mencionados procesos de relajación, en los que está involucrado un intercambio energético entre el sistema de espín y los fonones de la red, el mecanismo de relajación por efecto túnel consiste en transiciones entre dobletes a ambos lados de la barrera como resultado de la presencia de anisotropía transversal. En general la geometría real de los compuestos que incluyen lantánidos rara vez se sitúa en una simetría ideal, llevando a la aparición de fenómenos de tuneleo de la magnetización aún para moléculas que presentan una simetría molecular elevada. Al contrario de los otros procesos, la relajación por tuneleo de la magnetización es independiente de la temperatura y sólo muestra dependencia con el campo magnético aplicado H.

$$\tau_{QT} = \frac{B_1}{1 + B_2 H^2} \tag{2.12}$$

La descripción de los mecanismos de relajación nos permite, a partir de la dependencia con los tiempos característicos con la temperatura y del campo magnético H aplicado, inferir que tipo de mecanismos están presentes en un proceso de relajación lenta de la magnetización. La ecuación 2.13 describe una expresión general para el tiempo característico de relajación en función de todos los mecanismos mencionados:

$$\tau^{-1} = AH^m T + CT^n + \tau_0^{-1} e^{-U_{eff}/kT} + \tau_{QT}^{-1} \tag{2.13}$$

2.2.4.2. Relajación lenta de la magnetización - Medición

Las medidas de susceptibilidad AC se utilizan para identificar la presencia de mecanismos de relajación lenta de la magnetización.

La técnica de medición consiste en aplicar sobre la muestra un campo magnético oscilante H (t):

$$H(t) = H_0 + h\cos(\omega t) \tag{2.14}$$

Donde $\boldsymbol{H_0}$ puede ser 0 (campo nulo) o tener un valor fijo, ***h*** es la amplitud del campo magnético oscilante, el cual es pequeño (de unos pocos Oe) y ν(Hz) representa su frecuencia. Al aplicar un campo magnético de estas características, a una dada temperatura, se obtiene como respuesta una susceptibilidad χ_{AC} (Figura 2-20), con una componente real χ' (dispersión magnética) y una componente imaginaria χ'' (absorción magnética), donde ambas dependen de la frecuencia del campo oscilante (ν).

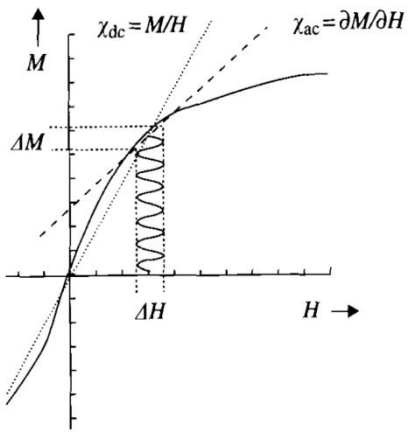


Figura 2-20. Respuesta AC y DC al aplicar un campo magnético oscilante.

$$\chi_{AC}(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = |\chi|e^{-i\theta} \quad \omega = 2\pi\upsilon \qquad (2.15)$$

En general, un decaimiento de la señal en fase χ'de la susceptibilidad AC viene acompañado con la aparición de un pico en la componente fuera de faseχ'', indicando la presencia de un proceso de relajación lenta de la magnetización (Figura 2-21, izquierda).

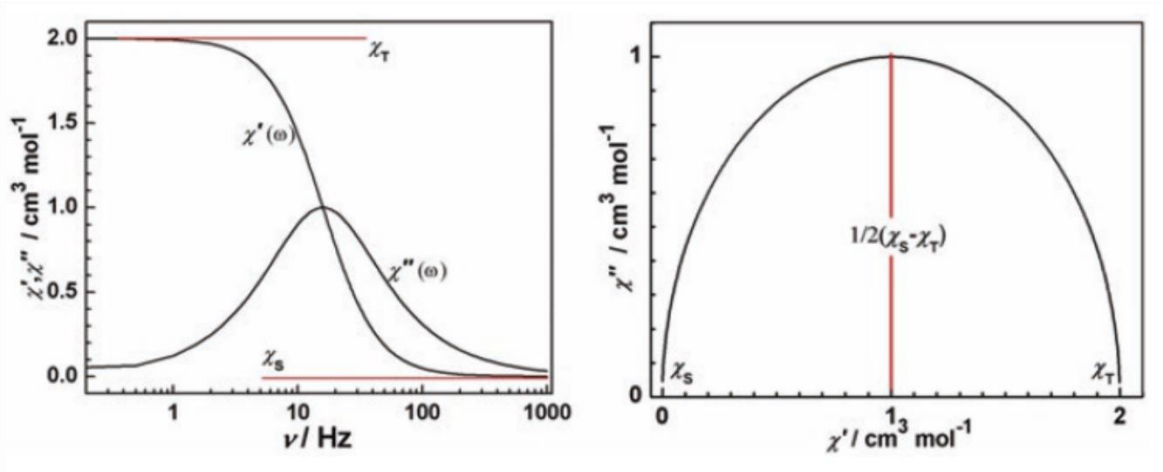


Figura 2-21. Izquierda: χ' y χ'' en función del campo oscilante para un único proceso de relajación. Derecha: Diagrama de Cole-Cole para un sistema con un proceso con un único tiempo característico de relajación.

Una forma de analizar este comportamiento es a través de los diagramas de Cole-Cole, graficando, a una dada temperatura, la señal fuera de fase χ'' en función de la señal en fase χ'(Figura 2-21, derecha). Este diagrama representa los valores de χ_{AC} en el plano χ complejo a diferentes frecuencias de campo oscilante. En el año 1938, Casimir y Du Pré propusieron el modelo termodinámico para la relajación espín-red[91], el cual permite relacionar la susceptibilidad medida con el proceso de relajación en un sistema magnético. En este modelo, si el sistema magnético presenta un único proceso de relajación (caracterizado por un único tiempo característico, $\tau = \omega^{-1} = 1/(2\pi\nu)$), el diagrama de Cole-Cole tendrá la forma de un semicírculo con su centro en el eje x y la expresión para la susceptibilidad AC puede ser derivada matemáticamente, análogamente a las relaciones en dieléctricos del modelo de Debye:

$$\chi_{AC}(\omega) = \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + i\omega t} \qquad (2.16)$$

Donde χ_T y χ_S son la susceptibilidad isotérmica y adiabática, respectivamente. Si la frecuencia ω del campo oscilante es baja, en relación al tiempo característico, $\omega\tau << 1$, en la escala de tiempo del experimento se llega al equilibrio térmico y la susceptibilidad medida es

la susceptibilidad isotérmica en el límite de la zona de frecuencias bajas. Por otro lado, si las oscilaciones del campo oscilante son rápidas comparadas con τ, $\omega\tau >> 1$, el sistema magnético se mantiene aislado de su entorno y la susceptibilidad medida es la susceptibilidad adiabática (χ_S), menor que χ_T. Teniendo en cuenta las ecuaciones 2.15 y 2.16, las componentes real e imaginaria de la susceptibilidad pueden separarse y expresarse como:

$$\chi'(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (\omega t)^2} \tag{2.17}$$

$$\chi''(\omega) = (\chi_T - \chi_S) + \frac{\omega t}{1 + (\omega t)^2} \tag{2.18}$$

Todas las ecuaciones previamente mencionadas corresponden a un proceso de relajación caracterizado exclusivamente por un único tiempo característico τ. En este caso, la frecuencia ω_{Max}, a la cual la absorción llega a un máximo, $\chi_{Max}=1/2(\chi_T-\chi_S)$, determina el tiempo característico de relajación: $\tau=\omega_{max}^{-1}= (2\pi\nu)^{-1}$. Sin embargo, para la mayoría de las muestras magnéticas, el proceso de relajación está caracterizado por una distribución de tiempos característicos de relajación, en torno a un valor medio. En estas condiciones el diagrama de Argand se ¨achata¨ (Figura 2-22). Para tener en cuenta esta distribución de tiempos característicos la expresión de χac puede modificarse para obtener la expresión de la ecuación de Debye generalizada:

$$\chi_{AC}(\omega) = \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (i\omega t)^{1-\alpha}} \tag{2.19}$$

La ecuación 2.19introduce el factor α, el cual da cuenta de la distribución de los tiempos de relajación del sistema, su valor va entre 0 y 1 y cuanto más dispersa es la distribución mayor es su valor. Si α es igual a 0 la ecuación 2.19se convierte en la ecuación 2.16del modelo de Debye con un único tiempo característicoτ.

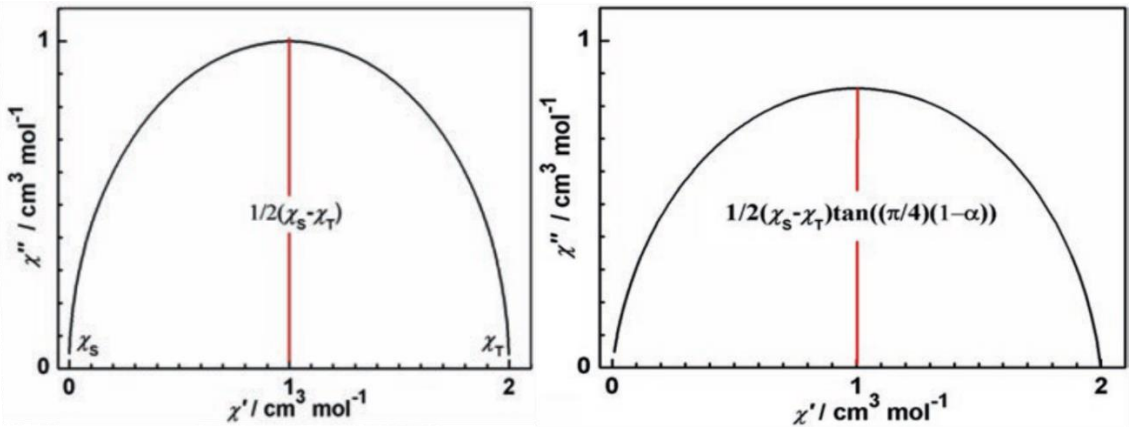


Figura 2-22. Izquierda: Diagrama de Cole-Cole para un sistema con un proceso que exhibe un único tiempo característico de relajación. Derecha: Diagrama de Cole-Cole para un sistema con una distribución de tiempos característicos de relajación, con factor α.

Todas las ecuaciones antes descriptas permiten obtener, a partir del ajuste de las mediciones de susceptibilidad AC, el tiempo característico del proceso de relajación a una dada temperatura. Realizar esta medida a diferentes temperaturas permite obtener la dependencia de τ con la temperatura, que será determinante para identificar qué tipo de mecanismos están activos en el proceso de relajación.

2.2.4.3. Medidas dinámicas Co_2Dy_2(tea)

La Figura 2-23 presenta las medidas de susceptibilidad AC a campo externo nulo para la muestra Co_2Dy_2(tea).

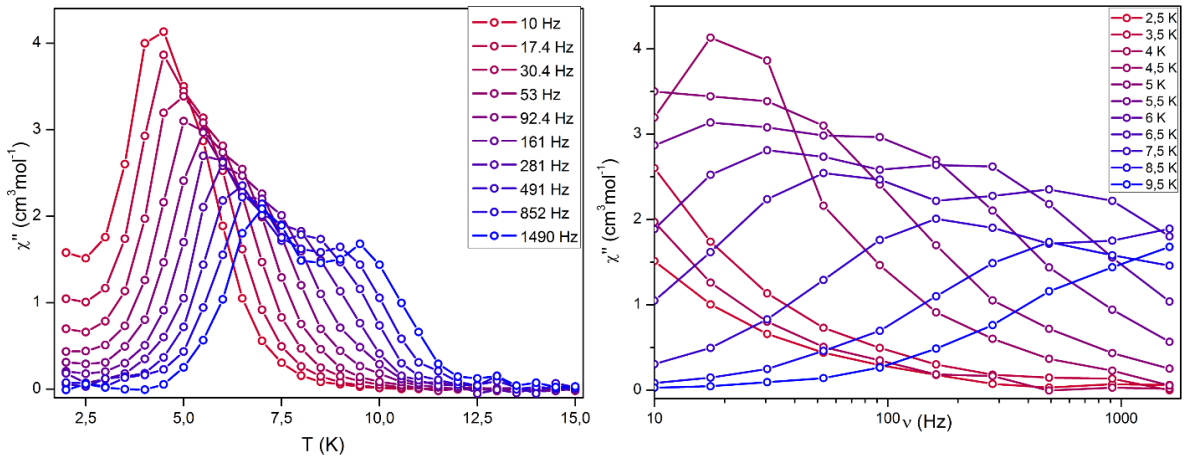


Figura 2-23. Susceptibilidad fuera de fase vs T (izquierda) y vs frecuencia (derecha) a campo nulo para Co_2Dy_2(tea).

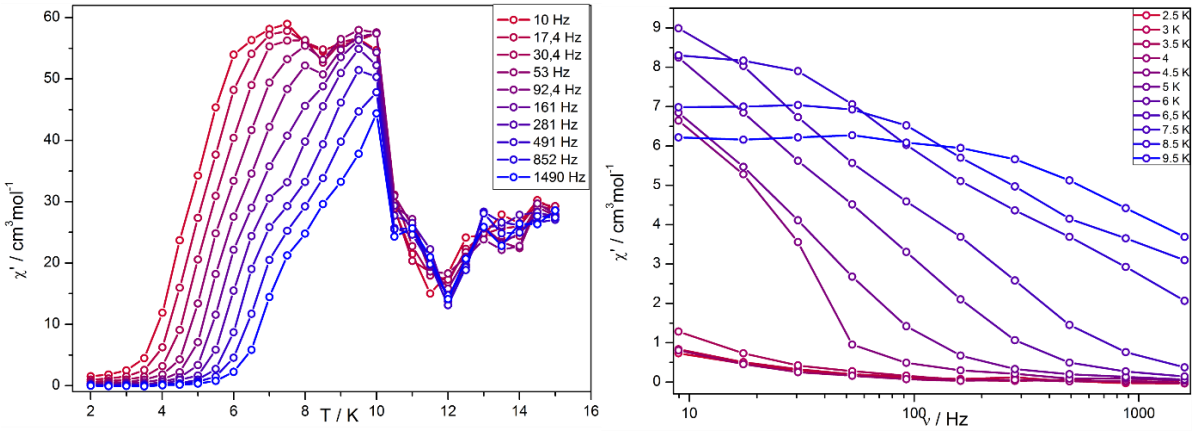


Figura 2-24. Susceptibilidad en fase vs T (izquierda) y vs frecuencia (derecha) a campo nulo para Co_2Dy_2(tea).

En las curvas de χ'' vs T y χ'' vs ν se observan dos máximos bien resueltos, consistentes con la presencia de 2 procesos de relajación lenta de la magnetización. Además, se puede observar que ambos máximos se desplazan en temperatura al variar la frecuencia del campo oscilante, evidenciando que los mecanismos de relajación lenta presentes son térmicamente activados.

Con los valores de χ'' y χ'' para las diferentes temperatura y frecuencias exploradas se construye el diagrama de Cole-Cole, para determinar qué tipo o tipos de mecanismos están involucrados en los dos procesos de relajación observados

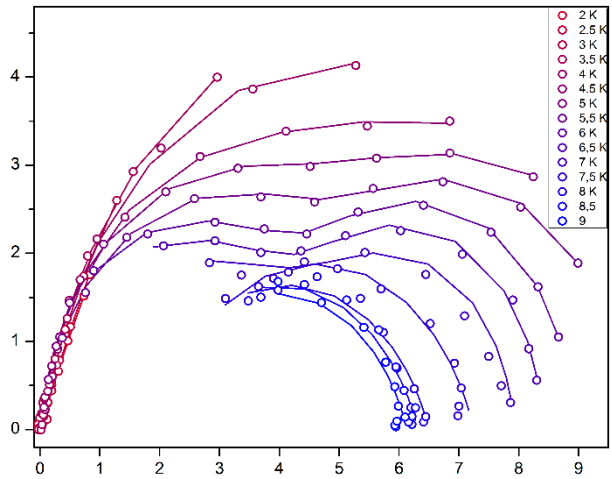


Figura 2-25. Diagrama de Cole-Cole para Co_2Dy_2(tea) con el correspondiente ajuste utilizando el modelo de Debye modificado. **Círculos vacíos**: valores experimentales, **líneas:** ajuste.

Las curvas en el diagrama de Cole-Cole se presentan, en este caso, como dos semicírculos fusionados, lo cual es consecuencia de la presencia de los dos procesos de relajación. La extracción de dos tiempos característicos de relajación, uno para cada proceso, no puede realizarse con el modelo de Debye presentado en la ecuación 2.19, ya que el mismo considera un único proceso. El modelo de Debye se modifica de manera de tener en cuenta los dos procesos. El modelo de Debye modificado queda expresado de la siguiente manera:

$$\chi_{AC}(\omega) = \chi_{S,tot} + \frac{\Delta\chi_1}{1 + (i\omega\tau_1)^{1-\alpha 1}} + \frac{\Delta\chi_2}{1 + (i\omega\tau_2)^{1-\alpha 2}} \tag{2.20}$$

$$\chi_{S,tot} = \chi_{S1} + \chi_{S2} \text{ y } \Delta\chi_{1,2} = \chi_{T1,2} + \chi_{S1,2}$$

Utilizando la ecuación 2.20se obtienen los ajustes presentados en la Figura 2-25, donde el parámetro α se encuentra en el rango 0,03 y 0,18, lo cual indica una distribución estrecha de tiempos característicos. Los tiempos característicos extraídos nos permiten realizar el siguiente diagrama de Arrhenius.

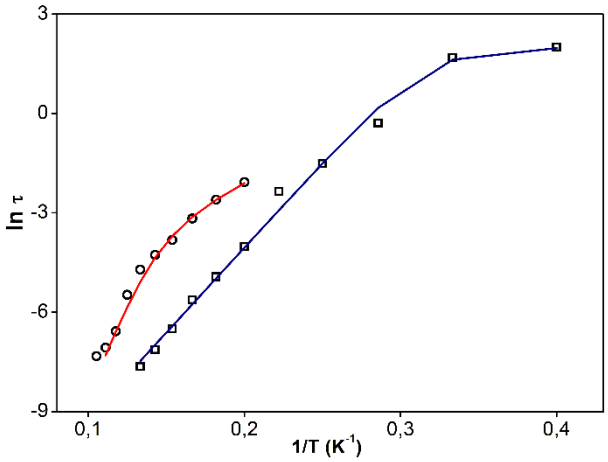


Figura 2-26. Diagrama de Arrhenius. Los círculos y cuadrados abiertos corresponden a los dos procesos de relajación de la magnetización (lento y rápido respectivamente). En líneas rojas y azul se presentan los ajustes correspondientes.

El diagrama de Arrhenius presenta la dependencia de los tiempos de relajación lenta de la magnetización con la temperatura para ambos procesos. Dada la diferencia relativa en magnitud de los tiempos característicos de ambos procesos, se llama al de mayores tiempos característicos proceso lento (rojo) y al de menores tiempos característicos proceso rápido (azul).

El proceso rápido se caracteriza por ser lineal en casi todo el rango de temperaturas estudiado, lo cual es consistente con un mecanismo de tipo Orbach, pero a muy baja temperatura se observa una desviación de esta linealidad y la curva pareciera alcanzar un *plateau*. El mejor ajuste encontrado plantea un mecanismo de tipo Orbach (τ_0=6,1x10^{-7} s, U_{eff}=35 K) combinado con un mecanismo de tuneleo (τ_{QT}=7,3 s), independiente de la temperatura, el cual sólo se evidencia a muy bajas temperaturas:

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} e^{-U_{eff}/kT} + \tau_{QT}^{-1} \qquad (2.21)$$

Al contrario de lo observado para el proceso rápido, la curva para el proceso lento no presenta una clara linealidad y no permite afirmar la presencia de una barrera de activación para la relajación de la magnetización (mecanismo tipo Orbach). El análisis de la curva permite obtener dos ajustes: el primero incluye un mecanismo de tipo Orbach sumado a un proceso de tipo Raman (C_R=2,8x10^{-4} s^{-1} K^{-6} n=6, τ_0=4,1x10^{-10} s y U_{eff}=94 K), mientras que el segundo

ajuste, igualmente satisfactorio, sólo contempla un mecanismo de tipo Raman (**C_R**=1,4x10^{-6} s^{-1} K^{-9} n=9).

$$\tau^{-1} = CT^n + \tau_0^{-1} e^{-\frac{U_{eff}}{kT}}$$

o (2.22)

$$\tau^{-1} = CT^n$$

Tabla 2-9. Parámetros obtenidos de los ajustes de las curvas de Arrhenius.

Proceso Rápido	**Proceso Lento**	
	Ajuste 1	***Ajuste 2***
U_{eff}= 35 K	U_{eff}= 94 K	
τ_0= 6,1x10^{-7} s	τ_0= 4,1x10^{-10} s	C_R=1,4x10^{-6} s^{-1} K^{-9}
τ_{QT}= 7,3 s	C_R=2,8x10^{-4} s^{-1} K^{-6}	n=9
	n=6	

2.2.5. Dinámica vs Estática

Una vez caracterizada la dinámica de la magnetización a campo nulo, es importante poder contrastar los resultados obtenidos con la estructura electrónica del sistema, la cual, en este trabajo de tesis, fue obtenida a partir de las medidas estáticas de susceptibilidad y magnetización. Realizar este análisis es muy importante, porque nos permite de alguna manera validar los ajustes realizados y los valores encontrados para las barreras energéticas.

En la Figura 2-27se observa que la barrera energética encontrada para el proceso rápido, es consistente con la diferencia de energía entre el doblete fundamental +/- 15/2 y el primer doblete excitado +/- 13/2. Este proceso de relajación puede pensarse de la siguiente manera, para la relajación de la magnetización el sistema debe poblar térmicamente el primer estado y por un mecanismo de tuneleo atraviesa la barrera para dar lugar a la relajación. Esto es usual en Ln-SMM[47], ya que hay un gran desdoblamiento por campo cristalino en el

multiplete fundamental, a diferencia de los magnetos de molécula única basados en metales 3d que superan la barrera energética en pasos consecutivos. A su vez, la barrera encontrada para uno de los dos posibles ajustes del proceso lento (94 cm^{-1}), es comparable con la diferencia de energía entre el doblete fundamental y el segundo doblete excitado, que se encuentra a 101 cm^{-1}. Lo cual termina reforzando el resultado obtenido por dicho ajuste.

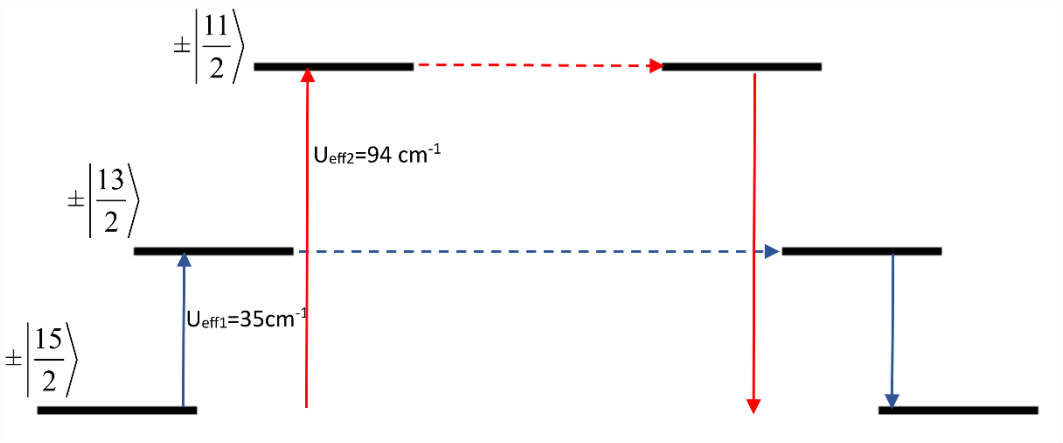


Figura 2-27.Esquema de los primeros estados de más baja energía para Co_2Dy_2(tea), indicando los posibles caminos para el mecanismo Orbach de relajación de la magnetización.

2.2.6. Susceptibilidad AC a campo estático fijo

Además de la caracterización del comportamiento dinámico a campo nulo, es interesante, analizar la respuesta fuera de fase del sistema al aplicar un campo magnético estático fijo. Muchos sistemas que no presentan relajación lenta de la magnetización a campo nulo, debido principalmente a los mecanismos de tuneleo de la magnetización activos, si lo hacen al aplicar un campo estático fijo. La pequeña perturbación provocada por este campo, disminuye la probabilidad de tuneleo, al separar energéticamente los subniveles de energía. Para el sistema Co_2Dy_2(tea) se exploró la respuesta fuera de fase entre 0 y 3000 Oe a 2 K (Figura 2-28).

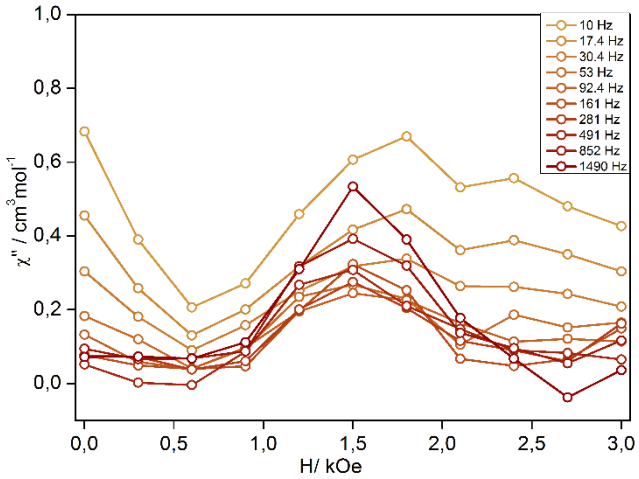


Figura 2-28. Exploración de la señal fuera de fase entre 0 y 3000 Oe a 2 K para Co_2Dy_2(tea)

La Figura 2-28 muestra que el sistema presenta señal fuera de fase (a 2 K) alrededor de 1000 y 3000 Oe, por lo tanto, se realizaron medidas completas (variando frecuencia de campo oscilante y temperatura) a dichos campos. Los resultados obtenidos a 1000 y 3000 Oe revelan nuevamente dos procesos de relajación lenta de la magnetización, similares a los encontrados a campo nulo, con la particularidad de que a 1000 Oe se observa un tercer proceso a muy baja temperatura. Este tercer proceso encontrado no pareciera desplazarse en temperatura al variar la frecuencia de campo oscilante.

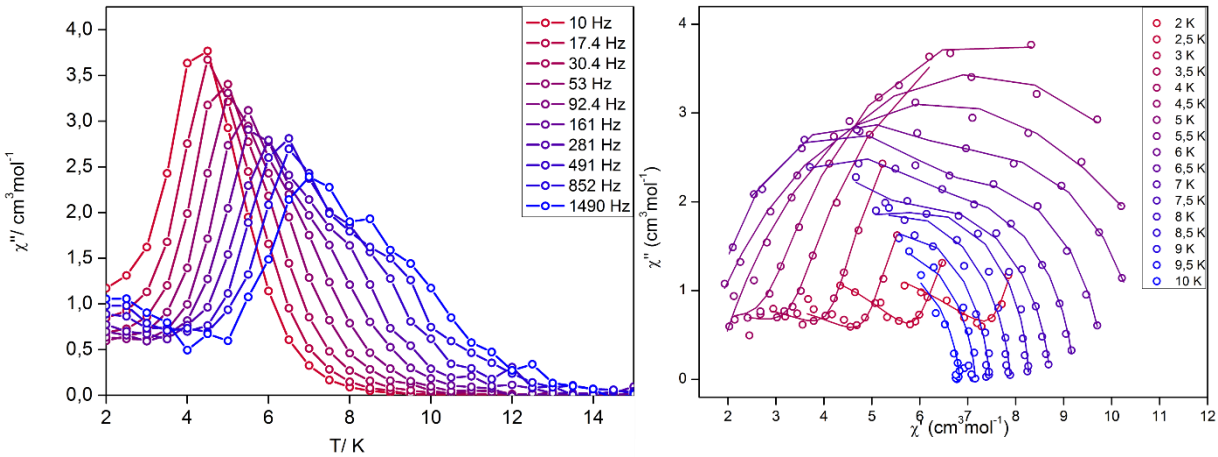


Figura 2-29. χ'' vs T (izquierda)y el diagrama de Cole-Cole(derecha) a 1000 Oe y su correspondiente ajuste para los procesos encontrados.

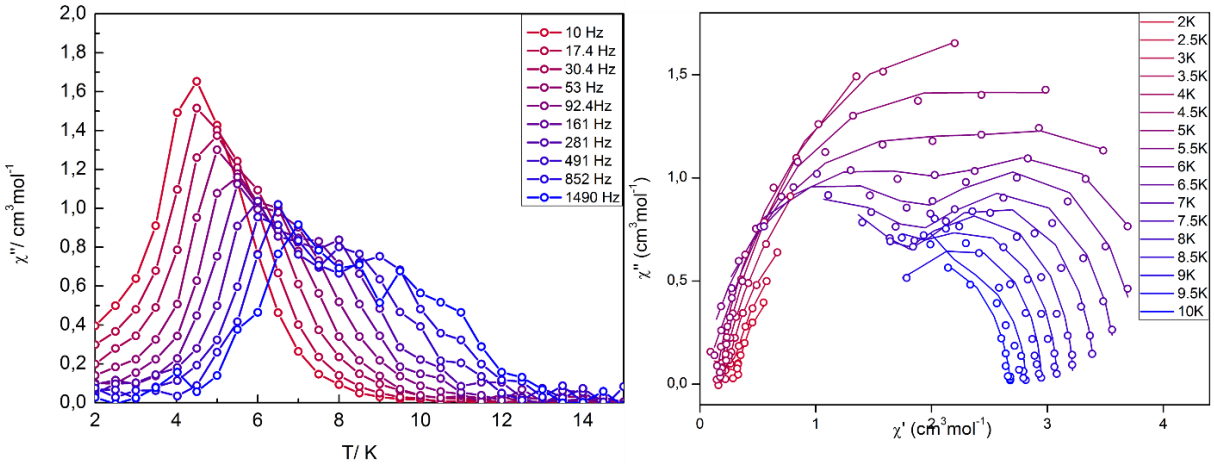


Figura 2-30. χ'' vs T (izquierda) y el diagrama de Cole-Cole(derecha) a 1000 Oe y su correspondiente ajuste para los procesos encontrados.

A partir de las medidas de susceptibilidad AC se realizaron los diagramas de Cole-Cole a los campos estáticos explorados y se utilizó el modelo de Debye para extraer los tiempos característicos de relajación a cada temperatura. Los tiempos característicos permiten nuevamente realizar los diagramas de Arrhenius:

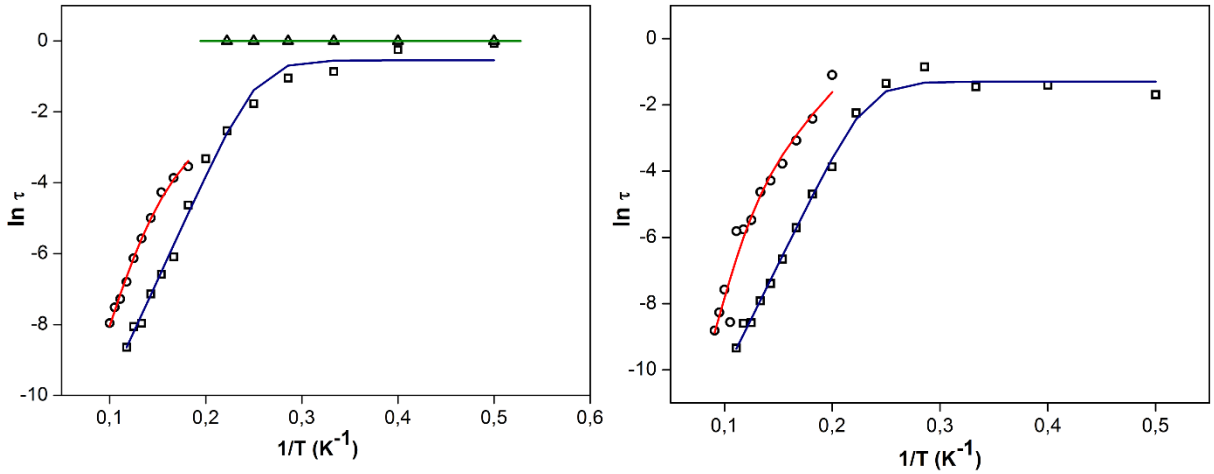


Figura 2-31. Diagramas de Arrhenius de los procesos de relajación a 1000 Oe (izquierda) y 3000 Oe (derecha). Los círculos vacíos corresponden al proceso lento, los cuadros vacíos al proceso rápido y los triángulos al proceso independiente de la temperatura.

En la Figura 2-31, nuevamente, el proceso rápido (cuadrados) se destaca por mantener la linealidad en gran parte del ámbito de temperaturas explorado, y en el caso particular de 3000 Oe, se observa claramente la zona de temperaturas donde el tiempo característico es independiente de la temperatura, evidenciando la presencia de un mecanismo de tuneleo de

la magnetización. El proceso lento (círculos) no presenta una clara linealidad y nuevamente puede ser ajustado considerando una barrera de activación (Orbach) sumada a un mecanismo del tipo Raman o sólo considerando un mecanismo Raman. Por último, a 1000 Oe se puede observar la independencia con la temperatura de un tercer proceso (triángulos), confirmando que se trata de un mecanismo de tuneleo de la magnetización, con tiempo característico τ_{QT}=2,0x10^{-4} s. La Tabla 2-10 resume los parámetros dinámicos obtenidos de los ajustes en la Figura 2-31.

Tabla 2-10. Parámetros dinámicos obtenidos a 1000 y 3000 Oe obtenidos para los procesos encontrados.

	1000 Oe		**3000 Oe**	
Proceso lento	U_{eff}= 51 K τ_0= 6,1x10^{-7} s τ_{QT}= 7,3 s		U_{eff}= 59 K τ_0= 1,7x10^{-7} s τ_{QT}= 0,58 s	
Proceso rápido	U_{eff}= 127 K t τ_0= 1,2x10^{-9} s C_R=1,7x10^{-3} s^{-1} K^{-5} n=5	**Ueff**= 89 K t τ_0= 5,4x10^{-8} s C_R=5,5x10^{-3} s^{-1} K^{-5} n=5	**Ueff**= 104 K τ_0= 2,2x10^{-8} s C_R=1,7x10^{-4} s^{-1} K^{-7} n=7	C_R=2,2x10^{-3} s^{-1} K^{-7} n=7

2.2.6.1. Dependencia del tiempo característico con el campo magnético aplicado

Análogamente al procedimiento utilizado a partir de las medidas AC realizadas a campo nulo y campo aplicado para obtener la dependencia con la temperatura de los tiempos característicos de relajación, es posible obtener la dependencia con el campo magnético aplicado, utilizando la información de la exploración en frecuencias a 2 K utilizada anteriormente (Figura 2-28).

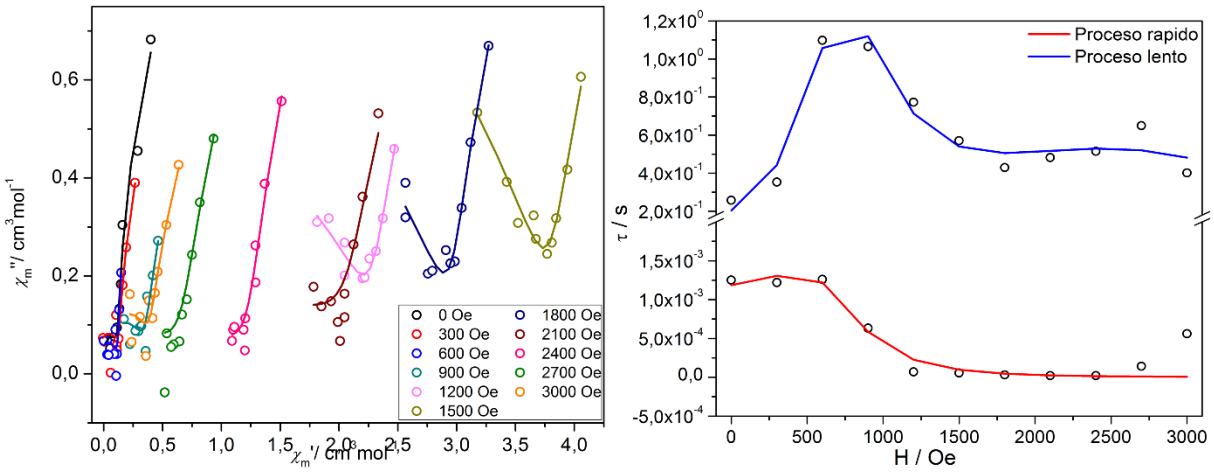


Figura 2-32. Izquierda: Diagramas de Cole-Cole para diferentes campos aplicados a 2 K. Derecha: Dependencia del tiempo característico de relajación con el campo magnético aplicado.

A partir del ajuste de los diagramas de Cole-Cole utilizando el modelo de Debye modificado, dado que hay dos procesos de relajación presentes, se obtuvo la dependencia de los tiempos característicos con el campo magnético. Esta dependencia puede ser evaluada a través de la ecuación 2.23, adecuada para iones Kramer.

$$\frac{1}{\tau} = A_1 H^4 T + \frac{B_1}{1 + B_2 H^2} \qquad (2.23)$$

Donde el primer término corresponde a un proceso de relajación directo, mientras que el segundo está relacionado con un proceso de relajación de efecto túnel, independiente de la temperatura. Para el proceso rápido, es posible llegar a un ajuste razonable con los siguientes parámetros: A_1=1,0x10^{-9} s^{-1}Oe^{-4}K^{-1}, B_1=844 s^{-1} y B_2=1,4x10^{-6} Oe^{-2}. Se observa una disminución de dos órdenes de magnitud a 1kOe, consecuencia del mecanismo directo dominante. El proceso lento presenta una curva más compleja, donde se distinguen dos caminos de relajación, utilizando nuevamente la ecuación 2.23 es posible obtener los siguientes parámetros para cada uno de ellos: a) A_1=5,2x10^{-13} s^{-1}Oe^{-4}K^{-1}, B_1=135 s^{-1} y B_2=3,5x10^{-4} Oe^{-2} y b) A_1=6,0x10^{-15} s^{-1}Oe^{-4}K^{-1}, B_1=5,1 s^{-1} y B_2=3,8x10^{-7} Oe^{-2}. Estos tres procesos de relajación son consistentes con los resultados en la dependencia con la temperatura manteniendo el campo estático fijo, donde se observaban tres procesos en los diagramas de Cole-Cole.

2.2.7. Medidas dinámicas Co_2Dy_2(mdea)

El compuesto Co_2Dy_2(mdea) no presenta señal fuera de fase en los experimentos de susceptibilidad AC, por lo tanto, se exploró la respuesta fuera de fase bajo campo aplicado.

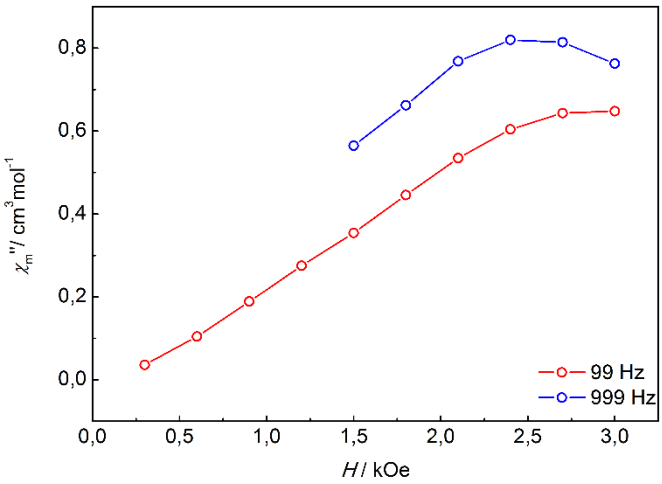


Figura 2-33. Exploración de la señal fuera de fase de χ_{AC} con el campo magnético estático aplicado a 2K.

La Figura 2-33 muestra que el compuesto Co_2Dy_2(mdea) presenta señal fuera de fase, a 2 K, al aplicar un campo magnético estático, en el rango 1,5 - 3 kOe. Se observa señal fuera de fase de χ_{AC} a partir de los 1000 Oe, por lo tanto, se realizó una exploración en temperatura y frecuencia del campo oscilante a 1,5 kOe.

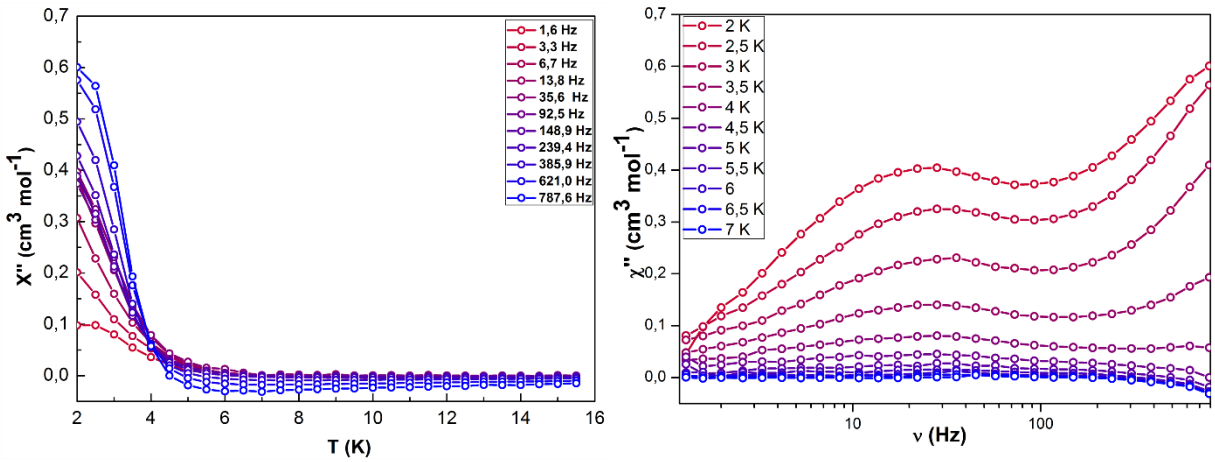


Figura 2-34. Susceptibilidad fuera de fase de χ_{AC} vs T (izquierda) y vs frecuencia (derecha) a 1,5 kOe para Co_2Dy_2(mdea).

A 1,5 kOe, en el rango de frecuencias exploradas, se observa un máximo en la señal fuera de fase por debajo de los 2K. Lamentablemente, los diagramas de Cole-Cole correspondientes no permiten extraer a través del ajuste con el modelo de Debye, tiempos característicos τ confiables.

2.2.8. Análisis de la distribución de carga alrededor del Dy(III):

Con la idea de arrojar un poco de luz acerca de la diferencia en las propiedades magnéticas observadas en los compuestos Co_2Dy_2(tea) y Co_2Dy_2(mdea), tan similares estructuralmente, se analizó la distribución de carga generada por los ligandos alrededor del ión Dy(III). Para éste análisis se realizaron cálculos con el programa Gaussian09 Rev.A02[92],en todos los casos las coordenadas de los átomos fueron extraídas de la determinación estructural por difracción de rayos X respectiva, reemplazando el ión Dy(III) por el ión diamagnético Y(III), de manera de trabajar con un sistema de capa cerrada. Los detalles del cálculo realizado se encuentran en el capítulo 5 (**Materiales y métodos).**

Además de los sistemas sintetizados, se incorporan al análisis dos sistemas sintetizados por el grupo de Murray, cuya similitud estructural es muy elevada (sección 2.2.2.3), ambos compuestos exhiben procesos de relajación lenta de la magnetización a campo magnético nulo. A continuación, se presentan las cargas de Mulliken para los átomos de oxígeno que rodean al ión lantánido en los cuatro compuestos:

Tabla 2-11. Cargas de Mulliken para los átomos de oxígeno en el entorno de coordinación del ión Dy(III) en las estructuras analizadas.

Átomo	**Carga de Mulliken**			
	Co_2Dy_2(tea)	**Co_2Dy_2(mdea)**	**M1**	**M2**
O15	-0,587287	-0,449983	-0,750112	-0,684873
O15	-0,58736	-0,449983	-0,750106	-0,684875
O24	-0,519934	-0,497261	-0,538725	-0,531506
O14	-0,516879	-0,511811	-0,530776	-0,52517

O23	-0,411161	-0,425021	-0,404567	-0,343581
O21	-0,396377	-0,382932	-0,398725	-0,33348
O13	-0,408475	-0,419977	-0,308635	-0,28419
O12	-0,392173	-0,397599	-0,294879	-0,266445

Es importante mencionar que para la confección de la Tabla 2-11, previamente se realizó la superposición de las estructuras de los 4 compuestos, con lo cual cada fila corresponde al mismo átomo en el entorno de ligandos de cada uno de ellos. Se seleccionó la numeración del entorno de Co_2Dy_2(tea) como referencia.

La primera característica interesante en los compuestos Co_2Dy_2(tea), M1 y M2, se observa en los dos valores de mayor densidad electrónica (expresado como cargas de Mulliken) que se encuentran sobre los oxígenos pertenecientes al puente μ_3(O15) de las mismas, mientras que en el caso de Co_2Dy_2(mdea) se encuentra sobre oxígenos de dos trietanolaminas (O14 y O24) (Figura 2-35). Por otro lado, también se observa que, para paraCo_2Dy_2(mdea), la dispersión de las cargas de Mulliken sobre los 8 oxígenos es muy pequeña, con un desvío estándar de 0,04, mientras que la misma es mucho mayor en los otros compuestos (0,08 – 0,17), lo cual estaría evidenciando que no existe una elevada anisotropía de en la distribución de carga alrededor del ión Dy en Co_2Dy_2(mdea), lo cual podría ser la razón de la débil anisotropía magnética observada en las medidas de susceptibilidad magnética y magnetización, y en la ausencia de relajación lenta de la magnetización.

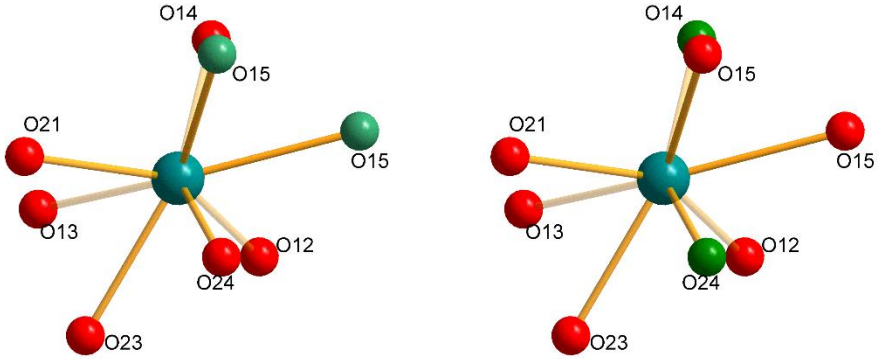


Figura 2-35. Izquierda: Entorno de coordinación de Co_2Dy_2(tea), en verde se señalan los átomos de oxígeno con mayor valor de carga de Mulliken. Derecha: Entorno de coordinación de Co_2Dy_2(mdea), en verde se señalan los átomos de oxígeno con mayor valor de carga de Mulliken. Ambas moléculas se proyectaron en el pseudo-eje C_3del prisma trigonal biaumentado.

2.2.9. Conclusiones parciales

A lo largo de este capítulo se analizaron las propiedades magnéticas de dos compuestos que contenían como centros magnéticos al Dy(III). A partir del ajuste simultáneo de las medidas de magnetización y susceptibilidad magnética en dos condiciones diferentes (muestra móvil y muestra restringida), fue posible calcular los parámetros de campo cristalino para Co_2Dy_2(tea) haciendo uso de la orientación de las cristalitas con el campo magnético. Los parámetros obtenidos son consistentes con las observaciones preliminares que evidenciaban una alta anisotropía magnética en este compuesto. Sin embargo, un compuesto muy similar estructuralmente (Co_2Dy_2(mdea)) presenta perfiles similares de magnetización y susceptibilidad magnética, no mostrando una clara alineación de las cristalitas por aplicación de campo magnético, que al intentar ajustar no permiten obtener un unívoco conjunto de parámetros de campo cristalino. Las medidas magnéticas dinámicas revelaron que el compuesto Co_2Dy_2(tea) presenta relajación lenta de la magnetización a campo magnético nulo, evidenciando 2 procesos de relajación. Las barreras energéticas encontradas pudieron ser correlacionadas con los niveles de más baja energía en el multiplete fundamental, obtenidos a partir de los ajustes de las medidas magnéticas estáticas. Por otro lado, el compuesto Co_2Dy_2(mdea) no exhibe relajación lenta de la magnetización a campo magnético

nulo, y no es posible extraer información de la dinámica de relajación de la magnetización bajo campos magnéticos aplicados, lo que sugiere fuertes contribuciones no axiales de campo cristalino y por lo tanto una elevada mezcla entre los dobletes de más baja energía.

Es muy interesante encontrar diferencias tan significativas en las propiedades magnéticas de ambos compuestos, debido a su alta similitud estructural. El análisis de las cargas de Mulliken reveló una diferencia importante en la distribución de cargas en cada uno de los compuestos, la cual podría ser la responsable de las diferencias en sus propiedades magnéticas Este resultado es sumamente importante porque muestra que mínimas diferencias en el entorno de coordinación, pueden derivaren la activación o supresión de los mecanismos de relajación por efecto túnel, lo cual presenta un gran desafío a la hora de diseñar nuevos sistemas e intentar predecir sus propiedades de SMM.

CAPÍTULO 3:-Co_4Dy_2(tea)

3.1. Introducción

A lo largo del capítulo 2 se presentó el análisis de las propiedades magnéticas estáticas y dinámicas de 2 sistemas que poseían una elevada similitud estructural. El análisis de estas propiedades fue realizado con la descripción de los estados de más baja energía en el multiplete fundamental, a partir de los ajustes simultáneos de las curvas de magnetización y susceptibilidad magnética. En la búsqueda de nuevos sistemas dinucleares para estudiar, en este capítulo se presenta el compuesto Co_4Dy_2(tea), el cual guarda relación estructural con Co_2Dy_2(tea) y fue obtenido a partir de modificaciones en la periferia del entorno de coordinación de este último.

3.2. Estrategia Sintética

La síntesis del compuesto de interés tiene como punto de partida, nuevamente, el precursor $Co_2(OH_2)$ $(Piv)_4(HPiv)_4$ (HPiv=ácido piválico o ácido trimetilacético). El precursor de Cobalto se disuelve en el solvente de reacción (metanol), junto con $Dy(NO_3)_3.xH_2O$.A dicha solución se le añade el ligando auxiliar (trietanolamina) y se añade también trietilamina como base. La reacción procede en presencia de aire, con lo cual es posible la oxidación del Co(II) a Co(III), generando un producto más inerte al intercambio de ligandos.

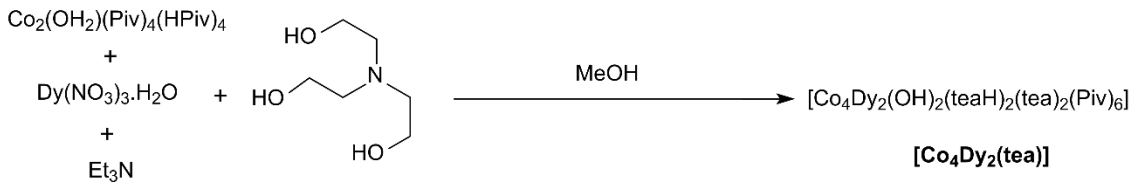


Figura 3-1. Esquema sintético.

Como producto final de la reacción se obtienen monocristales azules en forma de placas, cuya fórmula molecular es $[Co_4Dy_2(OH)_2(teaH)_2(tea)_2(Piv)_6]$(**$Co_4Dy_2$(tea)**). El análisis elemental químico de Co_4Dy_2(tea) muestra una completa concordancia con la fórmula molecular obtenida a partir de la resolución de la estructura por difracción de rayos X de monocristal.

El detalle experimental de la síntesis se presenta en el capítulo 5 (**Materiales y métodos**).

3.3. Caracterización estructural de Co_4Dy_2(tea)

El compuesto Co_4Dy_2(tea) cristaliza en el grupo espacial monoclínico *C2c*, la unidad asimétrica está compuesta por media molécula de Co_4Dy_2(tea) al igual que en la estructura de Co_2Dy_2(tea), pero en este caso, debido a la presencia de un eje de rotación C_2 que corre por el centro de la molécula. Completan la unidad asimétrica dos moléculas de metanol y una molécula de ácido piválico como solventes de cristalización. El eje C_2, además, impone la equivalencia de los entornos de coordinación de ambos iones Dy(III) y de los pares de iones Co(III).

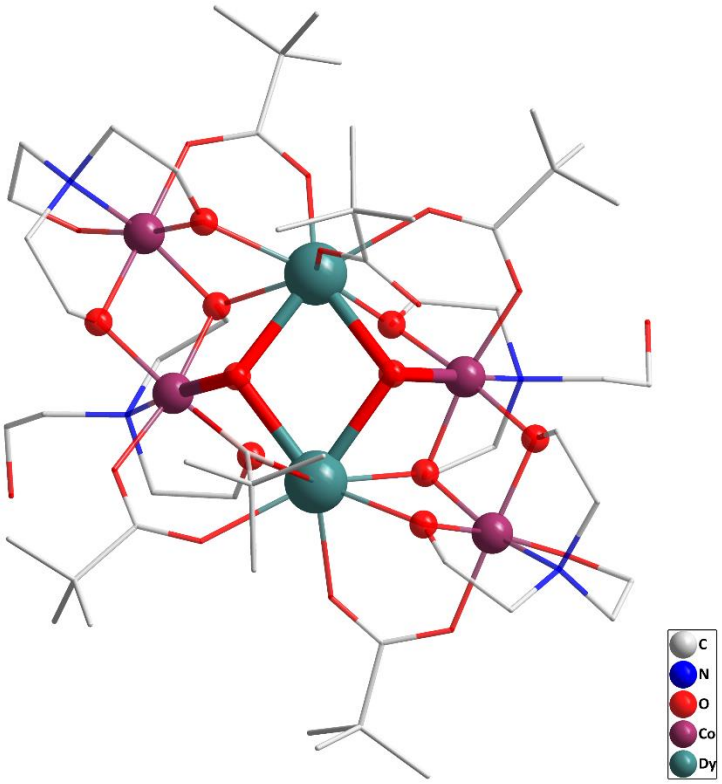


Figura 3-2. Representación molecular de la estructura cristalina de Co_4Dy_2(tea) (esferas y tubos). Los átomos de hidrógeno fueron omitidos con el fin de optimizar la visualización. El trazo más grueso indica las uniones principales que configuran la estructura tipo ¨mariposa¨.

Tabla 3-1. Parámetros estructurales principales de la celda unidad de Co_4Dy_2(tea)

Fórmula Empírica	C_{61} H_{124} Co_4 Dy_2 N_4 O_{30}
Peso Molecular (g/mol)	1954,61
T (K)	293 (2)
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	*C2/C*
a (Å)	29,510(4)
b (Å)	12,510(6)
c (Å)	26,657(6)
α (°)	90
β (°)	110,54(2)

γ (°)	90
V (Å^3)	9215,35
Z	4
D_{calc} (mg/m^3)	1,528
Coeficiente de absorción (mm^{-1})	2,383
F(000)	4360
λ(Å)	0,71069
Rango de θ para la recolección de	3.56-29.05
Rangos de Índices	-30 ≤ h ≤ 37
	-15 ≤ k ≤ 15
	-33 ≤ l ≤ 33
Reflexiones recolectadas/únicas	19666/9839
Rint	0,0850
Reflexiones observadas [I>2σ(I)]	6601
Completitud (%)	97,8
Máxima / mínima transmisión	1.0000 / 0,589
Datos/restricciones/parámetros	9839/9/518
Bondad del ajuste(GOF) en F^2	1,060
Índice R final [I>2σ(I)]/ todos los	0,0619/0.0981
Índice *w*R [I>2σ(I)] / todos los datos	0,1307/0,1652
Máximo pico y pozo (e A^{-3})	-1,435 and 1,744
Factor de peso, *w*	1/[?^{2}(F_o^2) + (0,0472P)^2 + 28,1253 P] Donde P=(Fo^2+2F_c^2)/3

Tabla 3-2. Principales distancias y ángulos de enlace para Co_4Dy_2(tea).

Enlace	Distancia (Å)		Angulo (°)
Dy1-O11	2,320(5)	Co2-O14-Dy1	103,3(2)
Dy1-O12	2,357(6)	Co2c-O16-Dy1	107,0(2)

Dy1-O14	2,352(5)	Co2-O16[a]-Dy1	101,5(2)
Dy1-O15	2,270(6)	Co2[a]-O34-Dy1	100,4(2)
Dy1-O16	2,397(5)	Co2-O34_a-Co3_a	97,1(2)
Dy1-O16_a	2,376(5)	Co2-O35-Co3_a	100,5(2)
Dy1-O23	2,336(5)	Co3-O15-Dy1	106,3(2)
Dy1-O34	2,571(5)	Co3-O34-Dy1	94,1(2)
Co2-N14	2,000(6)	Dy1-O16-Dy1_a	104,6(2)
Co2-O14	1,891(5)	Co2-Ln1-Co2_a	103,12(1)
Co2-O22	1,917(5)		
Co2-O34_a	1,932(5)		
Co2-O35	1,918(5)		
Co2-O16_a	1,921(6)		
Co3-N15	1,913(7)		
Co3-O13	1,935(5)		
Co3-O15	1,907(6)		
Co3-O35_a	1,890(5)		
Co3-O25	1,911(6)		
Co3-O34	1,971(5)		
Dy1-Dy1_a	3,776(1)		
Co2-Co3_a	2,927(1)		
Dy1-Co2	3,340(1)		
Dy1-Co2_a	3,482(1)		
Dy1-Co3	3,349(1)		

En este caso, el *core* metálico conformado por los iones Co_1(III), Co_{1a}(III) y ambos iones Dy(III) presenta nuevamente un arreglo de tipo ¨mariposa¨, donde los disprosios forman parte del cuerpo y dos cobaltos ocupan las posiciones de las ¨alas¨. A diferencia de lo observado en Co_2Dy_2(tea), ambas alas se encuentran del mismo lado con respecto al plano que forma el ¨cuerpo¨ de la mariposa. Los dos Co adicionales (Co_2 y Co_{2a}) aparecen conectados a Co_1 y Co_{1a}, respectivamente, a través de un puente μ_3-alcóxido a ambos lados de la estructura ¨mariposa¨.

El ión Dy(III) se encuentra octacoordinado, con distancias de enlace Dy-O en el rango 2,270(6) – 2,571(5) Å. Cada ión Dy(III) se encuentra coordinado por dos ligandos μ_3-hidróxido, dos grupos μ_2-alcóxido de ambos ligandos trietanolamina, dos átomos μ_2-O de pivalatos adyacentes, un átomo de oxigeno de un μ_1-pivalato y un μ_3-alcóxido de un ligando trietanolamina doblemente desprotonado.

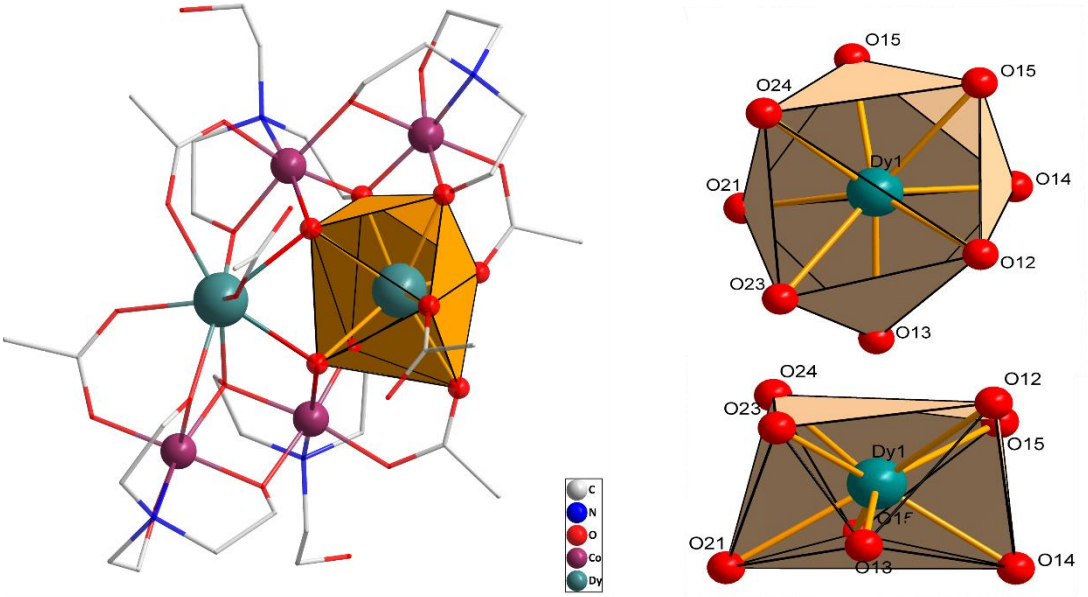


Figura 3-3. Poliedro generado por los ligandos alrededor de los iones Dy(III) en Co_4Dy_2(tea).

La geometría de coordinación alrededor del Dy(III) se analizó nuevamente con el programa SHAPE, revelando que una geometría de antiprisma cuadrado (D_4d) es la que mejor ajusta al entorno de Dy(III), con un valor mínimo de CShM de 0,793. Por otro lado, los dos iones Co(III) independientes forman una unidad dimérica unida por puentes μ_2-alcóxido. Ambos iones Co(III) se encuentran en un entorno octaédrico, con distancias de enlace Co-O en el rango 1,888(5)-1,972(5) Å y distancias Co-N entre 1,915(7)-2,001(6) Å. Las distancias Co-O halladas son características de un estado de oxidación 3+, el cual es confirmado al tener en cuenta las cargas netas de los ligandos y de los iones Dy (III) respecto de la carga total nula de la molécula. En la estructura de esta molécula se observan interacciones de hidrógeno intramoleculares entre el ligando μ_2-hidróxido y los átomos de oxigeno no coordinados de los ligandos μ_1-pivalato. A su vez, el ácido piválico libre se encuentra a una distancia de contacto corta del

compuesto Co_4Dy_2(tea), debido a las interacciones de hidrógeno con el ligando pivalato completamente desprotonado del mismo.

Tabla 3-3. Valores de CShM obtenidos para las posibles geometrías idealizadas de 8 vértices

	Grupo puntual	CShM
Bipirámide trigonal elongada	D3h	22,136
Biesfenoide romo	D2d	4,490
Prisma trigonal biaumentado	C2v	1,590
Antiprisma cuadrado	D4d	0,793
Cubo	Oh	9,807

El empaquetamiento del cristal no muestra interacciones intermoleculares directas, sin embargo, el solvente metanol promueve interacciones a distancia, mediante múltiples interacciones de hidrógeno, entre un grupo alcohol no coordinado de la trietanolamina y un átomo de oxígeno no coordinado del pivalato de la molécula vecina. Esta interacción se localiza en la dirección del eje *b* de la celda monoclínica. La distancia Dy…Dy intermolecular más corta es de 12,187(2) Å, la cual es el triple de la distancia intramolecular Dy...Dy (3,7764(9) Å).

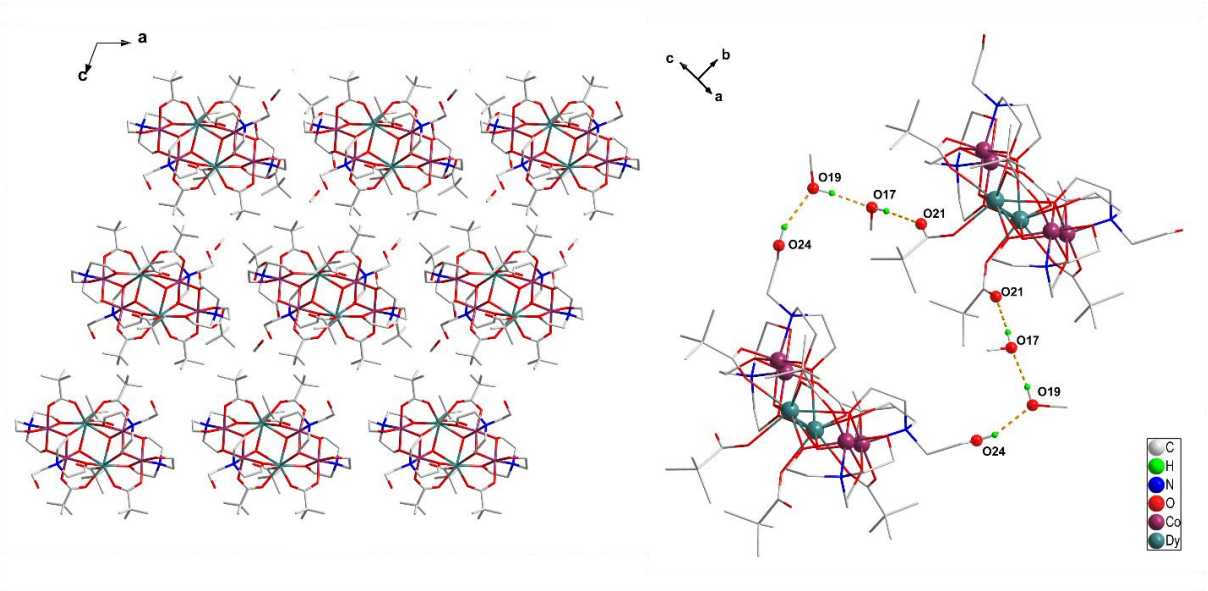


Figura 3-4. Izquierda: Empaquetamiento cristalino de Co_4Dy_2(tea). Derecha: Interacciones de hidrógeno a lo largo del eje *b* de la celda entre dos moléculas vecinas, mediada por el solvente de cristalización.

3.4. Caracterización Magnética

3.4.1. Susceptibilidad y Magnetización DC

En esta sección se presentan las medidas de susceptibilidad magnética y magnetización para Co_4Dy_2(tea). Las mismas se llevaron a cabo, nuevamente, sobre una colección de monocristales obtenidos de los compuestos bajo dos condiciones de preparación de muestra diferentes:

1) Restringiendo el movimiento de las cristalitas: Esto se realiza, o bien, embebiendo el sólido en una resina de alta viscosidad (eicosano) o moliendo la muestra y prensándola para formar un pellet compacto. A la muestra resultante de cualquiera de estos tratamientos la llamaremos ¨*muestra restringida*¨.

2) Sin restringir el libre movimiento de las cristalitas: Aquí se utiliza la muestra tal cual fue obtenida. A esta muestra la llamaremos ¨ *muestra móvil*¨.

Las figuras 3-5 y 3-6 presentan las medidas de susceptibilidad y magnetización para el compuesto Co_4Dy_2(tea), tanto para la muestra móvil como para la muestra restringida, con el correspondiente ajuste simultáneo de los datos experimentales.

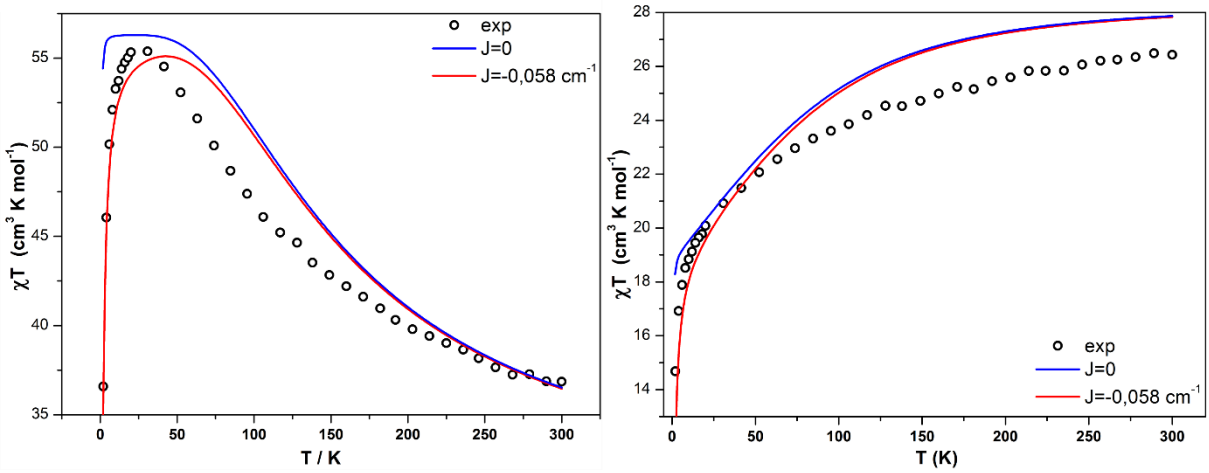


Figura 3-5. χT vs T para la muestra restringida (izquierda) y móvil (derecha). Los círculos son los valores experimentales, la curva azul corresponde al ajuste sin considerar interaccion de intercambio entre los centros, la curva roja representa el ajuste incluyendo una interaccion de intercambio isotrópico de -0.058 cm^{-1}

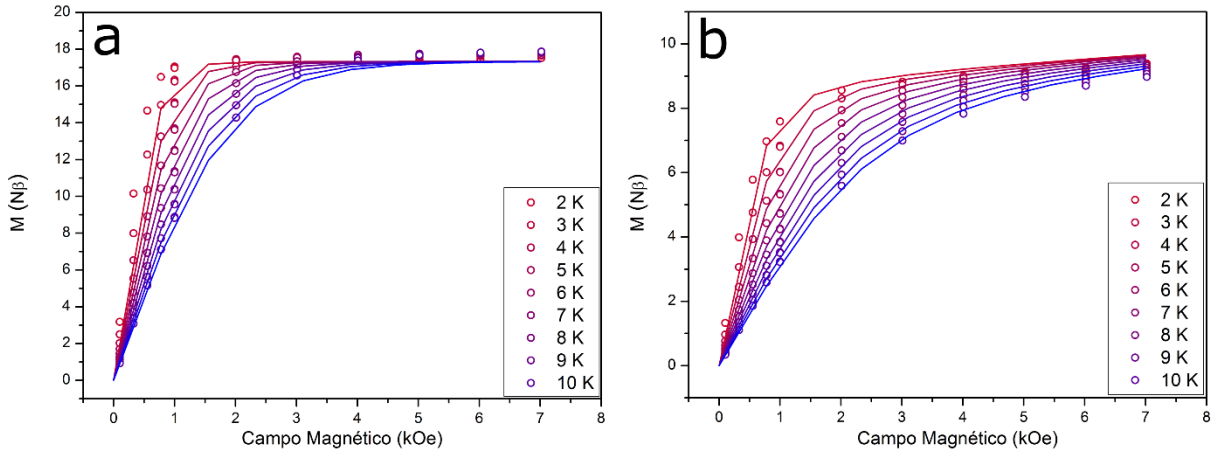


Figura 3-6. Curvas de magnetización vs campo magnético aplicado para la muestra móvil (izquierda) y restringida (derecha). Rango de temperaturas: 2 – 10 K.

En la Figura 3-5 se observa, nuevamente, un perfil de χT diferente para la muestra móvil y restringida. Los valores de χT para la muestra móvil son superiores a los de la muestra restringida en todo el ámbito de temperaturas, lo cual supone, como en el caso de Co_2Dy_2(tea), una orientación de las cristalitas al aplicar el campo magnético. La curva de χT para la muestra restringida presenta un valor de χT a temperatura ambiente de 26,5 cm^3 mol^{-1} K, muy cercano al valor esperado para dos centros de Dy(III) no interactuantes bajo simetría esférica (28,3 cm^3 mol^{-1} K). Al descender la temperatura χT disminuye gradualmente hasta 30 K, donde se observa una abrupta caída hasta alcanzar un valor de 14,7 cm^3 K mol^{-1} a 2 K. La disminución gradual es atribuible al despoblamiento de los subniveles m_J en el multiplete fundamental, mientras que la caída abrupta debajo de los 30 K es atribuible a la presencia de una débil interacción de intercambio antiferromagnética y/o una interacción dipolar entre los centros de Dy (III). Para la muestra móvil se observa que χT se incrementa al disminuir la temperatura hasta 26 K y luego sufre una disminución abrupta. Este incremento sugiere que el campo cristalino estabiliza los subniveles con mayores valores de m_J y que nuevamente hay una interacción de intercambio antiferromagnética y/o dipolar entre los centros magnéticos, solo apreciable a muy baja temperatura.

La Figura 3-6 presenta las isotermas de magnetización en el rango 2-10 K para las muestras restringida y móvil. La curva correspondiente a la muestra restringida presenta un valor cercano a 9,4 Nβ a 10kOe. La magnetización de saturación esperada para dos iones Dy(III) aislados es 20 Nβ ($2g_JJ$), superior al valor experimental observado, lo cual evidencia un gran

desdoblamiento por campo cristalino de las diferentes componentes m_J en el multiplete fundamental y una alta anisotropía magnética. Por otro lado, la muestra móvil satura en un valor de 17,8 Nβ, a campos magnéticos aplicados mucho menores que la muestra restringida. Este comportamiento constituye una evidencia extra de la orientación de las cristalitas con el campo magnético y ratifica que la muestra presenta una alta anisotropía magnética. El valor esperado para la magnetización de saturación es igual a $g_J m_J$ para un doblete fundamental m_J aislado. En este caso dos situaciones son compatibles con la observación experimental: un doblete fundamental m_J=+/- 13/2, que para una muestra orientada completamente alineada presentaría un valor de magnetización de saturación de 17,3 Nβ (para dos iones Dy(III)) o bien, un doblete fundamental m_J=+/- 15/2 con una posible contribución de estados m_J excitados, debido a la presencia de componentes no axiales del campo cristalino.

El ajuste simultáneo de las curvas de susceptibilidad y magnetización, para las muestras restringida y móvil, se lleva a cabo nuevamente considerando como punto de partida una geometría de coordinación SAP (Ver sección estructural) y el Hamiltoniano de la ecuación 2.3. Se comienza nuevamente el ajuste agregando uno a uno los parámetros de campo cristalino. Este procedimiento arroja como resultado un set mínimo de 4 parámetros de Steven (B_2^0, B_4^0, B_6^0 y B_4^4). La inclusión del parámetro B_4^4 en el ajuste revela contribuciones no axiales del campo cristalino. Sin embargo, la incorporación de este parámetro es en cierta medida arbitraria, ya que otras contribuciones no axiales podrían ser utilizadas de igual manera. Es importante destacar nuevamente que, no se incluyen más términos en el ajuste debido a la sobreparametrización del problema. Al igual que en el caso de Co_2Dy_2(tea), es necesario incluir una pequeña interacción de intercambio isotrópico antiferromagnética (J=-0,058 cm^{-1}) para poder describir correctamente el comportamiento a muy bajas temperaturas.

Tabla 3-4. Parámetros obtenidos del ajuste simultáneo de las medidas de susceptibilidad y magnetización para Co_4Dy_2(tea) utilizando el Hamitoniano de la ecuación2.3.

$\boldsymbol{B_2^0}$	-1,0 cm^{-1}
$\boldsymbol{B_4^0}$	5x10^{-4} cm^{-1}
$\boldsymbol{B_6^0}$	1x10^{-4} cm^{-1}
$\boldsymbol{B_4^4}$	1x10^{-2} cm^{-1}

J	-0,058 cm^{-1}

Con estos parámetros de campo cristalino obtenidos, el estado fundamental queda descripto esencialmente como un doblete +/- 13/2 (99%) con un valor de *g* efectivo de 17,3, lo cual es consistente con la magnetización de saturación observada experimentalmente. El primer doblete excitado corresponde a un m_J=+/-11/2 (99%) a 139 cm^{-1} del doblete fundamental seguido por un doblete m_J= +/- 1/2 a 189 cm^{-1} (Figura 3-7).

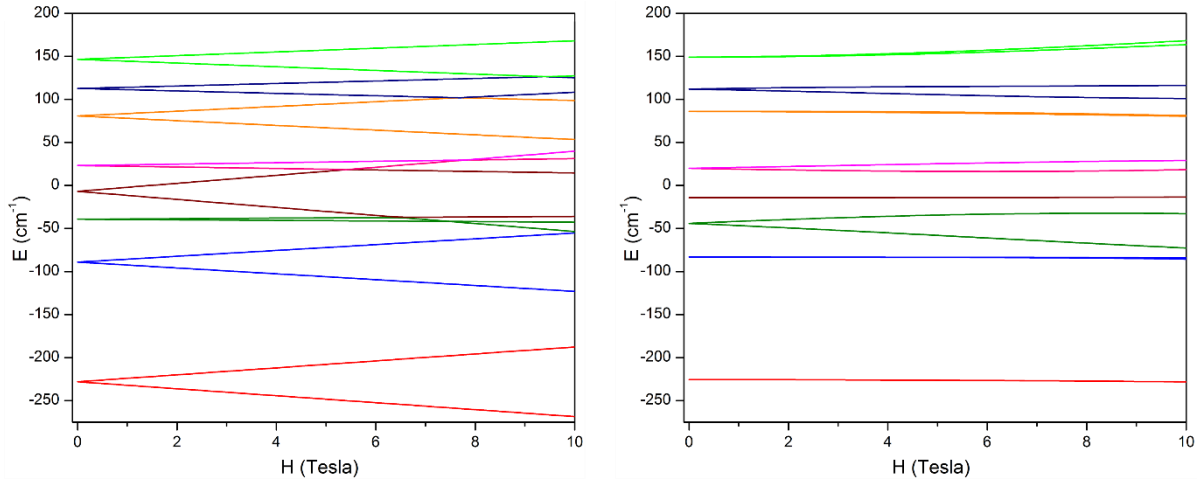


Figura 3-7. Diagrama de energía para el multiplete fundamental J=15/2 de Co_4Dy_2(tea). Con el campo magnético en la dirección del eje principal (izquierda) y perpendicular al mismo (derecha).

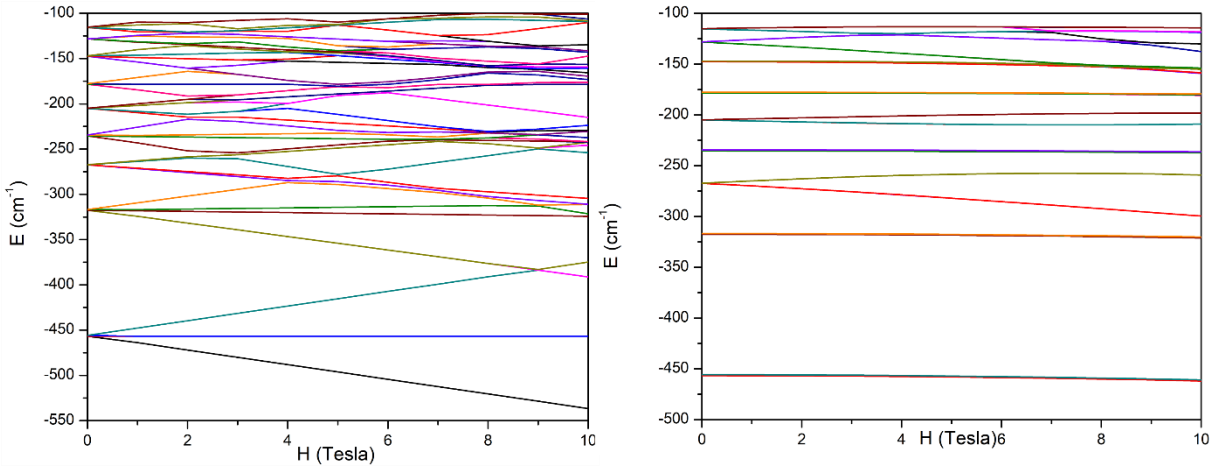


Figura 3-8. Diagrama de energía para el multiplete fundamental J=15/2 de Co_4Dy_2(tea), considerando una constante de intercambio J=-0,058. Con el campo magnético en la dirección del eje principal (izquierda) y perpendicular al mismo (derecha).

3.4.1.1. Orientación del eje principal de cuantización

Al igual que en el caso de Co_2Dy_2(tea), se intenta obtener nuevamente información acerca de la orientación del eje principal de cuantización a través de métodos teóricos electrostáticos. En el caso de Co_4Dy_2(tea) no es posible utilizar el modelo implementado en MAGELLAN, ya que el estado fundamental no corresponde al doblete +/- 15/2, el cual es un requerimiento del modelo implementado en dicho programa. Alternativamente, es utilizado el segundo modelo electrostático descripto para Co_2Dy_2(tea), teniendo en cuenta los parámetros de campo cristalino obtenidos del ajuste simultáneo de magnetización y susceptibilidad. En este caso, al disponer de un conjunto más grande de parámetros de campo cristalino experimentales, la cantidad de posibles orientaciones obtenidas para el eje de cuantización que reproducen todos los B_k^q es más reducida (Figura 3-9). A partir de las direcciones halladas se pueden proponer dos diferentes arreglos de prisma trigonal biaumentado, en uno de ellos el eje principal de cuantización corre casi paralelo a la unión Dy-O más corta y en el otro corre paralelo a la unión Dy-O más larga. Ambas direcciones son paralelas al pseudo eje C_3 del prisma trigonal. Observando en detalle la Tabla 3-3, vemos que el análisis del programa SHAPE revela que BTPR es la siguiente estructura con menor CShM, con un valor de 1,590.

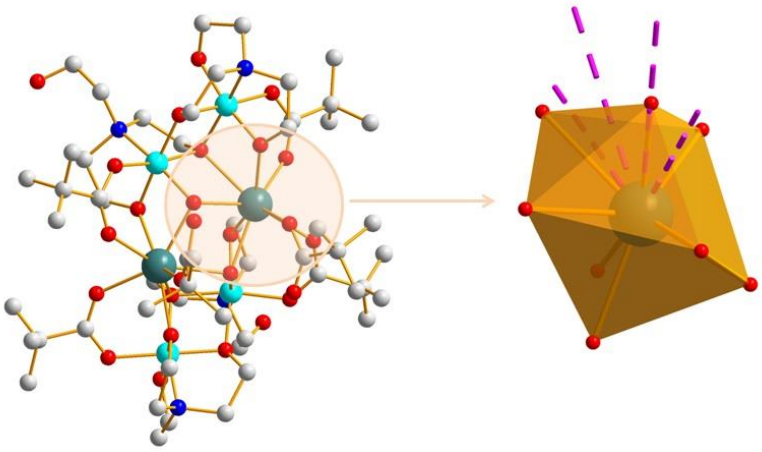


Figura 3-9.Orientaciones posibles para el eje principal de cuantización en Co_2Dy_4(tea).

3.4.2. Medidas dinámicas Co_4Dy_2(tea)

Las figuras 3-10 y 3-11 presentan las medidas de susceptibilidad AC a campo magnético externo nulo para el compuesto Co_4Dy_2(tea).

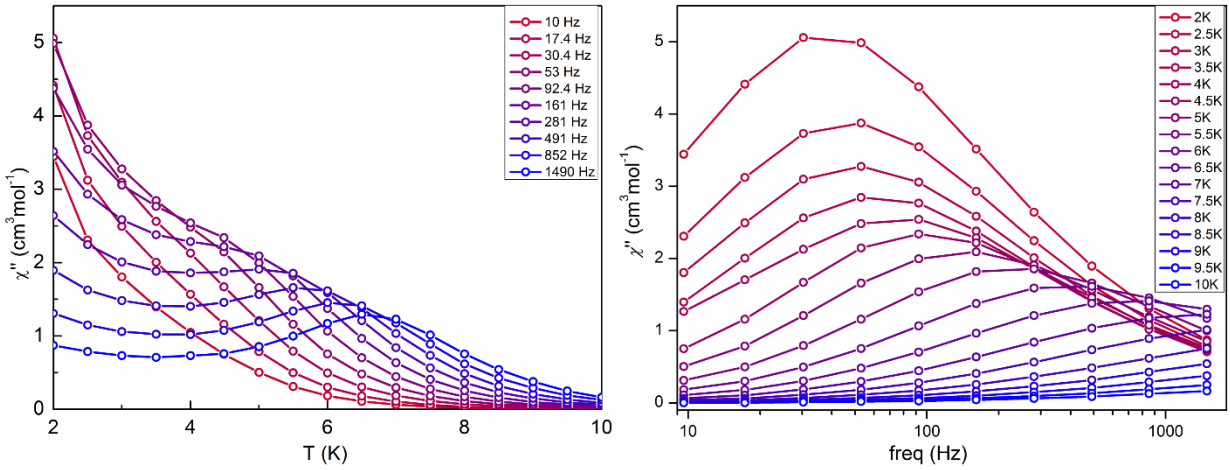


Figura 3-10.Susceptibilidad fuera de fase vs T (izquierda) y vs frecuencia (derecha) a campo magnético externo nulo para Co_2Dy_4(tea).

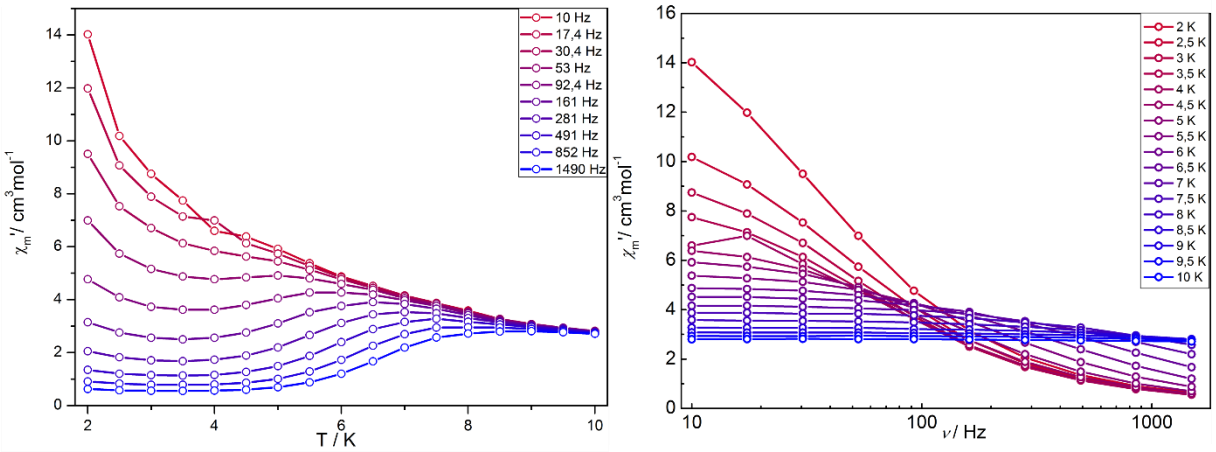


Figura 3-11. Susceptibilidad en fase vs T (izquierda) y vs frecuencia (derecha) a campo magnético externo nulo para Co_2Dy_4(tea).

En el caso de Co_4Dy_2(tea) la respuesta fuera de fase, tanto en función de la temperatura como de la frecuencia, revela la presencia de un solo máximo, evidenciando un único proceso de relajación lenta de la magnetización. Además, este máximo en la respuesta fuera de fase se desplaza en temperatura al variar la frecuencia del campo oscilante, lo que indica que el mecanismo involucrado está activado térmicamente. A partir de las medidas de χ' y χ'' a las diferentes temperaturas y frecuencias de campo oscilante se construye el correspondiente diagrama de Cole-Cole (Figura 3-12, izquierda).

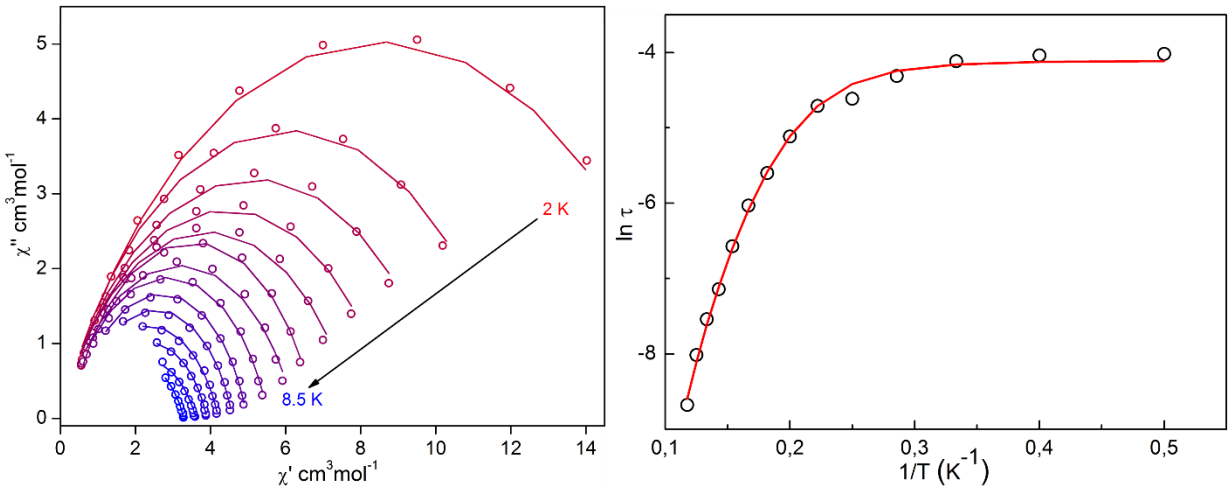


Figura 3-12. Izquierda: Diagramas de Cole-Cole con el correspondiente ajuste para el proceso encontrado para Co_4Dy_2(tea). Derecha: Diagrama de Arrhenius a partir de los τ obtenidos.

En el diagrama de Cole-Cole observamos el semicírculo esperado para un único proceso de relajación lenta de la magnetización. El ajuste se realizó utilizando el modelo de Debye, donde el parámetro α estuvo comprendido en el rango 0,19-0,32.

Los valores experimentales de los tiempos característicos en función de la temperatura se ajustaron para determinar qué tipo de mecanismo de relajación presenta el proceso (Figura 3-12,derecha). En este caso se pueden realizar dos ajustes igualmente satisfactorios, en ambos se considera un mecanismo mixto del tipo Orbach y Raman, con una pequeña contribución de tuneleo de la magnetización (Ecuación 3.1). En el primer caso, la barrera de activación es de 78 K (54cm^{-1}), τ_0=2,9x10^{-8} s, C_{ram}=3,6x10^{-2} s K^{-5} con un n=5 y τ_{QT}=1,8x10^{-2}s, mientras que en el segundo la barrera de activación es de 115 K (80 cm^{-1}), t_0=1,2x10^{-9}s, C_{ram}=1,3x10^{-3} s K^{-7} con un n=7 y τ_{QT} =1,6x10^{-2}s.

$$\tau^{-1} = CT^n + \tau_0^{-1} e^{-\frac{U_{eff}}{kT}} + \tau_{QT}^{-1} \qquad (3.1)$$

Una vez llegado a este punto, nuevamente es importante comparar el comportamiento dinámico observado con el patrón de desdoblamiento energético del multiplete J=15/2, obtenido a partir del ajuste de las medidas de susceptibilidad y magnetización DC. El patrón de desdoblamiento del multiplete fundamental J=15/2 indica que el primer estado excitado

(doblete +/- 11/2) se encuentra a 150 K (139 cm^{-1}) del doblete +/- 13/2 fundamental, el cual es levemente superior al valor encontrado para la barrera energética (78 - 115 K).

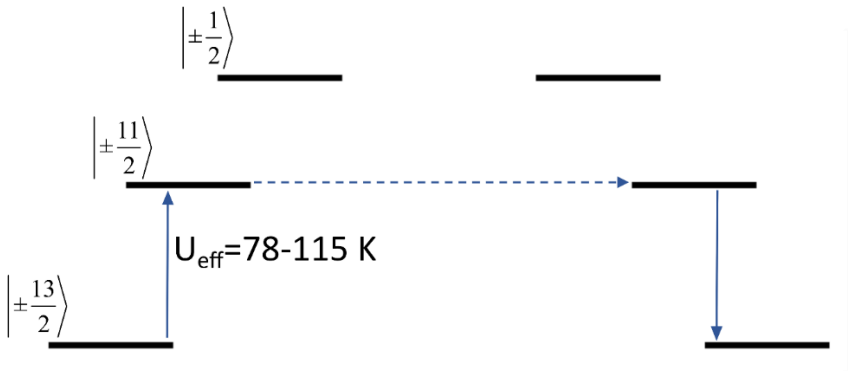


Figura 3-13. Esquema de los estados de más baja energía para Co_2Dy_4(tea), indicando el camino posible para el mecanismo Orbach de relajación de la magnetización.

3.4.3. Susceptibilidad AC a campo estático fijo

Una vez finalizado el análisis de las propiedades dinámicas a campo magnético nulo se realizó una exploración de la respuesta fuera de fase a 2 K bajo campo magnético externo en el rango de 0 a 3000 Oe (Figura 3-14). En la misma se pueden observar dos máximos a 500 y 2500 Oe, que al incrementar la frecuencia del campo oscilante se desplazan hacia 1200 y 1600 Oe, respectivamente, disminuyendo la magnitud de la señal. En base a esta información, se midió la dependencia de la respuesta fuera de fase con la temperatura y frecuencia a 500, 1500 y 2200 Oe.

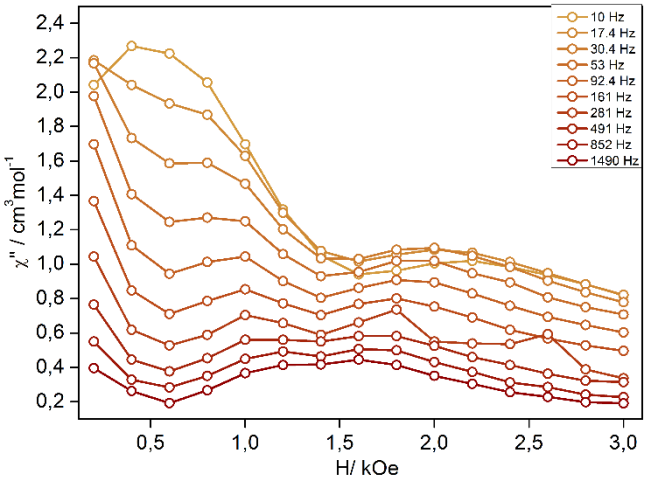


Figura 3-14. Exploración de la señal fuera de fase bajo campo magnético externo entre 0 y 3000 Oe a 2 K para Co_4Dy_2(tea)

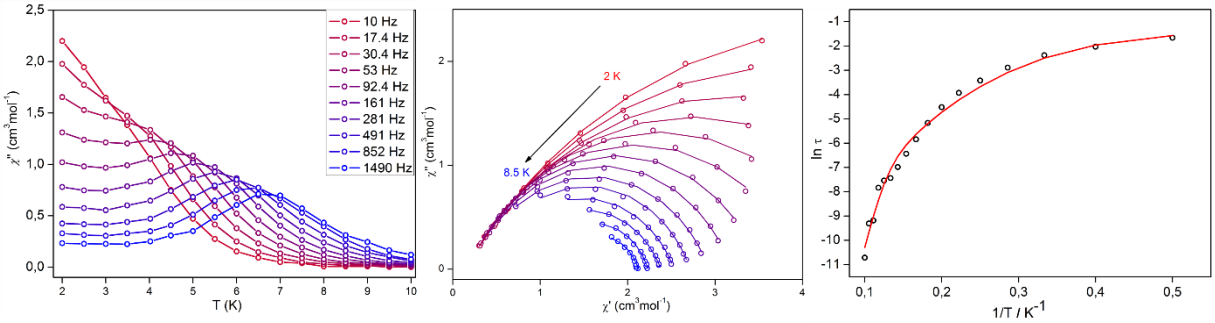


Figura 3-15. Izquierda:χ´´ vs T para Co_4Dy_2(tea). **Centro:** Diagrama de Cole-Cole. Derecha: Diagrama de Arrhenius. Obtenidos bajo un campo magnético externo de 500 Oe.

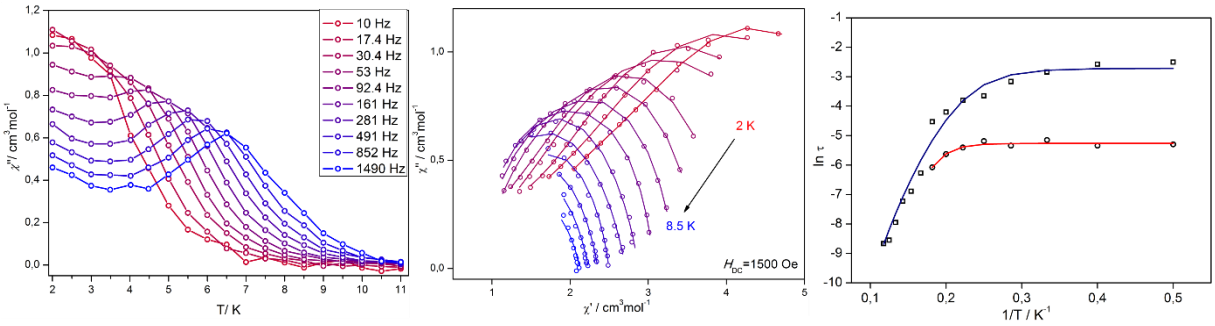


Figura 3-16. Izquierda:χ´´ vs T para Co_4Dy_2(tea). **Centro:** Diagrama de Cole-Cole. Derecha: Diagrama de Arrhenius. Obtenidos bajo un campo magnético externo de 1500 Oe.

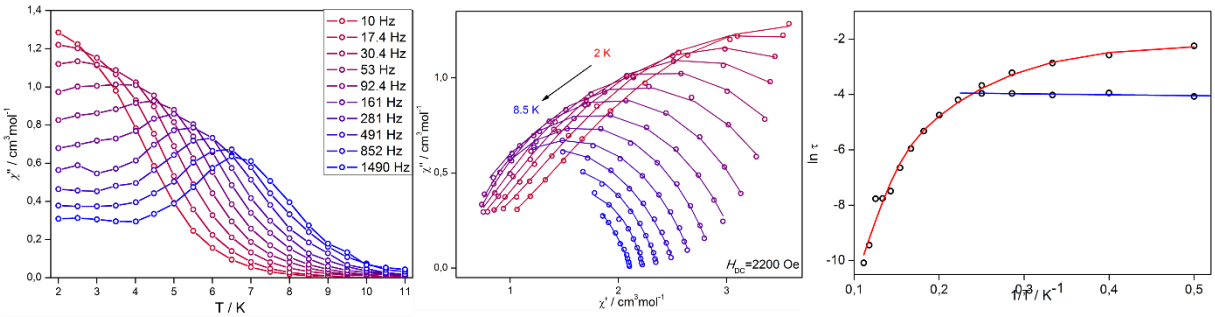


Figura 3-17. Izquierda:χ´´ vs T para Co_4Dy_2(tea). **Centro:** Diagrama de Cole-Cole. Derecha: Diagrama de Arrhenius. Obtenidos bajo un campo magnético externo de 2200 Oe.

La señal fuera de fase a 500, 1500 y 2200 Oe muestra un perfil similar al encontrado a campo nulo, sin embargo, a 1500 y 2200 Oe es posible ver un incipiente segundo proceso, solo apreciable a muy baja temperatura. Utilizando el modelo de Debye se extrajeron los tiempos característicos para ambos procesos y, con el ajuste de las curvas de Arrhenius, se obtuvieron los distintos parámetros dinámicos de los procesos de relajación, a los campos magnéticos estudiados.

A 500 Oe (Figura 3-15) se logra un ajuste satisfactorio para el proceso de relajación considerando un mecanismo mixto del tipo Raman y Orbach, con una contribución de un mecanismo de tuneleo de la magnetización.

A 1500 Oe el proceso lento (curva azul, Figura 3-16, derecha) presenta dos ajustes igualmente satisfactorios, el primero consta de un mecanismo del tipo Orbach con una pequeña contribución de un mecanismo de tuneleo de la magnetización, mientras que el segundo considera un mecanismo Raman con tuneleo de la magnetización. El proceso rápido (curva roja, Figura 3-16, derecha) presenta una mayor incertidumbre a la hora de decidir qué tipo de mecanismos están involucrados en el proceso de relajación Tres ajustes alternativos se presentan para este caso. Todos ellos consideran un mecanismo mixto tipo Orbach más mecanismo de tuneleo de la magnetización, pero dos de los mismos incluyen, además, una contribución de un mecanismo tipo Raman.

Por último, a 2200 Oe, el proceso lento (curva azul, Figura 3-17, derecha) presenta dos ajustes igualmente satisfactorios, el primero de ellos considera un mecanismo de tipo Orbach y tuneleo de la magnetización, mientras que el segundo un mecanismo mixto Orbach-Raman con una contribución de tuneleo de la magnetización. El proceso rápido (curva roja, Figura 3-17, derecha) puede ajustarse simplemente con un mecanismo mixto Raman-Orbach. Los parámetros obtenidos de todos estos ajustes se presentan en las tablas 3-5 y 3-6.

Tabla 3-5. Parámetros dinámicos obtenidos a 500, 1500 y 2200 Oe para el proceso rápido de Co_4Dy_2(tea)

	500 Oe	**1500 Oe**		**2200 Oe**	
Proceso lento	U_{eff}= 115 K τ_0= 1,2x10^{-9} s C_R=1,3x10^{-3} s^{-1} K^{-7} n=7 τ_{QT}= 2,6x10^{-2} s	U_{eff}= 56 K τ_0= 2,3x10^{-7} s τ_{QT}= 5,1x10^{-3} s	C_R=1,7x10^{-3} s^{-1} K^{-7} n=7 τ_{QT}= 5,6x10^{-3} s	U_{eff}= 67 K τ_0= 4,1x10^{-8} s τ_{QT}= 1,8x10^{-2} s	U_{eff}= 80 K τ_0= 9,5x10^{-9} s C_R=1,5x10^{-2} s^{-1} K^{-5} n=5 τ_{QT}= 2,0x10^{-2} s

Tabla 3-6. Parámetros dinámicos obtenidos a 1500 y 2200 Oe para los procesos encontrados de Co_4Dy_2(tea)

		1500 Oe		2200 Oe
	U_{eff} = 58 K	U_{eff} = 70 K	U_{eff} = 72 K	U_{eff} = 97 K
Proceso rápido	τ_0= 1,7x10^{-7} s	t_0= 3,7x10^{-8} s	τ_0= 3,7x10^{-8} s	τ_0= 1,3x10^{-9} s
	τ_{QT} = 5,5x10^{-2}	C_R=1,5x10^{-3} s^{-1} K^{-5}	C_R=6,9x10^{-4} s^{-1} K^{-7}	C_R=3,4x10^{-2} s^{-1} K^{-7}
		n=5	n=7	n=7
		τ_{QT} = 7,7x10^{-2} s	τ_{QT} = 6,7x10^{-2} s	τ_{QT} = 0,11 s

3.4.3.1. Dependencia del tiempo característico con el campo magnético aplicado

Análogamente al procedimiento realizado para el compuesto Co_2Dy_2(tea), se decidió estudiar la dependencia de los tiempos característicos de relajación con el campo magnético aplicado. Utilizando, nuevamente, la información de la exploración en frecuencias a 2 K, con la misma es posible armar el siguiente diagrama Cole-Cole:

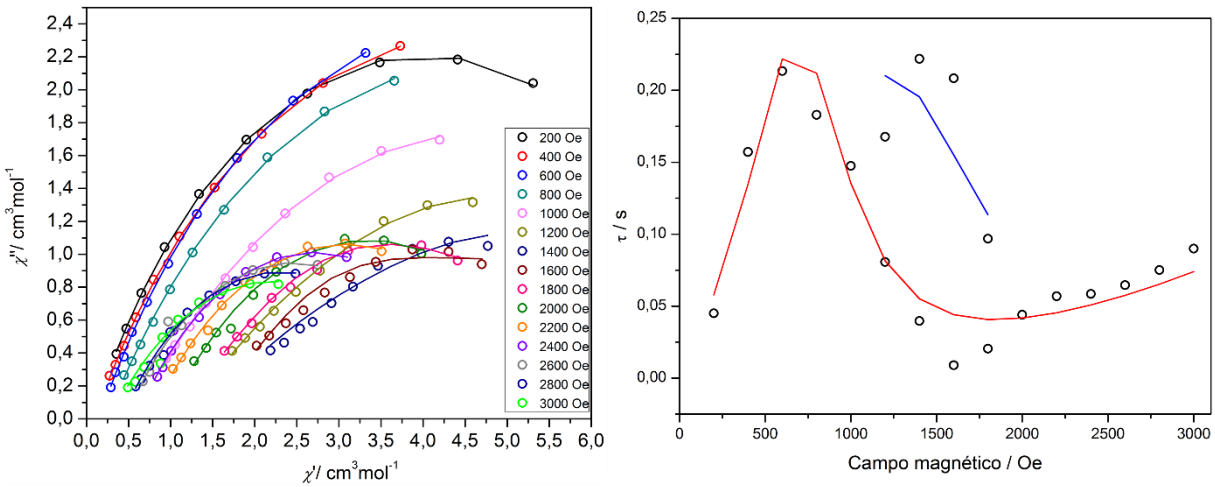


Figura 3-18. Izquierda: Diagramas de Cole-Cole para diferentes campos aplicados a 2 K. Derecha: Dependencia del tiempo característico de relajación con el campo magnético aplicado.

Los tiempos característicos extraídos de los diagramas de Cole-Cole se ajustan nuevamente haciendo uso de la ecuación 2.23. El proceso de menores tiempos característicos (Figura 3-18, curva roja) puede ser ajustado mediante dos caminos de relajación de la magnetización, el

primero de ellos considera un mecanismo directo y de tuneleo (A_1=3,2x10^{-1} $s^{-1}Oe^{-4}K^{-1}$, B_1=32 s^{-1} y B_2=2,1x10^{-5} Oe^{-2}), mientras que el segundo solo de tuneleo (B_1=5x10^4 s^{-1} y B_2=4,0x10^{-4} Oe^{-2}). El segundo proceso (Figura 3-18, curva azul) puede ser ajustado satisfactoriamente con los siguientes parámetros: A_1=3,5x10^{-13} $s^{-1}Oe^{-4}K^{-1}$, B_1=1x10^4 s^{-1} y B_2=2,1x10^{-3} Oe^{-2}.

3.5. Conclusiones Parciales

En este capítulo se estudiaron las propiedades magnéticas de un nuevo compuesto, el cual presenta comportamiento de SMM, exhibiendo procesos de relajación lenta de la magnetización. Nuevamente, al igual que en Co_2Dy_2(tea), fue posible obtener información sobre el desdoblamiento del multiplete fundamental J, a partir del ajuste simultáneo de las medidas de magnetización y susceptibilidad magnética, haciendo uso de la evidente alineación de las cristalitas con el campo magnético. Esta información permitió relacionar las barreras obtenidas de la dinámica de relajación con la diferencia de energía entre el doblete fundamental y el primer estado excitado. Notablemente pequeños cambios periféricos en los entornos de coordinación de los iones Dy(III) resultan en cambios significativos en los procesos de relajación de la magnetización.

CAPÍTULO 4: Familias Co_2Ln_2(tea) y Co_2Ln_2(mdea)

4.1. Introducción

Luego de observar las interesantes propiedades magnéticas exhibidas por el compuesto Co_2Dy_2(tea) (alineación de las cristalitas con el campo magnético, dos procesos de relajación lenta de la magnetización a campo magnético nulo), que no se encuentran presentes en un compuesto estructuralmente similar (Co_2Dy_2(mdea)), se decidió explorar las propiedades magnéticas de sus análogos con diferentes centros lantánido, debido a que las diferencias en la distribución de carga de los mismos podrían mejorar las propiedades magnéticas encontradas en Co_2Dy_2(tea), o incluso exhibir propiedades de SMM aunque en su análogo de disprosio no suceda como es el caso del (Co_2Dy_2(mdea)).

4.2. Estrategia sintética

A continuación, se describe la estrategia sintética general para la preparación de las dos familias de compuestos que serán el eje de este capítulo. Una descripción más detallada de cada una de ellas se encuentra en el capítulo 5 (**Materiales y métodos**).

La síntesis de los tres compuestos tiene como punto de partida nuevamente al precursor $Co_2(OH_2)(Piv)_4(HPiv)_4$ (HPiv=ácido piválico o trimetilacetato). El precursor de Cobalto se disuelve en acetonitrilo junto con la sal del lantánido correspondiente ($Ln(NO_3)_3.xH_2O$), a dicha solución se añade el ligando auxiliar correspondiente (trietanolamina o metildietanolamina) y se añade trietilamina como base

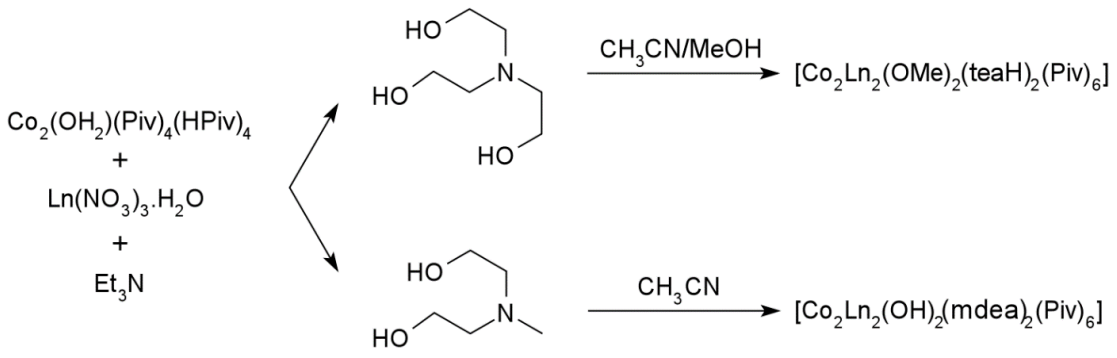


Figura 4-1. Esquema sintético

La reacción 1 (Figura 4-1) da como producto final monocristales azules con forma de bloques para todos los compuestos, excepto el Gd. La resolución de las estructuras cristalinas revela que la fórmula molecular de la serie de compuestos es $[Co_2Ln_2(OMe)_2(teaH)_2Piv_6]$(**$Co_2Ln_2$(tea)**). El compuesto de Gd cristaliza en forma de placas azules y con una fórmula mínima $\{[Co^{III}_2Gd^{III}_2(OMe)_2(teaH)_2(HPiv)_2(Piv)_4][Co^{III}_2Gd^{III}_2(MeOH)_2(OMe)_2(tea)_2(Piv)_6]\}_n$ (**$[Co_2Gd_2]_2$(tea)**).

La reacción 2 (Figura 4-1) da como producto final monocristales azules en forma de bloques, con fórmula molecular general: $[Co_2Dy_2(OH)_2(mdea)_2Piv_6]$(**$Co_2Dy_2$(mdea)**).

Se realizó análisis elemental químico de todos los compuestos obteniéndose completa concordancia con los porcentajes de C, N y H obtenidos a partir de la resolución de la estructura por difracción de rayos X de monocristal.

4.3. Caracterización estructural

La caracterización estructural de todos los compuestos de las familias Co_2Ln_2(tea) y Co_2Ln_2(mdea) fue realizada por difracción de rayos X de monocristal. En esta sección se describen las estructuras de cada familia de compuestos, haciendo énfasis en los parámetros estructurales más relevantes para el análisis y la comprensión del comportamiento magnético de los mismos.

4.3.1. Descripción estructural: familia Co_2Ln_2(tea)

La familia de compuestos Co_2Ln_2(tea) cristaliza en una celda triclínica, en el grupo espacial *P-1*, donde la unidad asimétrica está compuesta por media molécula de Co_2Ln_2(tea) debido al centro de inversión ubicado exactamente en el centro de la misma. La presencia de este centro de inversión, además, convierte en equivalentes los entornos de coordinación de ambos iones Ln(III) y ambos iones Co(III).

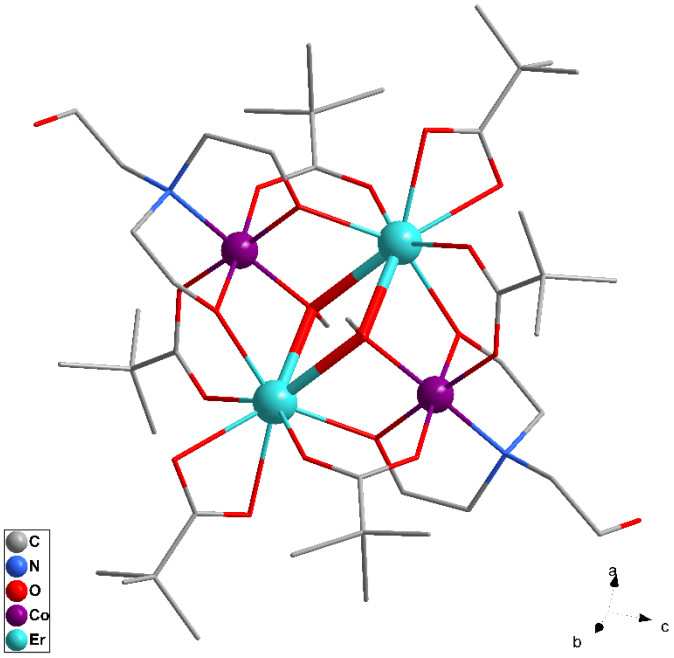


Figura 4-2. Representación molecular de la estructura cristalina de Co_2Er_2(tea)a modo de ejemplo de la familia Co_2Ln_2(tea). Se observan en trazo más grueso las uniones principales del motivo tipo mariposa. Los átomos de hidrógeno fueron omitidos para facilitar la visualización.

Tabla 4-1.Principales parámetros estructurales de la celda unidad para la familia Co_2Ln_2(tea) y $[Co_2Gd_2]_2$(tea).

	Co_2Tb_2(tea)	Co_2Ho_2(tea)	Co_2Er_2(tea)
Fórmula Empírica	$C_{44}H_{86}Co_2Tb_2N_2O_{20}$	$C_{44}H_{86}Co_2Ho_2N_2O_{20}$	$C_{44}H_{86}Co_2Er_2N_2O_{20}$
Peso Molecular (g/mol)	1398,84	1410,86	1415,52
T (K)	298 (2)	298 (2)	298 (2)
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P-1	P-1	P-1
a (Å)	10.9445(15)	10.9560(5)	10.9196(9)

b (Å)	11,2284(15)	11,2392(4)	11,1887(5)
c (Å)	12,2089(16)	12,1874(4)	12,1589(10)
α (°)	104,544(11)	104,953(3)	105,292(6)
β (°)	90,934(11)	90,779(3)	90,692(7)
γ (°)	94,486(11)	93,973(3)	93,941(5)
V (Å^3)	1446,8(3)	1445,65(9)	1428,84(18)
Z	1	1	1
D_{calc} (mg/m^3)	1.605	1.621	1.645
Coeficiente de absorción (mm^{-1})	3.046	3.339	3.546
F(000)	708	712	714
λ(Å)	0,71069	0,71069	0,71069
Rango de θ para la recolección de datos (°)	3,72-26,99	3,73 – 27,0	3,49 – 27,0
Rangos de Índices	-13 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -15 ≤ l ≤ 15	-13 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -15 ≤ l ≤ 15	-13 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -15 ≤ l ≤ 15
Reflexiones recolectadas/únicas	15511/6223	15670/6221	24188/6209
Rint	0.0424	0.0488	0.0416
Reflexiones observadas [I>2σ(I)]	5471	4986	5561
Completitud (%)	99,7	99,7	99,5
Máxima / mínima transmisión	1.0000 / 0,7431	1.0000 / 0.9532	1.000 / 0.935
Datos/restricciones/parámetros	6223/9/324	6221/7/328	6209/9/344
Bondad del ajuste(GOF) en F^2	1,027	1,058	1,051

Índice R final [I>2σ(I)]/ todos los datos	0,0335/0,0407	0,0404/0,0599	0,0285/0,0346
Índice *w*R [I>2σ(I)] / todos los datos	0,0793/0,0814	0,0832/0,0965	0,0668/0,0711
Máximo pico y pozo (e A^{-3})	-0,854 and 1,088	1,317 and -0,981	0,944 and -0,633
Factor de peso, *w*	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0{,}0367P)^2 + 1{,}9746P]$ donde $P=(Fo^2+2F_c^2)/3$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0{,}0327P)^2 + 2{,}3252P]$ donde $P=(Fo^2+2F_c^2)/3$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0{,}0299P)^2 + 1{,}7341P]$ donde $P=(Fo^2+2F_c^2)/3$

Tabla 4-2. Principales parámetros estructurales de la celda unidad para la familia Co_2Ln_2(tea) y $[Co_2Gd_2]_2$(tea).

	Co_2Yb_2(tea)	$[Co_2Gd_2]_2$(tea)
Fórmula Empírica	$C_{44}H_{86}Co_2Yb_2N_2O_{20}$	$C_{90}H_{156}Co_4Gd_4N_4O_{38}$
Peso Molecular (g/mol)	1427,08	2766,93
T (K)	298(2)	298(2)
Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	P-1	P-1
a (Å)	10,9901(6)	10,3082(10)
b (Å)	11,2049(5)	15,7274(13)
c (Å)	12,1420(4)	20,7623(18)
α (°)	105,440(3)	76,602(7)
β (°)	90,945(4)	80,498(7)
γ (°)	93,375(4)	76,496(8)
V ($Å^3$)	1437,94(11)	3161,9(5)
Z	1	2
D_{calc} (mg/m^3)	1,648	1,499
Coeficiente de absorción (mm^{-1})	3,858	2,651

F(000)	718	1448
λ(Å)	0,71069	0,71073
Rango de θ para la recolección de datos (°)	3,72 - 27,0	3,58 – 27,0
Rangos de Índices	-13 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -15 ≤ l ≤ 15	-13 ≤ h ≤ 12 -19 ≤ k ≤ 19 -26 ≤ l ≤ 26
Reflexiones recolectadas/únicas	18209/6196	39632/13655
Rint	0,0409	0,0561
Reflexiones observadas [I>2σ(I)]	5605	10291
Completitud (%)	99,7	99,7
Máxima / mínima transmisión	1,000 / 0,474	1,000 / 0,657
Datos/restricciones/parámetros	6196/9/329	13655/16/672
Bondad del ajuste(GOF) en F^2	1,104	1,068
Índice R final [I>2σ(I)]/ todos los datos	0,0294/0,0352	0,0406/0,0628
Índice *w*R [I>2σ(I)] / todos los datos	0,0679/0,0732	0,0870/0,1022
Máximo pico y pozo (e A^{-3})	0,790 and -0,826	1,245 and -0,739
Factor de peso, *w*	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0{,}0313P)^2 + 0{,}6586P]$ donde $P=(Fo^2+2F_c^2)/3$	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0{,}0327P)^2 + 2{,}7786P]$ donde $P=(Fo^2+2F_c^2)/3$

Tabla 4-3. Principales distancias (Å) y ángulos (°) para las moléculas de la familia Co_2Ln_2(tea).

	Co_2Tb_2(tea)	Co_2Ho_2(tea)	Co_2Er_2(tea)	Co_2Yb_2(tea)
Ln1-O12	2,379(3)	2,362(3)	2,327(2)	2,334(2)
Ln1-O13	2,460(3)	2,451(5)	2,436(3)	2,418(3)
Ln1-O14	2,269(3)	2,245(4)	2,226(2)	2,211(3)
Ln1-O15	2,451(2)	2,442(4)	2,420(3)	2,407(3)
Ln1-O15_a	2,457(2)	2,443(3)	2,434(2)	2,419(2)

Ln1-O21	2,359(3)	2,336(3)	2,339(2)	2,313(3)
Ln1-O23	2,403(3)	2,376(4)	2,361(3)	2,338(4)
Ln1-O24	2,273(2)	2,239(3)	2,231(3)	2,206(2)
Co2-N14	1,991(4)	1,984(5)	1,984(4)	1,985(3)
Co2-O11	1,913(2)	1,917(3)	1,912(2)	1,911(2)
Co2-O14	1,882(2)	1,884(3)	1,890(2)	1,877(2)
Co2-O15	1,936(2)	1,932(4)	1,931(3)	1,931(2)
Co2-O22	1,909(2)	1,915(3)	1,912(2)	1,905(3)
Co2-O24	1,885(2)	1,893(4)	1,882(2)	1,889(2)
Ln1-Ln1_b	8,298(1)	8,3179(5)	8,290(3)	8,360(3)
Ln1-O15-Ln1_a	113,58(9)	113,4(1)	113,90(9)	113,70(9)
Ln1_a-O14-Co2	105,0(1)	105,0(2)	103,8(1)	104,9(1)
Ln1-O15-Co2	96,96(9)	96,0(1)	96,43(9)	95,82(9)
Ln1_a-O15-Co2	96,76(9)	96,6(1)	95,89(9)	95,87(9)
Ln1-O24-Co2	104,8(1)	104,2(2)	105,1(1)	104,1(1)
Ln1-Co2-Ln1_a	76,88(1)	77,11(2)	77,24(1)	77,14(1)
Co2-Ln1-Co2_a	103,12(1)	102,89(2)	102,76 (1)	102,86 (1)

Al igual que en el compuesto Co_2Dy_2(tea), el *core* metálico de la familia Co_2Ln_2(tea) presenta un arreglo del tipo ¨mariposa¨. En la misma los iones Ln(III) conforman el *cuerpo*, mientras que los iones Co(III) ocupan la posición de las *alas* en lados opuestos del *cuerpo*.

El ión Ln(III) se encuentra octacordinado con una distancia media Ln-O en el rango 2,331-2,381 Å para toda la familia. Cada ión Ln(III) está coordinado por dos ligandos μ_3-metóxido, dos ligandos etóxido provenientes de las dos trietanolaminas doblemente desprotonadas a lados opuestos de la molécula, dos átomos μ_2-O, también de pivalatos a lados opuestos, y finalmente por ambos oxígenos de un κ_2-pivalato.

Se realizó el análisis de la geometría de coordinación alrededor de cada ión Ln(III) en la familia Co_2Ln_2(tea), utilizando nuevamente el programa SHAPE. Al igual que en el compuesto de disprosio de la familia Co_2Dy_2(tea), existen tres poliedros que concuerdan bien con la posición relativa de cada uno de los ligandos a lo largo de la familia Co_2Ln_2(tea), siempre teniendo en cuenta una distorsión con respecto a la geometría ideal.

Tabla 4-4. Valores de CShM obtenidos para diferentes geometrías idealizadas de 8 vértices.

		Co_2Tb_2(tea)	Co_2Ho_2(tea)	Co_2Er_2(tea)	Co_2Yb_2(tea)
Bipirámide trigonal elongada	D3h	23,370	24,124	22,611	23,904
Biesfenoide romo	D2d	3,085	3,186	2,933	3,180
Prisma trigonal biaumentado	C2v	2,285	2,296	2,229	2,424
Dodecaedro triangular	D2d	2,372	1,992	2,538	1,894
Antiprisma cuadrado	D4d	1,916	1,780	2,027	1,929
Cubo	Oh	12,626	11,501	11,913	11,582

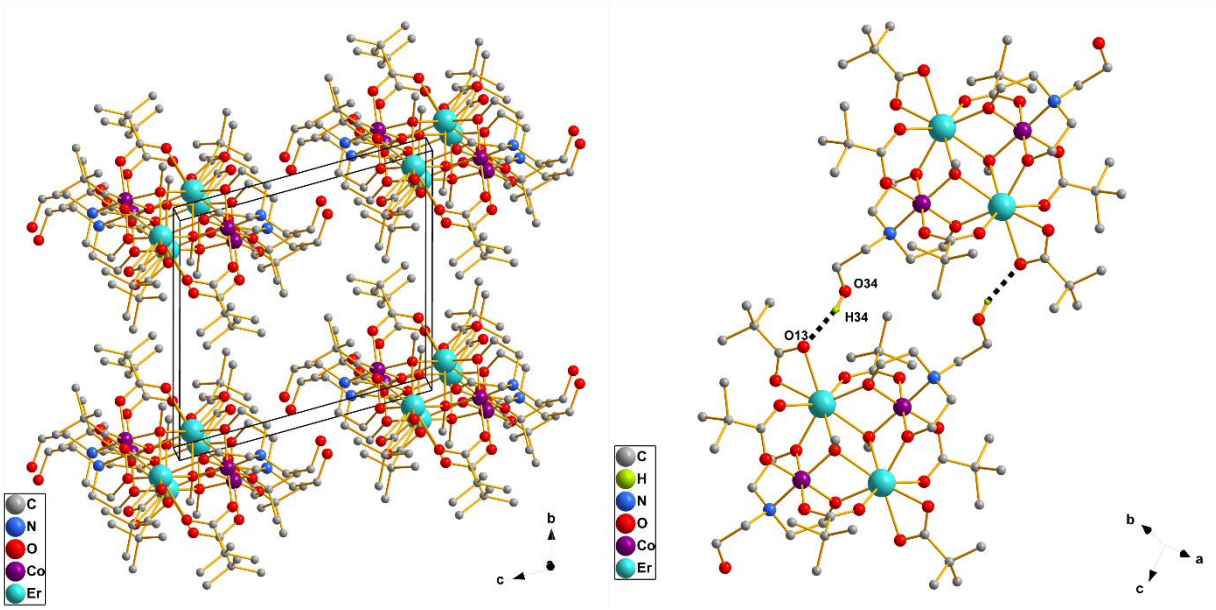


Figura 4-3. Izquierda: Empaquetamiento cristalino de Co_2Er_2. Derecha: Puente de hidrógeno a lo largo del eje c entre dos moléculas vecinas.

El empaquetamiento cristalino en los compuestos de toda la familia. revela interacciones de hidrógeno intermoleculares configurando cadenas a lo largo del eje *c* de la celda unidad.

Estas interacciones se observan entre un grupo -OH de la trietanolamina y el ligando pivalato coordinado en modo κ^2 de la molécula vecina. Las distancias intermoleculares más cortas Ln…Ln son: 8,298 Å, 8,318 Å, 8,290 Å y 8,360 Å entre iones lantánido de cadenas vecinas para Co_2Tb_2(tea), Co_2Ho_2(tea), Co_2Er_2(tea) y Co_2Yb_2(tea), respectivamente, las cuales resultan doblemente más largas que la distancia intramolecular Ln…Ln (Tabla 4-3). La distancia Ln…Ln a lo largo de la dirección de las cadenas es aún más grande, alcanzando valores mayores a los 12 Å para los miembros de la familia Co_2Ln_2(tea).

4.3.2. Descripción estructural de $[Co_2Gd_2]_2$(tea)

El compuesto $[Co_2Gd_2]_2$(tea) cristaliza en una celda monoclínica *P-1* formando un polímero unidimensional. La unidad repetitiva es un dímero que consiste en dos unidades que contienen el core $[Co_2Gd_2]$, muy similares a los encontrados en la familia Co_2Ln_2(tea). Cada *core* dentro del dímero mantiene la estructura tipo mariposa observada en la familia Co_2Ln_2(tea), pero existen pequeñas diferencias en los entornos de coordinación. Cada una de las unidades mantiene el centro de inversión en el centro de las mismas, convirtiendo los entornos de coordinación de ambos Co(III) y Gd(III) en equivalentes. Los ejes Co-Co entre ambas unidades forman un ángulo de aproximadamente 55º entre sí, lo cual permite la polimerización a través del oxígeno sin coordinar de una trietanolamina de uno de los fragmentos. Al comparar detalladamente ambos *cores*, con respecto a las moléculas de la familia Co_2Ln_2(tea), se observan diferencias en el entorno de coordinación alrededor del ión Gd(III). En la unidad que llamamos α (Figura 4-4), observamos que el ligando pivalato ya no coordina con ambos oxígenos (κ^2) sino que sólo coordina en una posición, ocupando un ligando metóxido la posición restante. Por otro lado, en la unidad β nuevamente el ligando pivalato sólo coordina en una posición, pero en este caso la posición libre es coordinada por el grupo metóxido de una trietanolamina de la unidad α, formándose así el polímero unidimensional. Estas diferencias, derivan en entornos de coordinación del lantánido (Gd(III)) ligeramente diferente con respecto a la familia Co_2Ln_2(tea), mientras que no afecta significativamente al entorno del Co(III). En este caso, el análisis de la geometría alrededor del Gd con el programa SHAPE, muestra nuevamente un mínimo CShM para la geometría SAP (0,865 y 0,828 para las unidades α y β respectivamente). Las distancias Gd-O observadas se

encuentran en el rango 2,284-2,530 Å. similares a las distancias que se encuentran en la familia de los compuestos Co_2Ln_2(tea).

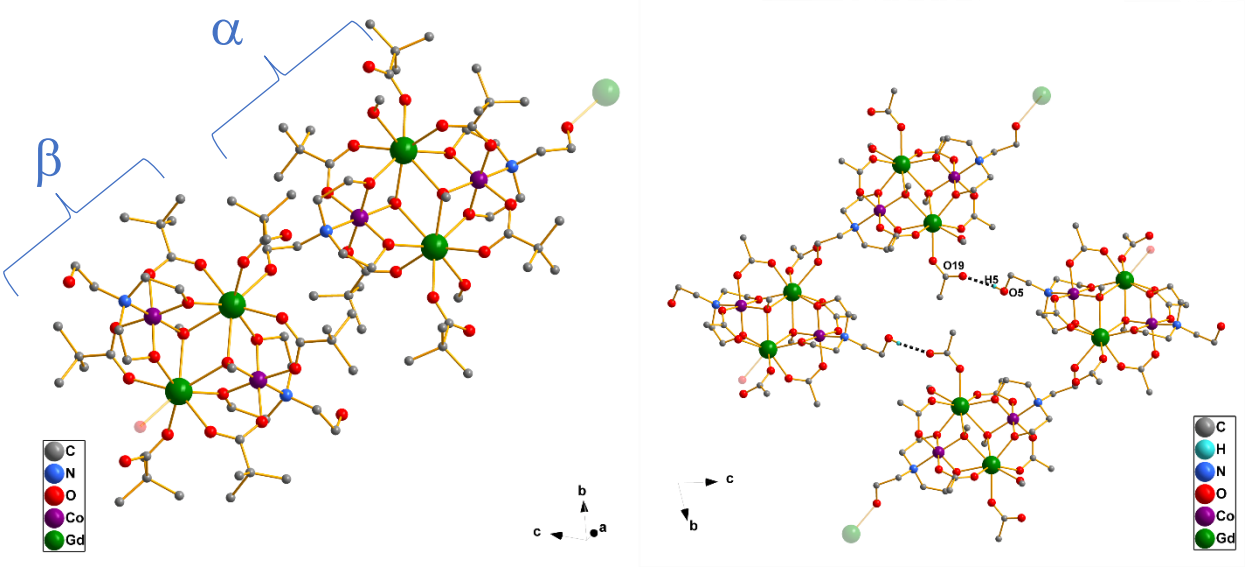


Figura 4-4. Izquierda: Representación molecular de la estructura cristalina de $[Co_2Gd_2]_2$. Derecha: Empaquetamiento cristalino de $[Co_2Gd_2]_2$. señalando las interacciones de hidrógeno entre cadenas vecinas.

Las cadenas poliméricas corren paralelas al plano *bc*, formando un ángulo de 33º con respecto al eje *c*, las mismas presentan enlaces de hidrógeno con las cadenas paralelas a lo largo de todo el plano *bc*. La distancia mínima Gd…Gd dentro de la misma cadena, pertenecientes a unidades diméricas diferentes, es de 9,689 Å mientras que entre Gd de diferentes cadenas se observa una distancia de 9,387 Å. Ambos valores son mucho mayores que la distancia Gd…Gd dentro de un *core* mariposa, la cual es 4,2000/4,2017 Å, para las unidades α y β, respectivamente.

Tabla 4-5. Principales distancias (Å) y ángulos (°) para el compuesto $[Co_2Gd_2]_2$(tea).

Enlace	Distancia (Å)
Gd1-O1	2,385(3)
Gd1-O3	2,284(3)
Gd1-O7	2,515(3)
Gd1-O9	2,381(5)
Gd1-O11	2,477(3)

	Ángulo (°)
Gd1-O7-Gd1_a	114,7(1)
Gd1-O3-Co4	106,1(1)
Gd1-O4_a-Co4_a	104,5(1)
Gd1-O7-Co4	96,3(1)
Gd1_a-O7-Co4	97,7(1)

Gd2-O12	2,305(3)
Gd2-O16	2,530(3)
Gd2-O17	2,474(5)
Gd2-O18	2,365(3)
Gd2-O21	2,374(4)
Co3-N2	2,002(4)
Co3-O12	1,875(3)
Co3-O13	1,884(4)
Co3-O14	1,912(3)
Co3-O16	1,935(3)
Co3-O20	1,922(4)
Co4-N1	1,988(5)
Co4-O2	1,927(3)
Co4-O3	1,877(3)
Co4-O4	1,884(3)
Co4-O6	1,908(3)
Co4-O7	1,934(3)
Gd1-Gd1_a	4,200(6)
Gd2-Gd2_b	4,2017(6)

Gd2-O16-Gd2_b	114,5(1)
Gd2-O12-Co3	106,2(1)
Gd2_b-O13-Co3	104,7(1)
Gd2-O16-Co3	96,4(1)
Gd2_b-O16-Co3	97,5(1)
Gd1-Co4-Gd1-a	78,05(2)
Co4-Gd1-Co4_a	101,95(2)
Gd2-Co3-Gd2_b	77,94(2)
Co3-Gd2-Co3_b	102,06(2)

4.3.3. Descripción estructural: familia Co_2Ln_2(mdea)

La familia de compuestos de fórmula Co_2Ln_2(mdea) cristaliza en una celda monoclínica. en el grupo espacial $P_{21/c}$. La unidad asimétrica está compuesta. al igual que en la familia Co_2Ln_2(tea). por media molécula debido al centro de inversión ubicado exactamente en el centro de la misma. Nuevamente. este centro de inversión impone la equivalencia en los entornos de coordinación de ambos iones Dy(III) y de ambos iones Co(III).

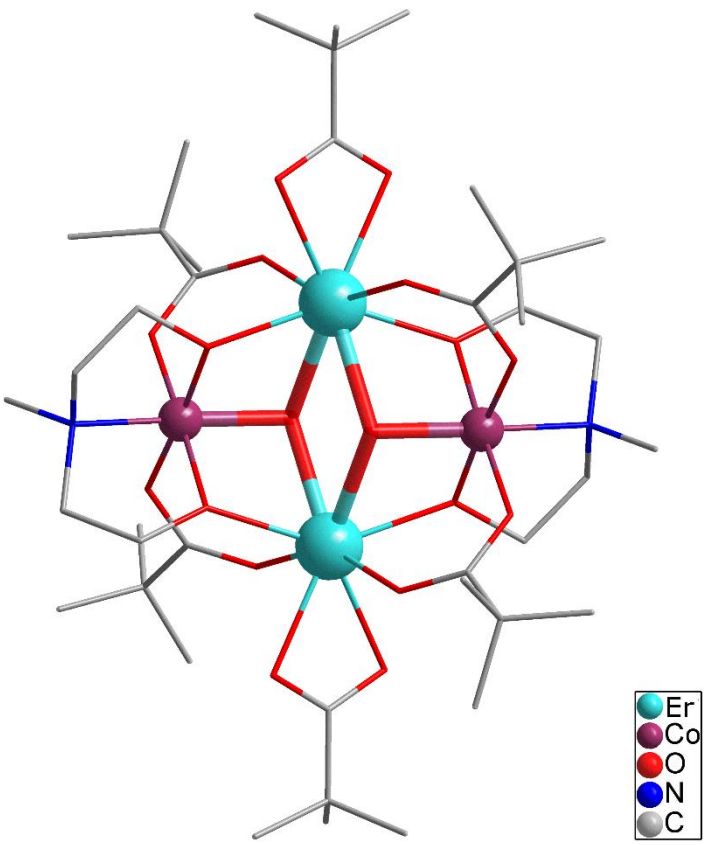


Figura 4-5. Representación molecular de la estructura cristalina de Co_2Er_2(mdea). Los átomos de hidrógeno fueron omitidos con el fin de facilitar la visualización. El trazo más grueso resalta las uniones principales que dan lugar a la estructura tipo mariposa.

Una vez más. el *core* metálico presenta una configuración del tipo ¨mariposa¨, en el cual las alas se encuentran por arriba y por debajo del plano que forma el *cuerpo*, tal cual fue observado en la familia Co_2Ln_2(tea). Los iones Co(III) ocupan la posición de las *alas* mientras que los iones Dy(III) se sitúan en el *cuerpo*.

Tabla 4-6. Parámetros estructurales principales de la celda unidad de la familia Co_2Ln_2(mdea).

	Co_2Ho_2(mdea)	Co_2Er_2(mdea)	Co_2Yb_2(mdea)
Fórmula Empírica	$C_{40}H_{76}Co_2Ho_2N_2O_{18}$	$C_{40}H_{76}Co_2Er_2N_2O_{18}$	$C_{40}H_{76}Co_2N_2O_{18}Yb_2$
Peso molecular (g/mol)	1320,74	1325,40	1336,96
T (K)	170 (2)	170 (2)	170 (2)

Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	*P* $2_1/c$	*P* $2_1/c$	*P* $2_1/c$
a (Å)	9,1452(2)	9,1483(3)	9,1474(3)
b (Å)	23,3860(7)	25,3894(8)	25,3553(8)
c (Å)	11,1480(3)	11,1354(4)	11,1395(4)
α (°)	90,0	90,0	90,0
β (°)	100,198(3)	100,275(3)	100,521(4)
γ (°)	90,0	90,0	90,0
V (Å^3)	2547,25 (13)	2544,94(15)	2540,20(15)
Z	2	2	2
D_{calc} (mg/m^3)	1,722	1,730	1,748
Coeficiente de absorción (mm^{-1})	3,781	3,973	4,358
F(000)	1324	1328	1336
λ(Å)	0,71069	0,71069	0,71069
Rango de θ para la recolección de datos (°)	3,555 – 26,996	3,588 – 26,997	3,566 – 26,997
Rangos de Índices	-11 ≤ h ≤ 11 -31 ≤ k ≤ 32 -14 ≤ l ≤ 13	-11 ≤ h ≤ 11 -30 ≤ k ≤ 32 -14 ≤ l ≤ 14	-11 ≤ h ≤ 11 -31 ≤ k ≤ 32 -13 ≤ l ≤ 14
Reflexiones recolectadas/únicas	21641/5497	15959/5488	16692/5491
Rint	0,0623	0,0453	0,0461
Reflexiones observadas [I>2σ(I)]	4433	4639	4772
Completitud (%)	98,8	98,8	98,9
Máxima / mínima transmisión	1,00000/0,65344	1,00000/0,59960	1,00000/0,58396
Datos/restricciones/ parámetros	5497/0/289	5488/0/289	5491/0/289

Bondad del ajuste(GOF) en F^2	1,100	1,142	1,251
Índice R final [I>2σ(I)]/ todos los datos	0,0436/0,0542	0,0436/0,0542	0,0465/0,0562
Índice *w*R [I>2σ(I)] / todos los datos	0,0465/0,0634	0,0950/0,1014	0,0901/0,0945
Máximo pico y pozo (e A^{-3})	1,786/-1,130	2,453/-0,904	2,863/-0,979
Factor de peso *w*	$1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0351 P)^2+9,4165 P]$ donde $P=(Fo^2+2F_c^2)/3$	$1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0302 P)^2+9,8409 P]$ donde $P=(Fo^2+2F_c^2)/3$	$1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0290 P)^2+4,7414 P]$ donde $P=(Fo^2+2F_c^2)/3$

Tabla 4-7. Principales distancias (Å) y ángulos (º) para las moléculas de la familia Co_2Ln_2(mdea).

	Co_2Ho_2(mdea)	Co_2Er_2(mdea)	Co_2Yb_2(mdea)
Ln1-O12	2,354(5)	2,335(4)	2,332(4)
Ln1-O13	2,384(4)	2,369(4)	2,357(4)
Ln1-O14	2,275(4)	2,249(4)	2,238(4)
Ln1-O15	2,402(3)	2,390(3)	2,372(3)
Ln1-O15_a	2,413(4)	2,402(4)	2,391(3)
Ln1-O21	2,351(5)	2,344(5)	2,324(4)
Ln1-O23	2,369(4)	2,379(4)	2,342(4)
Ln1-O24	2,259(4)	2,267(4)	2,223(4)
Co2-N13	1,958(5)	1,965(5)	1,963(5)
Co2-O11	1,913(4)	1,915(4)	1,920(4)
Co2-O14	1,889(4)	1,884(4)	1,888(4)
Co2-O3	1,909(4)	1,906(4)	1,911(3)
Co2-O22	1,909(4)	1,910(4)	1,911(4)
Co2-O24	1,880(4)	1,878(4)	1,884(4)
Ln1-Ln1_b	4,0662 (6)	4,0549(6)	4,0303(6)

Ln1-O3-Ln1_a	115,2(1)	115,6(1)	115,6(1)
Ln1_a-O14-Co2	103,4(2)	103,6(2)	103,4(2)
Ln1-O3-Co2	97,7(1)	97,7(1)	97,4(1)
Ln1_a-O3-Co2	97,6(1)	97,7(1)	97,1(1)
Ln1-O24-Co2	103,3(2)	103,1(2)	103,2(2)
Ln1-Co2-Ln1_a	77,01(2)	77,04(2)	77,03(2)
Co2-Ln1-Co2_a	102,99(2)	102,96(2)	102,97(2)

El número de coordinación del ión Dy(III) es 8. las distancias Dy-O a lo largo de la familia se encuentra en el rango ,223(4)–2,391(3) Å, 2,249(4)–2,402(4) Å y 2,259(4)–2,413(4) Å para Co_2Ho_2(mdea), Co_2Er_2(mdea) y Co_2Yb_2(mdea), respectivamente. Cada ión lantánido está coordinado por dos ligandos μ_3-hidróxido, dos μ_2–alcóxidos, provenientes de las dos metildietanolaminas a lados opuestos de la molécula, dos átomos μ_2-O, también de pivalatos de lados opuestos, y finalmente por ambos oxígenos de un κ_2-pivalato. Siguiendo el procedimiento utilizado previamente, se analizaron las geometrías de coordinación alrededor de los iones Ln(III) para la familia Co_2Ln_2(mdea) con el programa SHAPE. Al igual que en el compuesto de disprosio de la familia (Co_2Dy_2(mdea)), existen tres poliedros ideales que ajustan relativamente bien a la posición relativa de cada uno de los ligandos, a lo largo de la familia Co_2Ln_2(tea) (siempre teniendo en cuenta una distorsión con respecto a la geometría ideal).

Por su parte, los iones Co(III) se encuentran en un entorno octaédrico, donde las distancias Co-O se encuentran en el rango 1,880-1,958 Å, 1,887-1,965 Å y 1,884-1,963 Å para Co_2Ho_2(mdea), Co_2Er_2(mdea) y Co_2Yb_2(mdea), respectivamente. Nuevamente, las distancias Co-O encontradas son características de un estado de oxidación 3+, el cual es confirmado al analizar la carga de los ligandos y de los iones Dy(III) en relación a la carga total nula de la molécula.

Tabla 4-8. Valores de CShM obtenidos para posibles geometrías idealizadas seleccionadas de 8 vértices

	Co_2Ho_2(mdea)	Co_2Er_2(mdea)	Co_2Yb_2(mdea)

Bipirámide trigonal elongada	D3h	23,592	23,539	23,629
Biesfenoide romo	D2d	2,846	2,780	2,710
Prisma trigonal biaumentado	C2v	2,353	2,346	2,283
Dodecaedro triangular	D2d	1,976	1,930	1,845
Antiprisma cuadrado	D4d	2,591	2,590	2,545
Cubo	Oh	12,610	12,624	12,502

El empaquetamiento del cristal no revela interacciones puente de hidrógeno intermoleculares (Figura 4-6), en este caso las moléculas forman una red tridimensional mediante diversas interacciones no covalentes entre fragmentos no polares de los ligandos (metilos de pivalatos. metilenos de mdea. etc.). Las distancias intermoleculares Ln…Ln más cortas son de 9,1452(4) Å, 9,1483 (5) Å y 9,1474(5) Å para Co_2Ho_2(mdea), Co_2Er_2(mdea) y Co_2Yb_2(mdea), respectivamente, las cuales duplican la distancia intramolecular Ln…Ln de cada uno de ellos (Tabla 4-7).

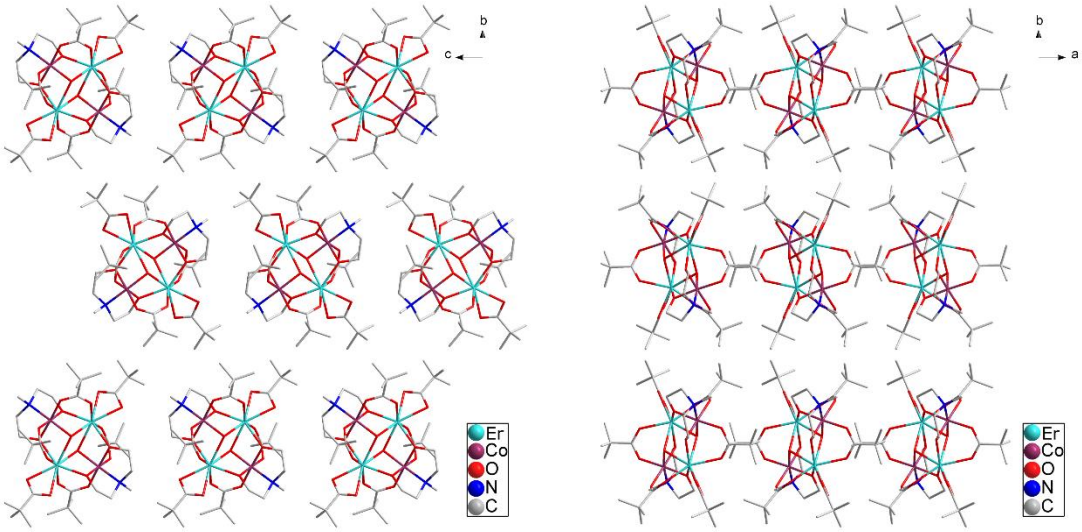


Figura 4-6. Empaquetamiento cristalino de Co_2Er_2(mdea) a lo largo de la dirección a (izquierda) y a lo largo de la dirección c (derecha)

4.4. Caracterización Magnética

4.4.1. Susceptibilidad y Magnetización DC

En esta sección se presentan las medidas de susceptibilidad magnética y magnetización para los miembros de las familias Co_2Ln_2(tea), Co_2Ln_2(mdea) y para el compuesto $[Co_2Gd_2]_2$.

Las medidas magnéticas de las familias Co_2Ln_2(tea) y Co_2Ln_2(mdea) se llevaron a cabo sobre los monocristales obtenidos de los compuestos, nuevamente bajo dos condiciones diferentes:

1) Restringiendo el movimiento de las cristalitas: esto se realiza, o bien, embebiendo el sólido en una resina de alta viscosidad (eicosano) o moliendo la muestra y prensándola para formar un pellet compacto. A la muestra resultante de cualquiera de estos tratamientos la llamaremos ¨*muestra restringida*¨.

2) Sin restringir el libre movimiento de las cristalitas. Aquí se utiliza la muestra tal cual fue obtenida. A esta muestra la llamaremos ¨*muestra móvil*¨.

4.4.1.1. Co_2Ln_2(tea)

Las figuras 4-7 y 4-8 presentan las medidas de susceptibilidad magnética y magnetización para la familia Co_2Ln_2(tea), tanto para la muestra móvil como para la muestra restringida y para el compuesto $[Co_2Gd_2]_2$.

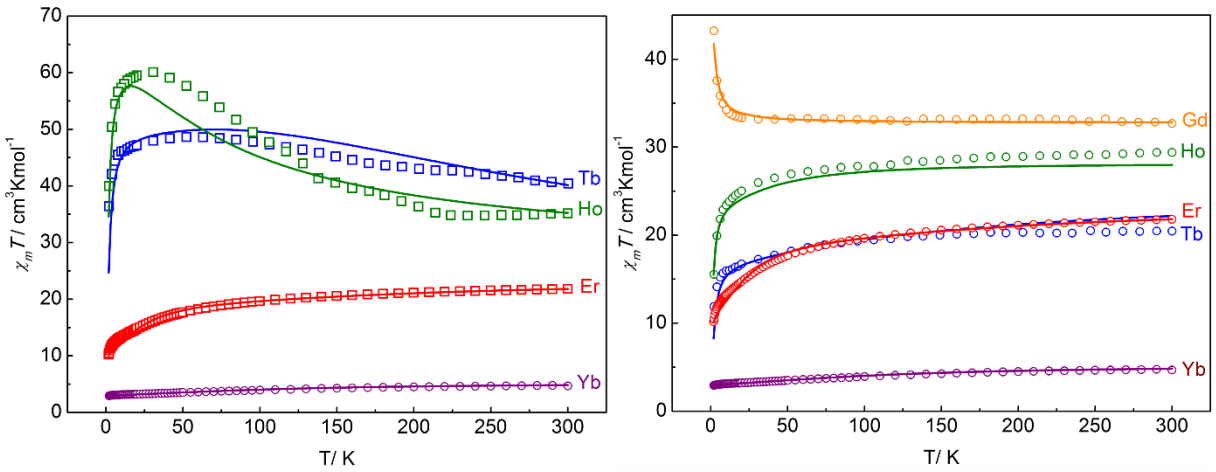


Figura 4-7. χT vs T a 0.1T para la muestra móvil (izquierda) restringida (derecha),bajo un campo aplicado de 0.1 T,para la familia Co_2Ln_2(tea).

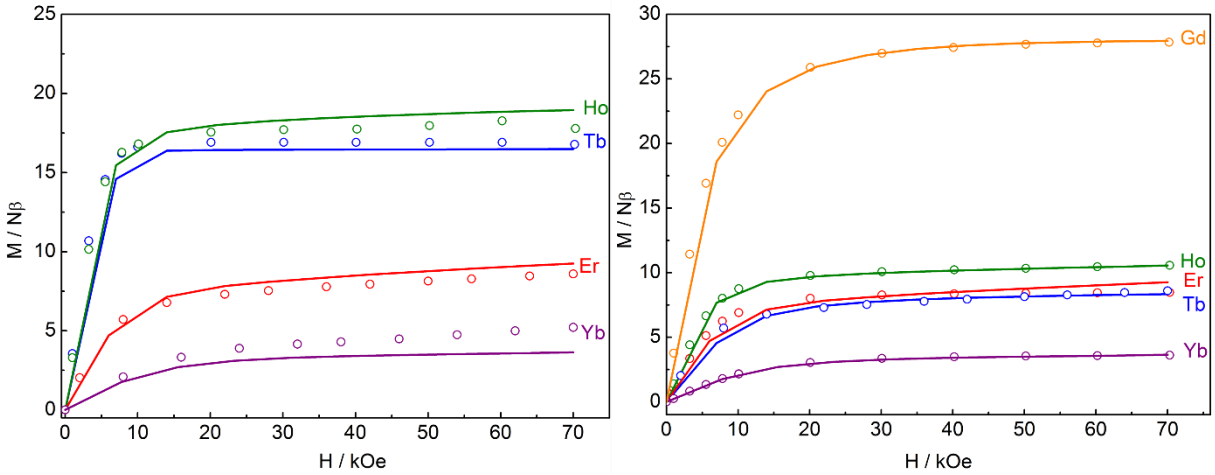


Figura 4-8. Curvas de Magnetizacion vs campo magnetico aplicado para la muestra móvil (izquierda) y restringida (derecha), a 2 K,para la familia Co_2Ln_2(tea).

Nuevamente. como en el caso de Co_2Dy_2(tea), observamos diferencias significativas en las curvas de susceptibilidad magnética y magnetización para la muestra restringida y la muestra móvil (Figura 4-8). Los valores obtenidos a temperatura ambiente para las muestras restringidas: 20,4 cm^3 mol^{-1} K (Co_2Tb_2 (tea)), 29,4 cm^3 mol^{-1} K (Co_2Ho_2(tea)), 21,8 cm^3 mol^{-1} K (Co_2Er_2(tea)), 4,1 cm^3 mol^{-1} K (Co_2Yb_2(tea)), son cercanos a los valores esperados para dos iones lantánidos no interactuantes bajo simetría esférica ($2xg_J(J+1)$) : 23,6 cm^3 mol^{-1} K (Co_2Tb_2 (tea)), 28,1 cm^3 mol^{-1} K (Co_2Ho_2(tea)), 22,9 cm^3 mol^{-1} K (Co_2Er_2(tea)) y 5,1 cm^3 mol^{-1} K (Co_2Yb_2(tea)). En todos los casos se observa una disminución gradual de χT al disminuir la temperatura hasta los 30 - 50K, antes de caer bruscamente a partir de los 10-15 K y alcanzar valores mínimos, a 2 K, de 11,9 cm^3 mol^{-1} K (Co_2Tb_2 (tea)), 15,4 cm^3 mol^{-1} K (Co_2Ho_2(tea)), cm^3 mol^{-1} K (Co_2Er_2(tea)), y 2,5 cm^3 mol^{-1} K (Co_2Yb_2(tea)). Este comportamiento se puede interpretar en términos de la disminución de la población de los subniveles m_J del multiplete fundamental, con una posible interacción de intercambio antiferromagnética y/o interacción dipolar que sólo contribuyen a muy bajas temperaturas.

Al analizar las curvas de χT vs T para las muestras móviles se observa que los valores a temperatura ambiente son notoriamente superiores a los observados en las muestras restringidas, sugiriendo un alineamiento de las cristalitas con el campo magnético aplicado. Todas las curvas de χT vs T muestran este comportamiento excepto la correspondiente al compuesto de Yb que exhibe un perfil idéntico al de la muestra restringida. Para los demás miembros de la familia se observa un continuo incremento de χT al disminuir la temperatura,

hasta aproximadamente los 30 K para Co_2Ho_2(tea) y 50 K para los compuestos Co_2Tb_2 (tea) y Co_2Er_2(tea). A partir de allí χT cae abruptamente hasta alcanzar sus valores mínimos de χT a 2 K. Este comportamiento constituye una nueva evidencia sobre el alineamiento de las cristalitas con el campo magnético y sugiere, además, que el campo cristalino estabiliza los subniveles de mayor m_J con respecto a los de menor valor.

Las isotermas de M *vs* H a 2 K para las muestras restringidas. manifiestan un rápido incremento de M por debajo de los 10 kOe antes de saturar a valores de 8,5 Nβ (Co_2Tb_2 (tea)), 10,6 Nβ (Co_2Ho_2 (tea)), 8,6 Nβ (Co_2Er_2 (tea)) y 3,8 Nβ (Co_2Yb_2 (tea)). El valor de saturación de la magnetización esperado para dos iones Ln(III) aislados ($2g_JJ$) es 18 Nβ (Co_2Tb_2 (tea)), 20 Nβ (Co_2Ho_2 (tea)), 18 Nβ (Co_2Er_2 (tea)) y 8 Nβ (Co_2Yb_2 (tea)). Todos estos valores son superiores a los observados experimentalmente, evidenciando un fuerte desdoblamiento por campo cristalino de las diferentes componentes m_J del multiplete fundamental J en todos ellos.

Las muestras móviles exhiben los siguientes valores de saturación en las curvas de M vs H a 2 K: 16,8 Nβ (Co_2Tb_2 (tea)), 18,8 Nβ (Co_2Ho_2 (tea)), 10,7 Nβ (Co_2Er_2 (tea)) y 5,2Nβ (Co_2Yb_2 (tea)). La abrupta saturación de la magnetización en estos casos. comparada con las muestras ¨restringidas¨, se convierte en una evidencia más de la orientación de las cristalitas inducidas por el campo magnético. En concordancia con lo observado en las medidas de susceptibilidad magnética, el compuesto de Yb aparece nuevamente como excepción, mostrando el mismo perfil de magnetización que la muestra restringida. Si se asume que el eje principal de cuantización de los iones Ln (III) se encuentra completamente alineado en la dirección del campo magnético, el valor esperado para la magnetización de saturación, para un estado doblete fundamental aislado m_J (o pseudo doblete en el caso de J entero), es igual a $\boldsymbol{g_J m_J}$ (por cada ión lantánido). Las muestras de Tb y Ho muestran valores cercanos a los esperados, asumiendo que el estado fundamental tiene la máxima proyección posible m_J, 18 Nβ (g_J=3/2. m_J=6) y 20 Nβ (g_J=5/4. m_J =8), respectivamente, sugiriendo que los mismos son los dobletes fundamentales con una posible contribución de los estados excitados cercanos. En el caso de Er, el valor de saturación de la magnetización observado está muy por debajo del esperado para el máximo valor de m_J=15/2 (con g_J=6/5) 18 Nβ, pero es cercano al valor que corresponde para un estado fundamental con m_J=9/2 (10.8 Nβ). Sin embargo, la posible mezcla de estados con diferentes valores de m_J, que resultaran en el mismo valor de saturación, dificulta la determinación de la identidad del doblete fundamental. Finalmente, el compuesto de yterbio evidencia un leve incremento de la magnetización con respecto a la muestra restringida, lo

cual estaría indicando una incipiente orientación de las cristalitas bajo la aplicación de campos magnéticos más intensos.

El modelo teórico utilizado para el ajuste de los resultados experimentales de las dos familias tiene en cuenta nuevamente el siguiente Hamiltoniano:

$$\hat{H} = g_J \beta \vec{H}(\hat{J}_1 + \hat{J}_2) + \sum_{k=2,4,6} \sum_{|q| \le k} B_k^q (\Theta_{1k}^q + \Theta_{2k}^q) - 2J_{exc} \hat{S}_1 \hat{S}_2 \qquad (4.1)$$

Al igual que con los compuestos Co_2Dy_2(tea) y Co_4Dy_2(tea), el ajuste simultáneo de las curvas de susceptibilidad y magnetización, para las muestras restringidas y móviles, se llevó a cabo utilizando el programa PHI. En este caso. dado que a lo largo de la familia Co_2Ln_2(tea) las diferencias estructurales son muy pequeñas (ver discusión estructural), se realizó el ajuste simultáneo restringiendo los valores de los parámetros B_2^0 y B_4^0, de forma que obedezcan una estrecha correlación con el incremento del número atómico del ión lantánido[93], con el objetivo de evitar una eventual sobreparametrización del problema:

$$B_k^q = A_k^q (r^k) \alpha^k \qquad (4.2)$$

Aquí la invarianza de los parámetros A_k^q a lo largo de la familia isoestructural de Ln(III), conlleva a la esperada correlación de los parámetros B_k^q con la integral radial ($\langle r^k \rangle$) y, por lo tanto, con el incremento del número atómico (la integral $\langle r^k \rangle$ disminuye al incrementarse la carga nuclear)[94]. Los coeficientes α^k son los factores de equivalencia de los operadores de Steven. En todos los casos un valor fijo de J_{exc}=-0,05 cm^{-1} fue incluido en el Hamiltoniano para dar cuenta del comportamiento observado a muy baja temperatura.

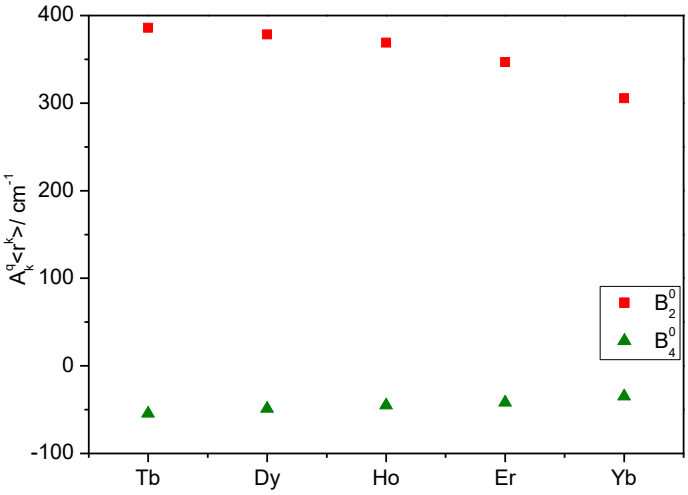


Figura 4-9. Tendencia de los parámetros B_2^0 y B_4^0 a lo largo de la serie estudiada.

Tabla 4-9. Parámetros obtenidos del ajuste simultáneo de las medidas de susceptibilidad y magnetización para la familia Co_2Ln_2(tea).

	B_0^2 (cm^{-1})	B_0^4 (cm^{-1})	B_0^6 (cm^{-1})	B_2^4 (cm^{-1})	B_4^4 (cm^{-1})	B_4^6 (cm^{-1})
Co_2Tb_2(tea)	-3,9	-2,0x10^{-2}	-	-	-0,17	-4,7x10^{-3}
Co_2Ho_2(tea)	-0,8	1,5x10^{-3}	-1,0x10^{-4}	-	±2,7x10^{-2}	±7,5x10^{-6}
Co_2Er_2(tea)	0,9	1,9x10^{-3}	-7,0x10^{-5}	±9,2x10^{-2}	1,7x10^{-2}	-6,7x10^{-4}
Co_2Yb_2(tea)	9,7	6,0x10^{-2}	-	±5,7x10^{-2}		±0,13

Los parámetros de campo cristalino obtenidos pueden observarse en la Tabla 4-1. Debido a la restricción impuesta, los parámetros B_2^0 yB_4^0se incrementan monótonamente al incrementar el número atómico Z (Figura 4-9). Por otro lado, es importante destacar que los parámetros B_k^qrestantes, se encuentran arbitrariamente definidos, pero reflejan al menos en un sentido fenomenológico, las contribuciones no axiales al campo cristalino y, por lo tanto, el grado de mezcla de los dobletes m_J para cada estado fundamental de Ln(III).

4.4.1.2. [Co_2Gd_2]$_2$(tea)

El compuesto de gadolinio presenta una curva de χT diferente a la de sus análogos no poliméricos (Figura 4-7, derecha), esperable considerando la ausencia de momento magnético orbital (L=0). El valor observado a temperatura ambiente de χT es 32,4 cm^3 mol^{-1} K, el cual es

cercano al valor esperado para 4 iones Gd(III) bajo simetría esférica de 31,5 cm^3 mol^{-1}(S=7/2. g=2,0). El valor de χT se mantiene prácticamente constante al disminuir la temperatura hasta los 15 K. donde se incrementa abruptamente alcanzando un valor de 42,6 cm^3 mol^{-1} K a 2 K. Este comportamiento a baja temperatura, se puede racionalizar asumiendo una débil interacción de intercambio ferromagnética entre los centros magnéticos.

La curva de magnetización (Figura 4-8, derecha) muestra un valor de saturación de 27.9 Nβ, el cual es consistente con 4 sitios de Gd(III) con S=7/2 (4x*g*S=28 Nβ).

Las curvas de magnetización y susceptibilidad magnética se ajustaron simultáneamente utilizando un Hamiltoniano de espín puro, para cuatro centros con S=7/2, la interacción de intercambio se consideró únicamente entre los centros de espín pertenecientes a una misma unidad en el dímero, y se asumieron iguales en ambas mitades, para evitar una sobreparametrización en el ajuste.

$$\hat{H} = g\beta\vec{H}\left(\hat{S}_1 + \hat{S}_2 + \hat{S}_3 + \hat{S}_4\right) - 2J_{exc}(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_3 \cdot \hat{S}_4) \qquad (4.3)$$

El ajuste simultáneo arroja un valor de g=2,0 y una constante de intercambio J_{exc}=0,059 cm^{-1}. Si bien la constante de intercambio en este caso indica la presencia de interacción ferromagnética entre estos centros (lo cual ya se observaba al analizar el perfil de las curvas), su mera presencia es una evidencia importante que fundamenta la inclusión de una interacción de intercambio para el resto de los compuestos de la familia Co_2Ln_2(tea).

4.4.1.3. Co_2Ln_2(mdea)

Las figuras 4-10 y 4-11 muestran las medidas de susceptibilidad magnética y magnetización para la familia Co_2Ln_2(mdea), tanto para la muestra móvil como para la muestra restringida.

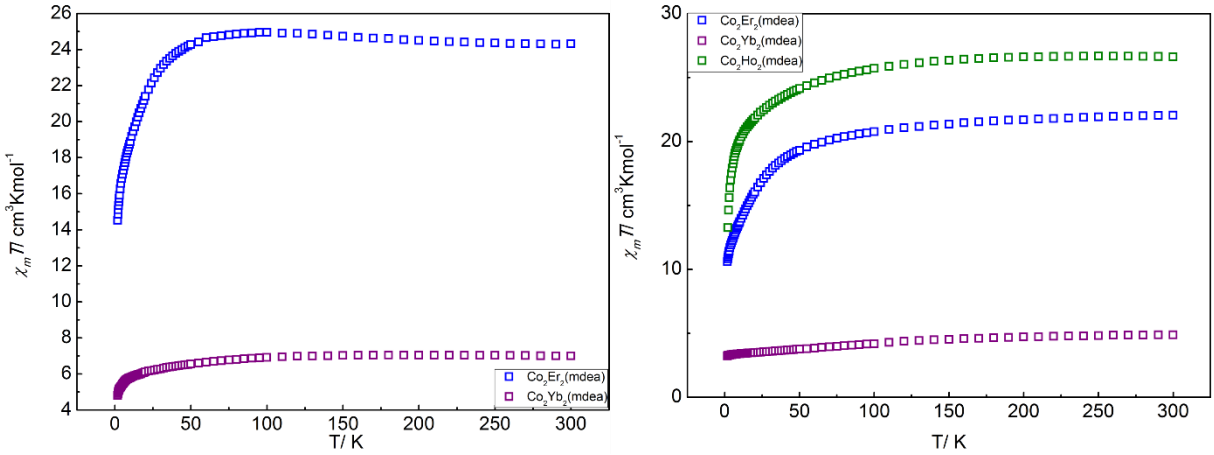


Figura 4-10. χT vs T a 0.1T para las muestras móvil (izquierda) y restringida (derecha) de la famillia Co_2Ln_2(mdea).

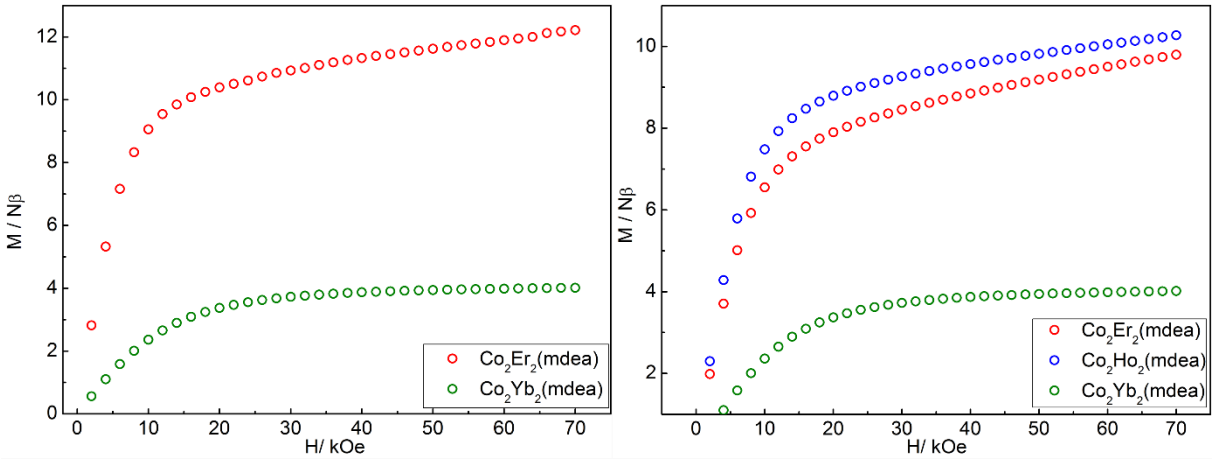


Figura 4-11. Curvas de magnetización vs campo magnético aplicado, a 2 K para la muestra móvil (izquierda) y restringida (derecha) de la famillia Co_2Ln_2(mdea).

Los valores alcanzados a temperatura ambiente para las muestras restringidas: 26,6 cm^3 mol^{-1} K (Co_2Ho_2(mdea)), 22,1 cm^3 mol^{-1} K (Co_2Er_2(mdea)) y 4,9 cm^3 mol^{-1} K (Co_2Yb_2(mdea)), son cercanos a los valores esperados para dos iones lantánidos no interactuantes bajo simetría esférica: 28,1 cm^3 mol^{-1} K (Co_2Ho_2(mdea)), 22,9 cm^3 mol^{-1} K (Co_2Er_2(mdea)) y 5,1 cm^3 mol^{-1} K (Co_2Yb_2(mdea)). Las muestras Co_2Ho_2(mdea) y Co_2Er_2(mdea) exhiben una gradual disminución de χT al disminuir la temperatura hasta los 50-60 K, antes de caer bruscamente a partir de los 18-30 K para alcanzar sus valores mínimos de 13,3 cm^3 mol^{-1} K y 10,6 cm^3 mol^{-1} K, a 2 K, respectivamente. La muestra Co_2Yb_2(mdea) presenta un decaimiento más abrupto en todo el rango de temperaturas, acentuándose a partir de los 130 K, alcanzando un valor mínimo a 2 K de 3,2 cm^3 mol^{-1} K. Este comportamiento es atribuido al despoblamiento de los subniveles m_J

en el multiplete fundamental, con una posible interacción de intercambio antiferromagnética y/o interacción dipolar que sólo contribuyen a muy bajas temperaturas.

Al analizar las curvas de χT vs T para las muestras móviles observamos que los valores alcanzados a temperatura ambiente son superiores a los de las muestras restringidas, sugiriendo un alineamiento de las cristalitas con el campo magnético aplicado. El compuesto Co_2Er_2(mdea) exhibe un aumento de χT al disminuir la temperatura, alcanzando un valor máximo 24,9 cm^3 mol^{-1} K a 80 K, para luego comenzar a disminuir hasta un valor de 14,5 cm^3 mol^{-1} K a 2 K. Por otro lado, el compuesto Co_2Yb_2(mdea), exhibe valores de χT muy superiores, observándose un leve incremento al disminuir la temperatura hasta los 140 K, donde comienza a disminuir, al principio gradualmente, hasta alcanzar un valor mínimo de 4,8 cm^3 mol^{-1} K a 2K.

Análogamente al análisis realizado para la familia Co_2Ln_2(tea), se intentó un ajuste simultáneo para los miembros de la familia. Lamentablemente, los ajustes arrojaban varios conjuntos de parámetros que reproducían satisfactoriamente los resultados experimentales, no pudiendo establecerlos unívocamente. Esto se explica a partir de la ausencia de una completa orientación de las cristalitas en la muestra móvil, quitando información vital para poder evitar una sobreparametrización. Este comportamiento sugiere estados fundamentales con mucha mezcla de dobletes m_J, posiblemente debido a componentes no axiales del Hamiltoniano de campo cristalino.

4.4.2. Propiedades magnéticas dinámicas

En esta sección se presentan los resultados de las propiedades magnéticas dinámicas obtenidas para los miembros de las familias Co_2Ln_2(tea) yCo_2Ln_2(mdea).

4.4.2.1. Medidas dinámicas familia Co_2Ln_2(tea)

Las medidas de susceptibilidad magnética AC revelaron que ningún miembro de esta familia (a excepción de Co_2Dy_2(tea) analizado en el capítulo 2), exhibe señal fuera de fase a campo magnético externo nulo. Por lo tanto, con el objetivo de obtener más información acerca de

estos sistemas, se exploró la dinámica de relajación de la magnetización bajo campo magnético aplicado, entre 1 y 3 kOe, a 2 K.

Las determinaciones bajo campo magnético aplicado (Figura 4-12). muestran que todos los miembros de la familia presentan valores de susceptibilidad magnética fuera de fase no nula en el rango de campos estudiado, evidenciando un comportamiento de SMM inducido por campo magnético externo. Sin embargo, hay diferencias significativas entre los diferentes miembros de la familia Co_2Ln_2(tea), lo que prueba la fuerte influencia de la estructura electrónica sobre los mecanismos de relajación de la magnetización en estos compuestos. Un análisis más detallado de las medidas de susceptibilidad magnética AC, revela que sólo los compuestos de Er e Yb permiten un análisis confiable para la extracción de parámetros de los procesos de relajación lenta de la magnetización.

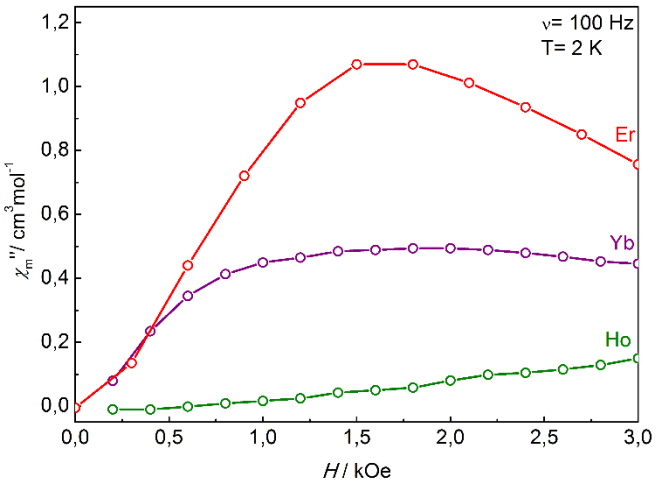


Figura 4-12. Exploración de la señal fuera de fase de la χ_{AC} a diferentes campos magnéticos externos. A una temperatura de 2 K y una frecuencia oscilante de 100 Hz.

4.4.2.2. Co_2Tb_2(tea) y Co_2Ho_2(tea)

La Figura 4-12 muestra que, si bien ambos compuestos presentan una pequeña señal fuera de fase de χ_{AC} en la exploración con el campo magnético externo, la misma es de pequeña magnitud. Las mediciones variando la temperatura y la frecuencia del campo oscilante aplicado para campos magnéticos externos a 1,6 kOe y 3 kOe. respectivamente. se presentan en las figuras 4-13 y 4-14. Si bien se distingue un máximo para ambos compuestos en la dependencia con la temperatura. no se observan máximos bien resueltos en la exploración

con la frecuencia oscilante. Se intentó ajustar los diagramas Cole-Cole utilizando el modelo de Debye. pero no fue posible obtener parámetros confiables asociados con la dinámica de relajación.

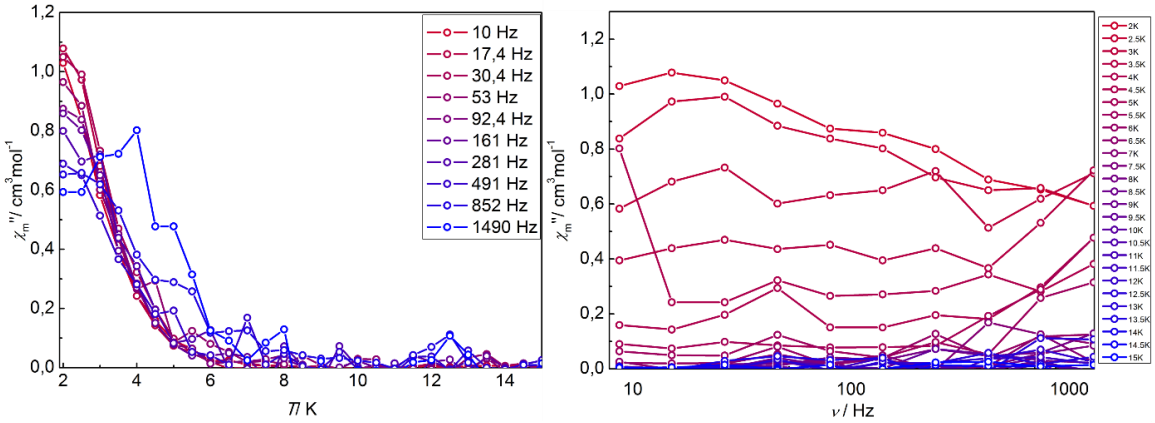


Figura 4-13. χ'' vs T (izquierda) y vs ν (derecha) para el compuesto Co_2Tb_2(tea).

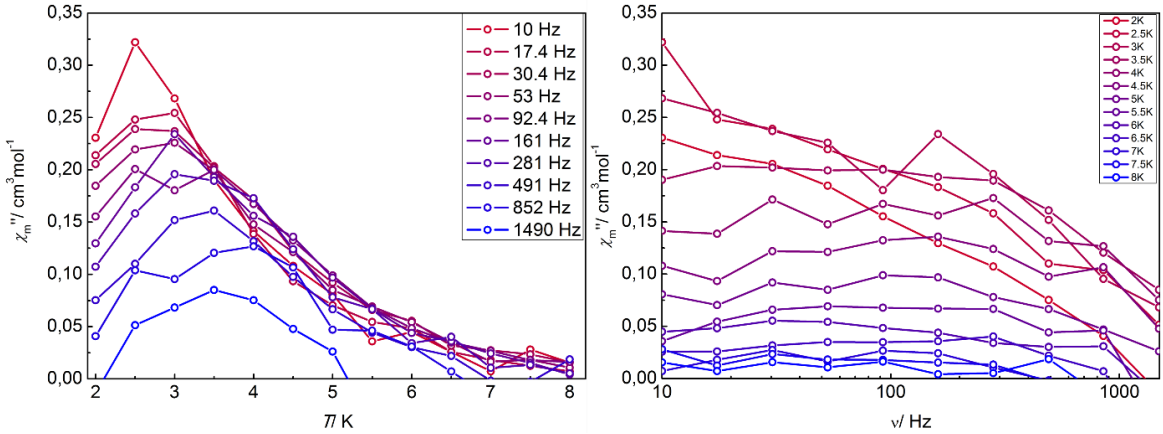


Figura 4-14. χ'' vs T (izquierda) y vs ν (derecha) para el compuesto Co_2Ho_2(tea).

4.4.2.3. Co_2Yb_2(tea)

Las medidas de susceptibilidad magnética AC para el compuesto Co_2Yb_2(tea) se presentan en las figuras 4-15 y 4-16, bajo un campo externo de 1,6 kOe. Este campo fue seleccionado en base a la magnitud máxima de dicha señal fuera de fase en la exploración a diferentes campos magnéticos externos.

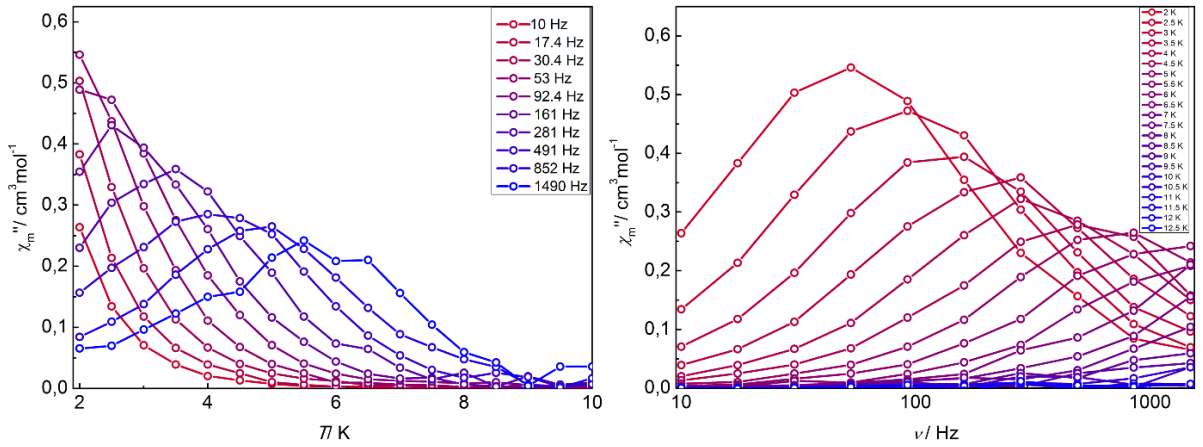


Figura 4-15. χ'' en función de la temperatura (izquierda) y de la frecuencia del campo oscilante (derecha). a un campo magnético externo de 1600 Oe.

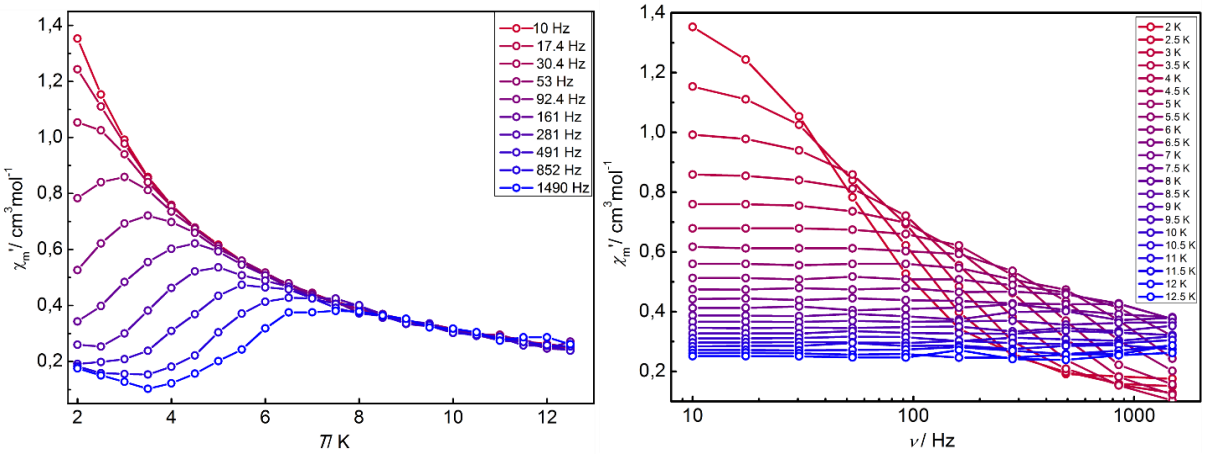


Figura 4-16. χ' en función de la temperatura (izquierda) y de la frecuencia del campo oscilante (derecha). a un campo aplicado de 1600 Oe.

Las medidas dinámicas en este compuesto revelan la presencia de un máximo en la señal fuera de fase, característico de un único mecanismo de relajación lenta de la magnetización. Además, puede observarse que el máximo se desplaza en frecuencia al variar la temperatura, sugiriendo que se trata de un mecanismo térmicamente activado. Los datos extraídos de estas medidas se utilizaron para realizar el diagrama de Cole-Cole correspondiente. Nuevamente se utilizó el modelo de Debye generalizado para obtener los tiempos característicos de relajación y se realizó el gráfico tipo Arrhenius correspondiente con los datos extraídos del mismo.

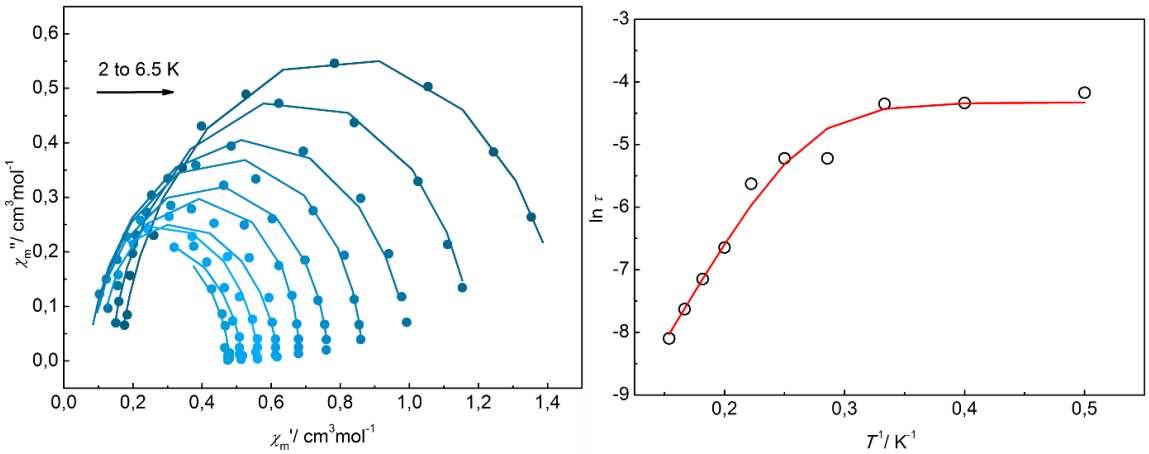


Figura 4-17. Izquierda: Diagrama de Cole-Cole para Co_2Yb_2(tea) a 1,6 kOe. Derecha: Gráfico de Arrhenius. en círculos se observan los valores extraídos de los ajustes con el modelo de Debye. la línea corresponde al ajuste con el mecanismo mencionado en el texto.

El gráfico de Arrhenius (Figura 4-17, derecha) muestra una dependencia lineal a altas temperaturas, por lo cual es esperable que un mecanismo del tipo Orbach predomine a esas temperaturas, con posibles contribuciones de otros mecanismos. El ajuste más satisfactorio, luego de analizar las diferentes posibles contribuciones, considera un mecanismo de tipo Orbach con una contribución de un mecanismo de tuneleo de la magnetización, activo a baja temperatura. Los valores obtenidos del ajuste para los parámetros relevantes se resumen en la Tabla 4-10.

Tabla 4-10. Parámetros dinámicos obtenidos para Co_2Yb_2(tea) a 1600 Oe.

τ_0= 2,1x10^{-6} s
U_{eff}= 23 cm^{-1}
τ_{QT}= 1,3x10^{-2} s

Al comparar esta barrera efectiva con el desdoblamiento electrónico del multiplete fundamental, calculado a partir de los parámetros de campo cristalino obtenidos de las propiedades magnéticas estáticas, se observa concordancia. Los parámetros de campo cristalino extraídos de las medidas estáticas predicen una barrera de aproximadamente 12 cm^{-1}, entre el estado fundamental ($|\pm 1/2\rangle(49\%); |\pm 3/2\rangle(31\%); |\pm 5/2\rangle(12\%)$) y el primer estado excitado ($|\pm 1/2\rangle(39\%); |\pm 3/2\rangle(38\%); |\pm 5/2\rangle(18\%)$).

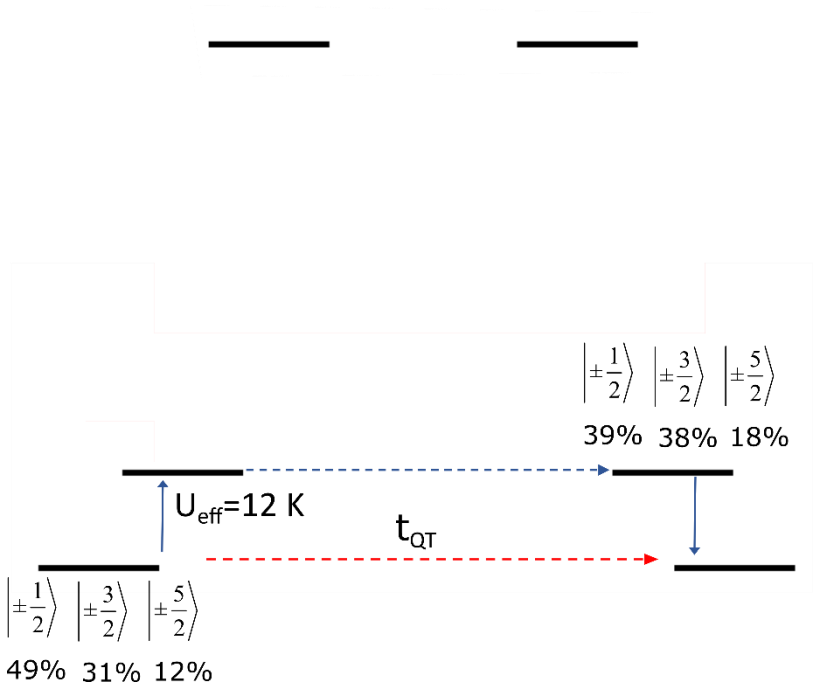


Figura 4-18. Representación de los estados de más baja energía en el multiplete fundamental J de Co_2Yb_2(tea).

4.4.2.4. Co_2Er_2(tea)

Las medidas de susceptibilidad magnética AC en función de la temperatura y frecuencia de campo magnético oscilante, para el compuesto Co_2Er_2(tea), se presentan en las figuras 4-19 y 4-20, bajo un campo magnético externo de 1,5 kOe. Nuevamente, la elección del campo externo, tiene su fundamento en que a 1,5 kOe se observa la máxima magnitud para la señal fuera de fase en la exploración con el campo magnético externo aplicado.

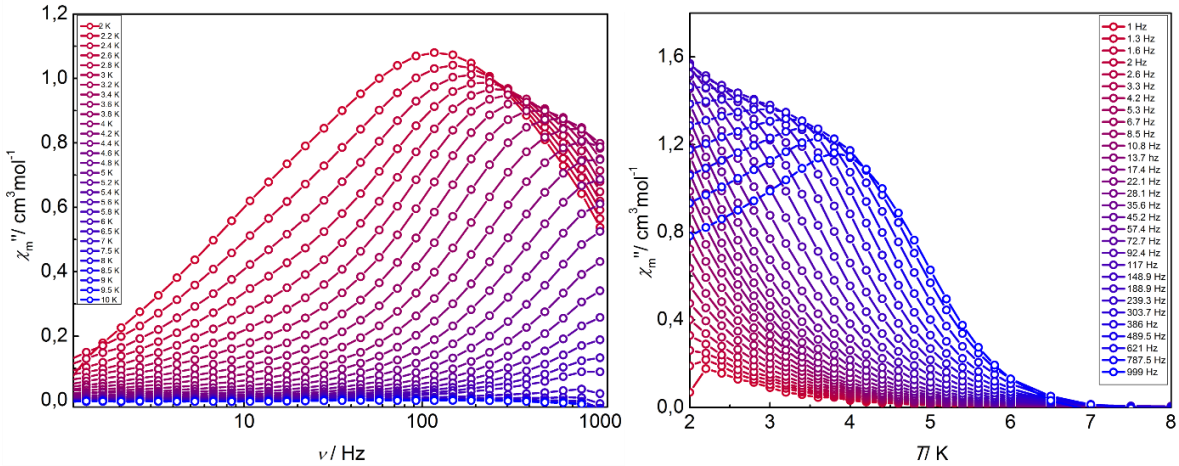


Figura 4-19. χ¨ en función de la temperatura (izquierda) y de la frecuencia del campo magnético oscilante (derecha) para Co_2Er_2(tea). bajo un campo magnético externo de 1500 Oe.

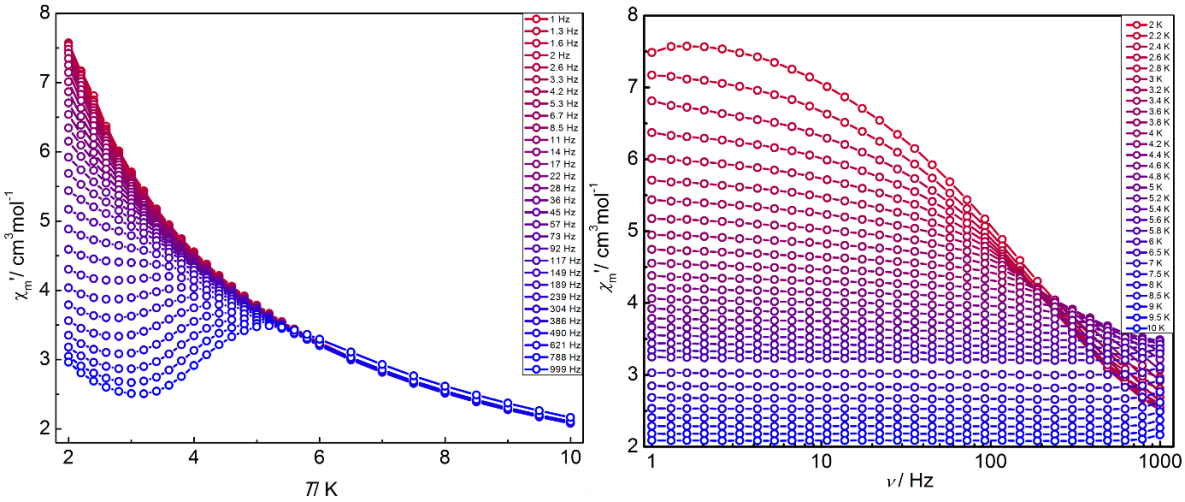


Figura 4-20. χ' en función de la temperatura (izquierda) y de la frecuencia del campo magnético oscilante (derecha) para Co_2Er_2(tea). bajo un campo magnético externo de 1500 Oe.

La Figura 4-19revela un sólo máximo en la señal fuera de fase, característico de un único mecanismo de relajación lenta de la magnetización. Además, dicho máximo se desplaza en frecuencia al modificar la temperatura, sugiriendo que se trata de un mecanismo térmicamente activado. Los valores de χ¨ y χ´ obtenidos se utilizaron para construir el correspondiente diagrama de Cole-Cole, utilizando nuevamente aquí el modelo de Debye generalizado para obtener los tiempos característicos de relajación. La información obtenida a partir de este ajuste permitió obtener el gráfico tipo Arrhenius.

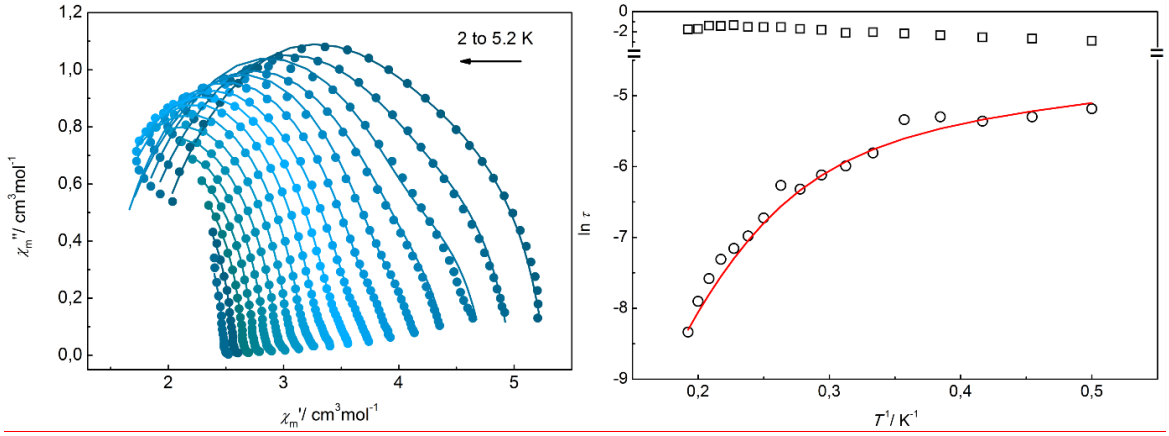


Figura 4-21. Izquierda: Diagrama de Cole-Cole para Co_2Er_2(tea) a 1.5 kOe. Derecha: gráfico de Arrhenius. en círculos se presentan los valores extraídos de los ajustes con el modelo de Debye. la línea corresponde al ajuste en base a los mecanismos mencionados en el texto.

El diagrama de Cole-Cole. en este caso, no muestra un único semicírculo, sino que se observa la presencia de un segundo proceso. Utilizando el modelo modificado de Debye presentado en el capítulo 2 (ecuación 2.20) se obtuvieron los tiempos característicos de relajación para ambos procesos. El primero de ellos, de tiempos característicos más largos, no presenta dependencia con la temperatura, lo cual demuestra que se trata de un mecanismo de tuneleo de la magnetización. Por otro lado, el segundo proceso. no exhibe una clara linealidad en el rango estudiado, consiguiéndose el mejor ajuste luego de considerar un mecanismo mixto del tipo Raman con un mecanismo de tuneleo de la magnetización (Tabla 4-11).

Tabla 4-11. Parámetros dinámicos obtenidos para Co_2Er_2(tea). a un campo magnético externo de 1500 Oe.

Proceso 1	Proceso 2
C_{ram}= 3.5x10^{-2} s^{-1} K^{-7}	
n=7	τ_{QT}= 0.103 s
τ_{QT}= 5.1x10^{-3} s	

4.4.2.5. Medidas dinámicas familia Co_2Ln_2(mdea)

Las medidas de susceptibilidad magnética AC revelaron que ninguno de los miembros sintetizados de esta familia exhibe señal fuera de fase a campo magnético externo nulo. Por lo tanto, con el objetivo de obtener más información acerca de estos sistemas, se exploró la dinámica de relajación de la magnetización bajo un campo magnético externo variable, entre 0 y 5 kOe, a una temperatura de 2 K.

4.4.2.6. Co_2Er_2(mdea)

Las medidas bajo campo magnético externo (Figura 4-22), muestran la señal fuera de χ_{AC} en función de la frecuencia de campo magnético oscilante a una temperatura de 2 K, para diferentes campos magnéticos externos aplicados. Se observan máximos en la señal fuera de fase a partir de campos magnéticos externos de 1000 Oe, indicando un comportamiento de SMM inducido por campo magnético externo. Se seleccionó un campo magnético externo de 5000 Oe para realizar las medidas de χ_{AC} en función de la temperatura y la frecuencia.

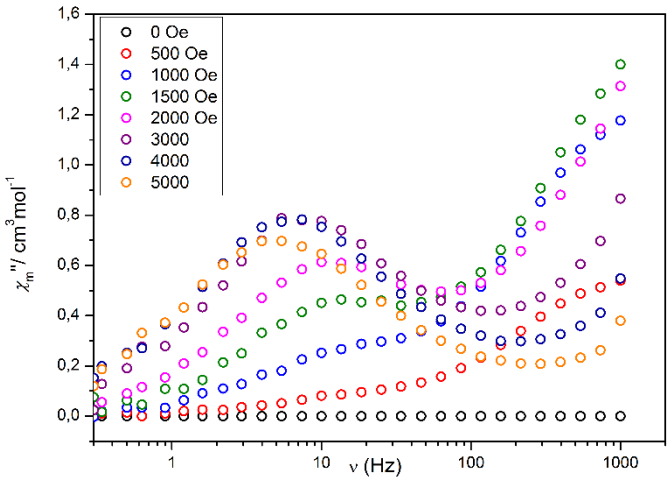


Figura 4-22. Exploración de la señal fuera de fase de χ_{AC} vs frecuencia a distintos campos magnéticos externos (0-5000 Oe) y una temperatura de 2K para el compuesto Co_2Er_2(mdea).

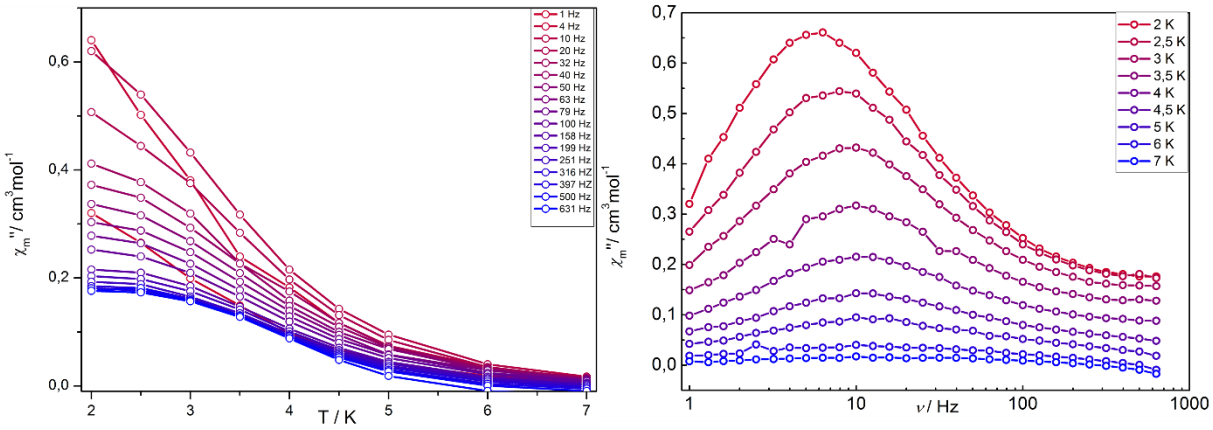


Figura 4-23. Señal de la respuesta fuera de fase de χ_{AC} en función de la temperatura (izquierda) y de la frecuencia del campo magnético oscilante (derecha) para Co_2Er_2(mdea). bajo un campo magnético externo de 5000 Oe.

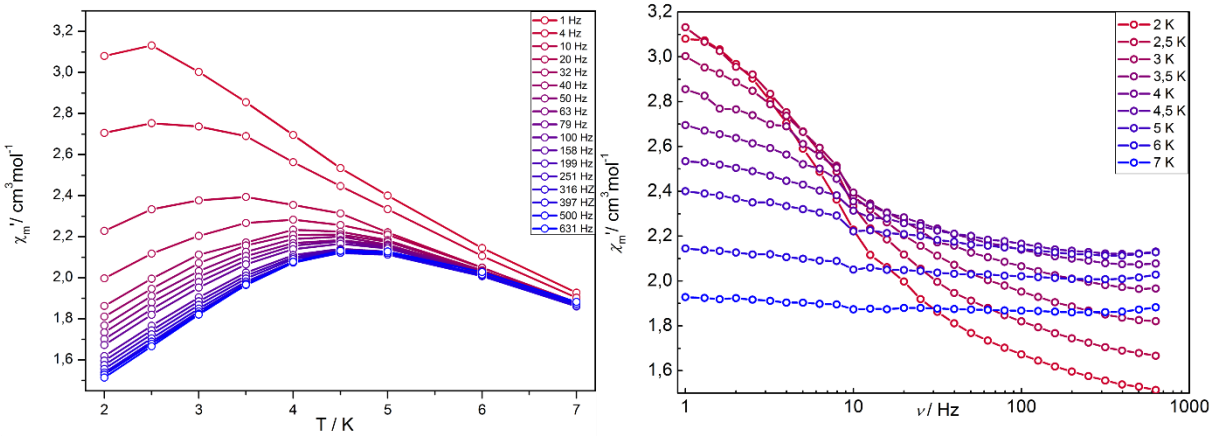


Figura 4-24. Señal de la respuesta en fase de χ_{AC} en función de la temperatura (izquierda) y de la frecuencia del campo magnético oscilante (derecha) para Co_2Er_2(mdea). bajo un campo magnético externo de 5000 Oe.

En la figura 4-23se observa un único máximo en la señal fuera de fase de χ_{AC} vs frecuencia de campo magnético oscilante, característico de un sólo proceso de relajación lenta de la magnetización. A partir de esta información, se intentó extraer los parámetros de la dinámica de relajación de la magnetización, realizando un tratamiento análogo al utilizado para los demás compuestos. Al realizar los diagramas de Cole-Cole se evidencia la presencia de un segundo proceso de relajación (no observado en los gráficos de χ_{AC} vs T y ν), el cual esta pobremente resuelto lo que dificulta la obtención de valores de tiempos característicos τ confiables. Dada esta dificultad, se intentó ajustar los datos de la respuesta fuera de fase en función de la frecuencia, utilizando solo la componente imaginaria de la respuesta AC del modelo de Debye modificado, enfoque utilizado por muchos autores a la hora de extraer parámetros dinámicos[95–98].

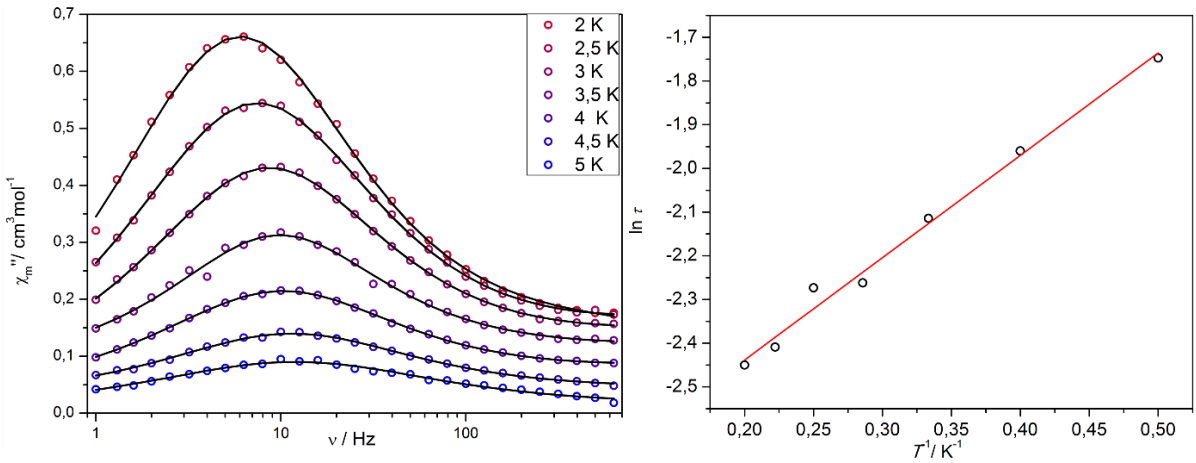


Figura 4-25. Izquierda: χ'' vs ν. las líneas representan el ajuste de los datos experimentales. Derecha: gráfico de Arrhenius para Co_2Er_2(mdea).

El gráfico de Arrhenius obtenido muestra una clara dependencia lineal del ln (τ) vs 1/T, característico de un mecanismo de relajación del tipo Orbach. El ajuste del mismo da como resultado una barrera de activación U_{eff}=2,34 K y un τ_0=0,055 s (Tabla 4-12). Es importante destacar que, si bien el ajuste de χ'' es satisfactorio, los valores deχ' no ajustan correctamente, evidenciando que no toda la muestra sigue el mecanismo de relajación caracterizado.

Tabla 4-12. Parámetros dinamicos obtenidos para Co_2Er_2(mdea). bajo un campo magnético externo de 5000 Oe.

U_{eff}= 2,34 K
τ_0 =0,055 s

4.4.2.7. Co_2Yb_2(mdea)

Las determinaciones bajo campo magnético externo para Co_2Yb_2(mdea) (Figura 4-26), muestran la señal fuera de fase de χ_{AC} en función de la frecuencia de campo magnético

oscilante a una temperatura de 2 K, para diferentes campos magnéticos aplicados. Se observan máximos en la señal fuera de fase de χ_{AC} a partir de campos magnéticos de 500 Oe, evidenciando un comportamiento de SMM inducido por campo magnético externo. Se seleccionó un campo magnético externo de 4000 Oe para realizar las medidas en función de la temperatura y caracterizar el proceso de relajación de la magnetización.

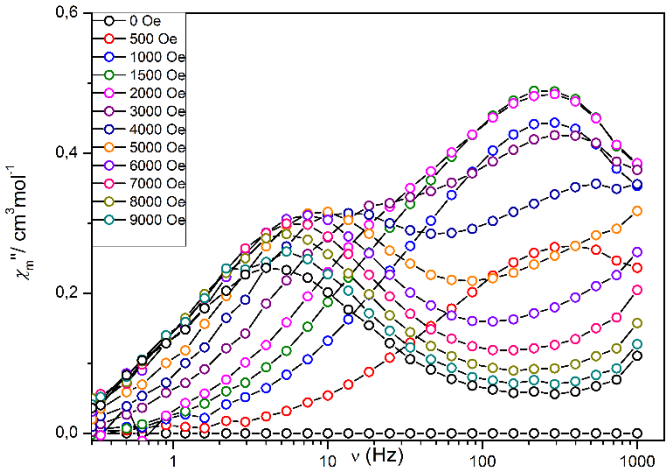


Figura 4-26. Exploración de la señal fuera de fase de χ_{AC} vs frecuencia a distintos campos magnéticos externos (0-9000 Oe) a una temperatura de 2K para el compuesto Co_2Yb_2(mdea).

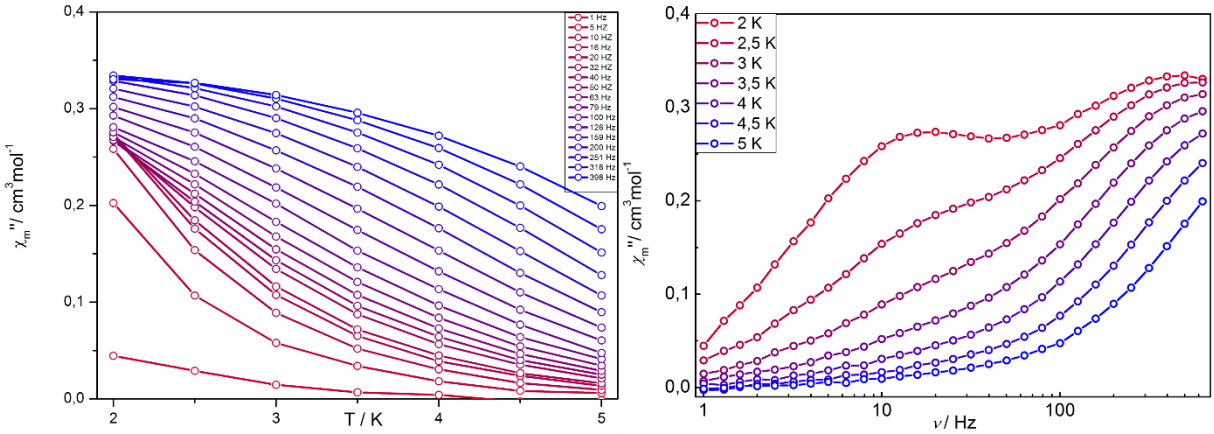


Figura 4-27. Señal de la respuesta fuera de fase de χ_{AC} en función de la temperatura (izquierda) y de la frecuencia del campo magnético oscilante (derecha) para Co_2Yb_2(mdea), bajo un campo magnético externo de 4000 Oe.

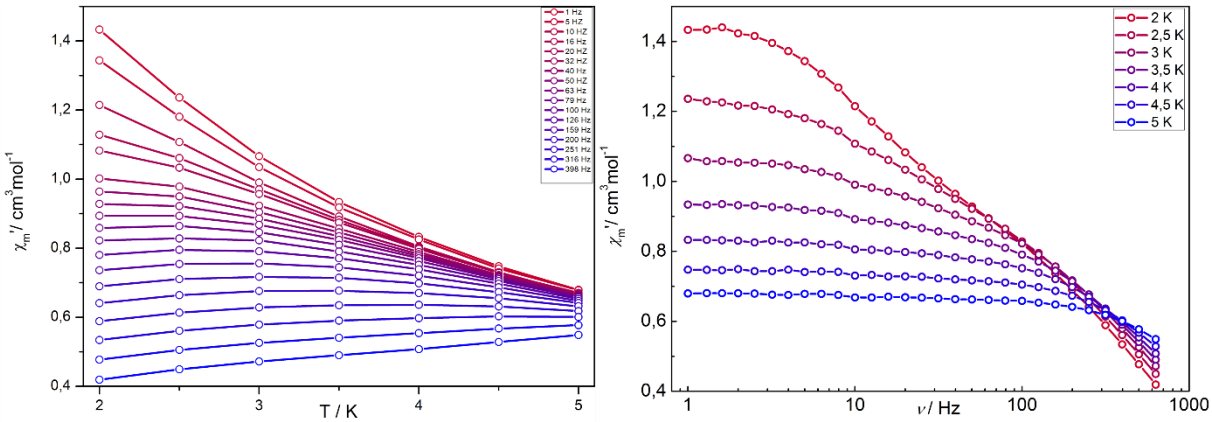


Figura 4-28. Señal de la respuesta en fase de χ_{AC} en función de la temperatura (izquierda) y de la frecuencia del campo magnético oscilante (derecha) para Co_2Yb_2(mdea). bajo un campo magnético externo de 4000 Oe.

Al igual que lo observado en el caso de Co_2Er_2(mdea) los diagramas de Cole-Cole de este compuesto no permitieron extraer tiempos característicos τ confiables, para el proceso de relajación lenta de la magnetización. Por lo tanto, se intentó nuevamente el ajuste de los datos de la señal fuera de fase de χ_{AC} en función de la frecuencia del campo oscilante utilizando el modelo de Debye modificado.

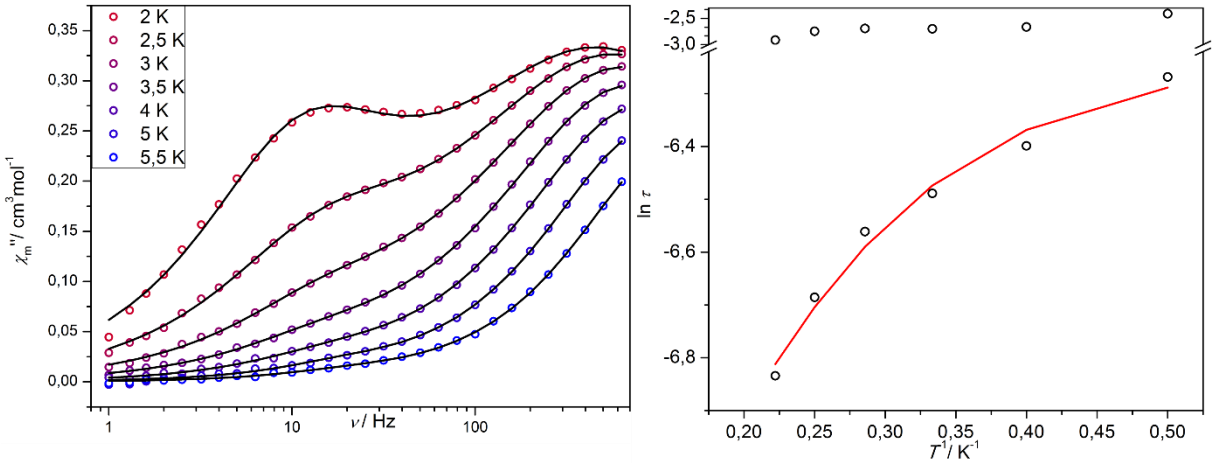


Figura 4-29. Izquierda: χ'' vs ν. las líneas negras representan el ajuste de los datos experimentales. Derecha: gráfico de Arrhenius para Co_2Yb_2(mdea).

Los tiempos característicos para la relajación de la magnetización, obtenidos para los dos procesos encontrados, muestran dependencias muy diferentes con la temperatura en el

gráfico de Arrhenius (Figura 4-29, derecha). Los valores obtenidos para el proceso más lento. de mayores tiempos característicos. no presentan una clara dependencia con la temperatura, sugiriendo un mecanismo de tuneleo de la magnetización. El segundo proceso (proceso más rápido), muestra una dependencia lineal en el rango de mayores temperaturas hasta alcanzar un *plateau* a menores temperaturas. El ajuste de este proceso de relajación se realizó considerando un mecanismo del tipo Orbach y una contribución correspondiente a un mecanismo de tuneleo de la magnetización (U_{eff}=9,6 K, τ_0=3.0x10^{-4} s, τ_{QT}=1,9x10^{-3} s)

Tabla 4-13. Parámetros dinámicos obtenidos para Co_2Yb_2(mdea). a 4000 Oe

τ_0= 3,0x10^{-4} s
U_{eff}= 9,6 K
τ_{QT}= 1,9x10^{-3} s

La Figura 4-26 señala la presencia de los dos procesos de relajación al variar el campo magnético externo a una temperatura de 2 K, la misma permite explorar la dependencia de los tiempos característicos de relajación de la magnetización en función del campo magnético.

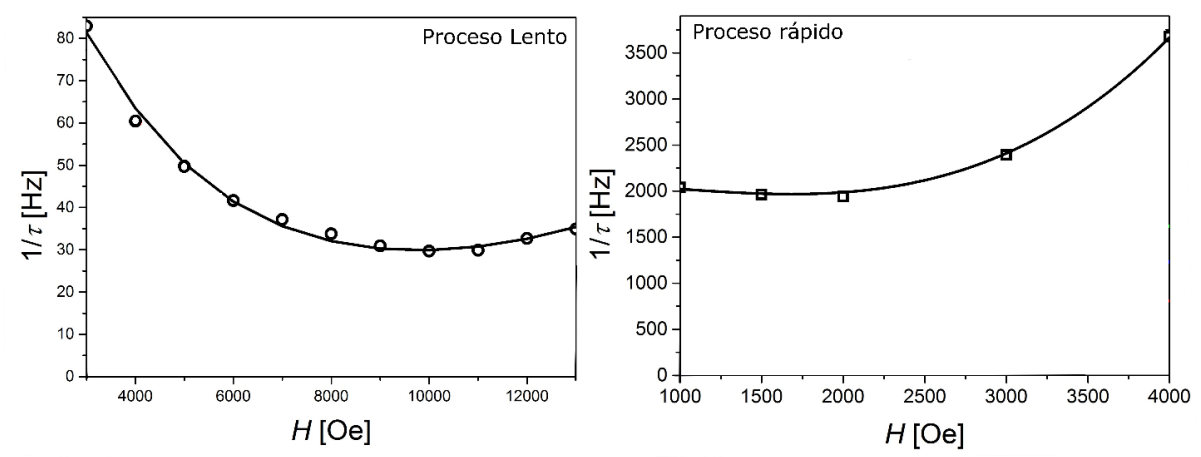


Figura 4-30. Dependencia de la frecuencia característica de relajación en función del campo magnético aplicado a T=2K. para los procesos mencionados en el texto.

El proceso lento puede ser ajustado considerando un mecanismo mixto de tuneleo de la magnetización con un mecanismo del tipo directo (ecuación 4.4). Los parámetros que

caracterizan a estos procesos se presentan en la ecuación 4.4, el análisis de la magnitud de los mismos muestra que el mecanismo de tuneleo de la magnetización es el preponderante.

$$\tau^{-1} = \frac{131.827}{1 + 7.147e^{-8} \cdot H^2} + 1e^{-16} \cdot H^4T + 6.639e^{-8} \cdot H^2T \qquad (4.4)$$

El proceso rápido también puede ser ajustado considerando un mecanismo mixto, como en el caso del proceso lento, pero en este caso, los 3 mecanismos son relevantes a la hora de describir la dependencia del tiempo característico de relajación con el campo magnético (ecuación 4.5).

$$\tau^{-1} = \frac{2110}{1 + 1.007e^{-7} \cdot H^2} + 2.684e^{-12} \cdot H^4T + 5.633e^{-5} \cdot H^2T \qquad (4.5)$$

4.5. Resonancia paramagnética electrónica de alta frecuencia.

Con la idea de complementar la información resultante de las medidas de susceptibilidad magnética y magnetización estáticas y dinámicas, se realizaron determinaciones de resonancia paramagnética electrónica de alta frecuencia o HF-EPR (por sus siglas en inglés: High field – electronic paramagnetic resonance), con el objetivo de profundizar la comprensión acerca del patrón de desdoblamiento energético del estado fundamental J de los diferentes Ln(III) en los compuestos Co_2Ln_2(tea) y Co_2Ln_2(mdea). En este caso, las medidas fueron realizadas en un equipo de frecuencia variable construido *ad-hoc,* el cual permite trabajar en un rango de frecuencias entre 190 GHz y 700 GHz, campos magnéticos entre 0 y 15 T y temperatura variable hasta los 2 K. En literatura se encuentran ejemplos de la utilización de este tipo de mediciones para el análisis de las propiedades magnéticas de sistemas mononucleares conteniendo iones Ln(III)[99,100], sin embargo, su utilización para el análisis de sistemas con dos centros de espín es escasa, limitándose en general a sistemas mixtos metal 3d-lantánido[48,101,102] o incluso sistemas lantánido-radical[103], observándose muy pocos ejemplos de su utilización en sistemas dinucleares de lantánidos[38]. En lo que respecta a este

trabajo de tesis, se realizó un análisis cualitativo de los espectros obtenidos para los compuestos sintetizados y se presentan resultados preliminares a partir de simulaciones dentro de la aproximación de pseudoespín para los dobletes de más baja energía.

4.5.1. Resultados y discusión

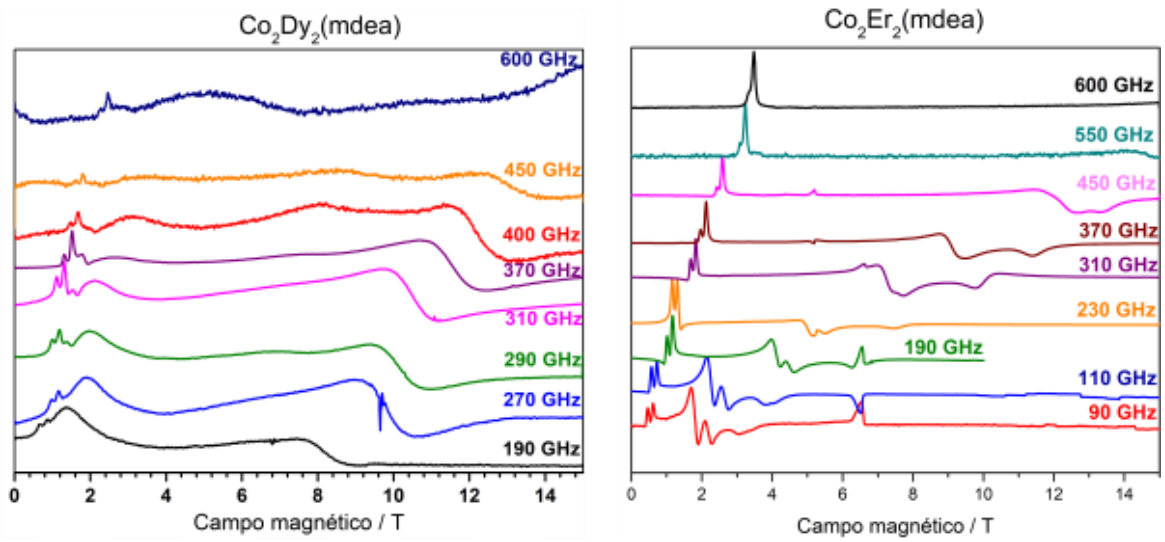


Figura 4-31. HF-EPR para los compuestos Co_2Dy_2(mdea) y Co_2Er_2(mdea) registrados a 5 K.

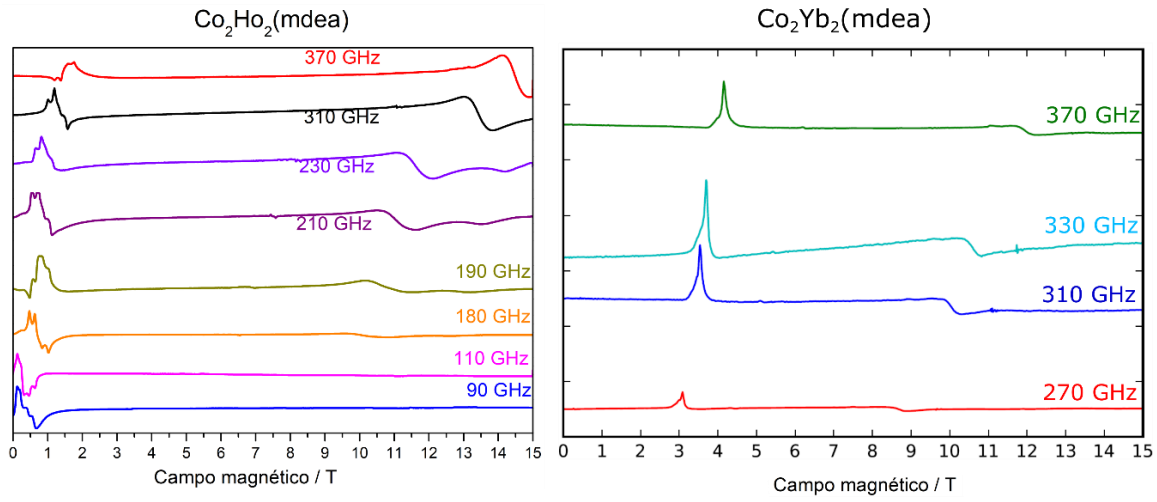


Figura 4-32. HF-EPR para los compuestos Co_2Ho_2(mdea) y Co_2Yb_2(mdea), registrados a 5 K.

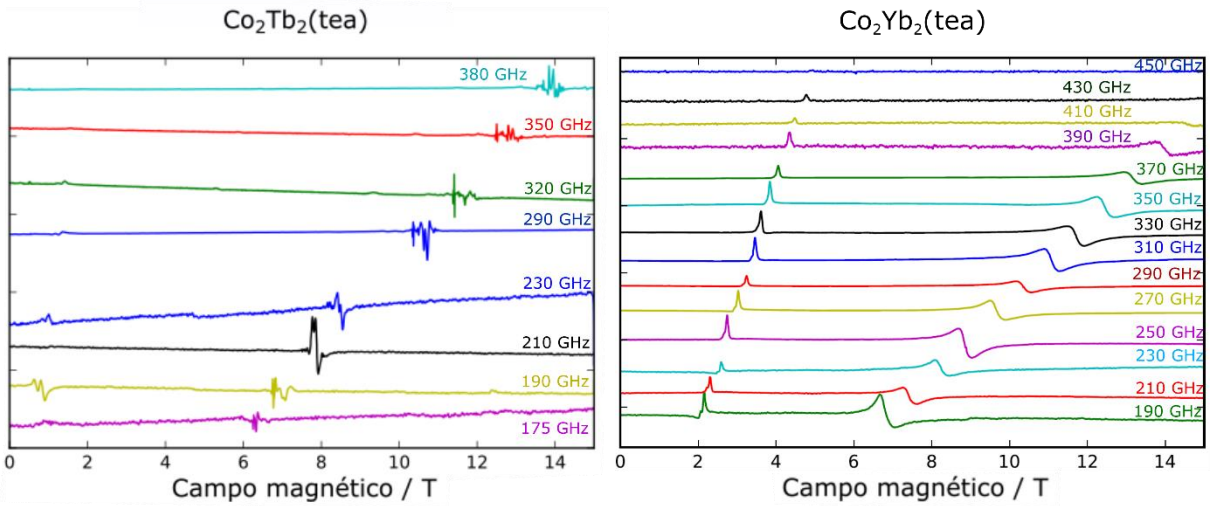


Figura 4-33. HF-EPR para los compuestos Co_2Yb_2(tea) (izquierda) y Co_2Tb_2(tea)(derecha) registrados a 5 K.

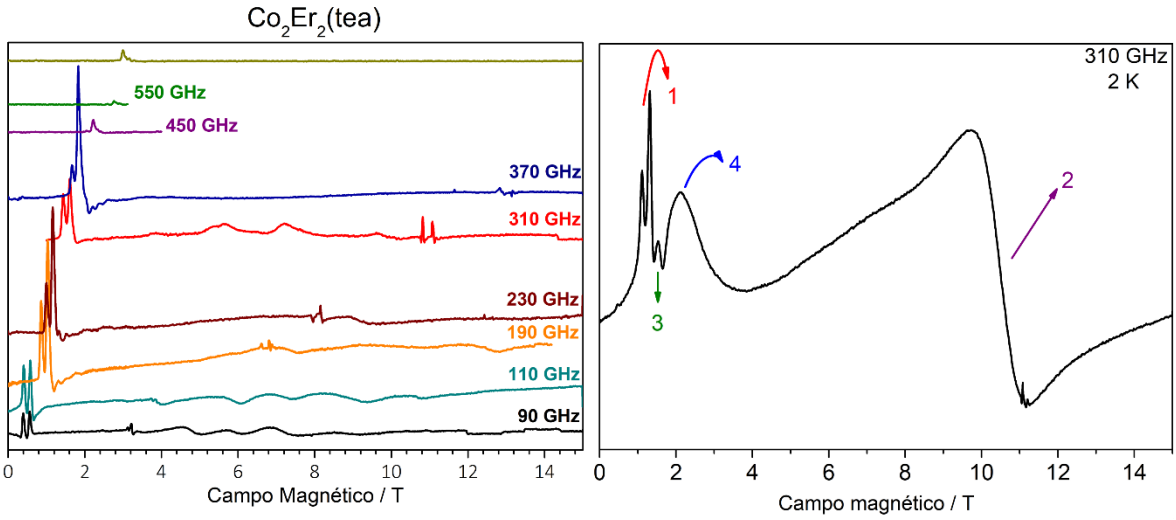


Figura 4-34. Izquierda: HF-EPR para Co_2Er_2(tea) a 2 K. Derecha: Nomenclatura de referencia para las señales encontradas en los espectros de las familias Co_2Ln_2 (tea) y Co_2Ln_2 (mdea).

En las figuras 4-31, 4-32, 4-33 y 4-34(izquierda) se observa que los miembros de las familias Co_2Ln_2(tea) y Co_2Ln_2(mdea) presentan espectros de EPR a baja temperatura ricos en señales. En todos los casos, se observa una señal doble, muy angosta, que aparece en la zona de campos bajos (señal 1,Figura 4-34), la misma, aparece parcialmente superpuesta a dos señales más anchas (señales 3 y 4,Figura 4-34) en los compuestos Co_2Dy_2(mdea) y Co_2Ho_2(mdea). Por último. se observa a campos magnéticos más altos una señal ancha intensa (señal 2,Figura 4-34). En los gráficos de frecuencia vs campo magnético. puede apreciarse que las señales se desplazan a campos superiores al aumentar la frecuencia de la microonda. En el compuesto

Co_2Tb_2(tea), la señal 1 presenta muy baja intensidad, mientras que se distingue con claridad la señal 2, de mayor intensidad.

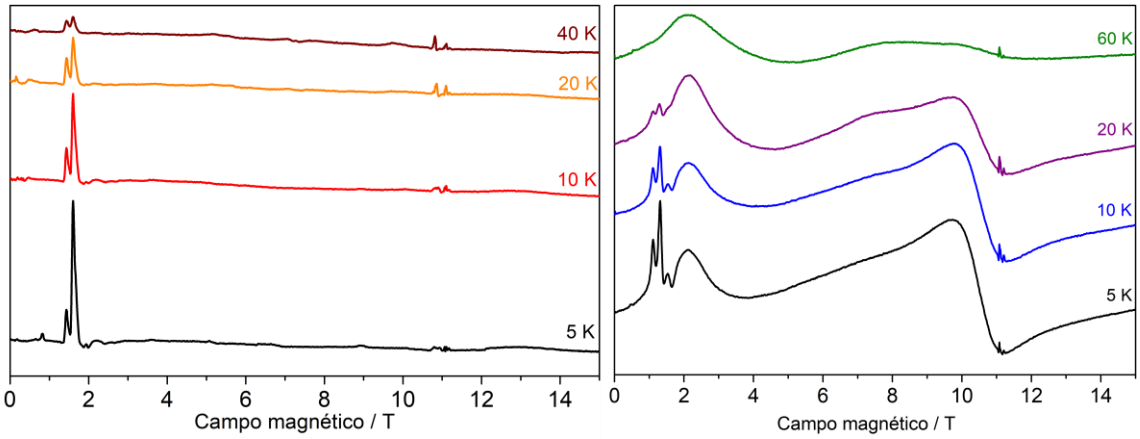


Figura 4-35. Dependencia de la intensidad de las señales con la temperatura para Co_2Er_2(tea) (izquierda) y Co_2Dy_2(mdea). a una frecuencia de 310 GHz.

Por otra parte, se analizó la dependencia de la intensidad de estas señales con la temperatura (Figura 4-35). En todos los casos se observa que la señal doble 1 disminuye su intensidad al aumentar la temperatura, lo cual es una clara evidencia de que las mismas corresponden a transiciones desde los estados de más baja energía, los cuales van disminuyendo en población al aumentar la temperatura. Una observación importante es que la relación de intensidades dentro de la señal doble va disminuyendo a medida que aumenta la temperatura. La señal 2 también disminuye en intensidad para todos los compuestos analizados a excepción del Co_2Er_2(tea), en el cual se observa un leve aumento de la intensidad con la temperatura (Figura 4-35). Las intensidades de las señales 3 y 4 no presentan una clara dependencia con la temperatura.

En base a estas observaciones preliminares se realizaron simulaciones con la intención de reproducir los resultados experimentales. Las mismas se llevaron adelante utilizando el programa Easyspin[104]. El modelo teórico empleado utiliza el Hamiltoniano de la ecuación 4.6, que considera únicamente los dobletes de más baja energía de cada ión lantánido. tratándolos como pseudoespines 1/2 con su correspondiente $\boldsymbol{g}_{\mathbf{eff}}$ e incorporando además el término de interacción de intercambio en su forma completa (es decir, como un tensor anisotrópico):

$$\hat{H} = \beta \vec{H} \boldsymbol{g} (\hat{S}_1 + \hat{S}_2) + \hat{S}_1 \boldsymbol{J} \hat{S}_2 \tag{4.6}$$

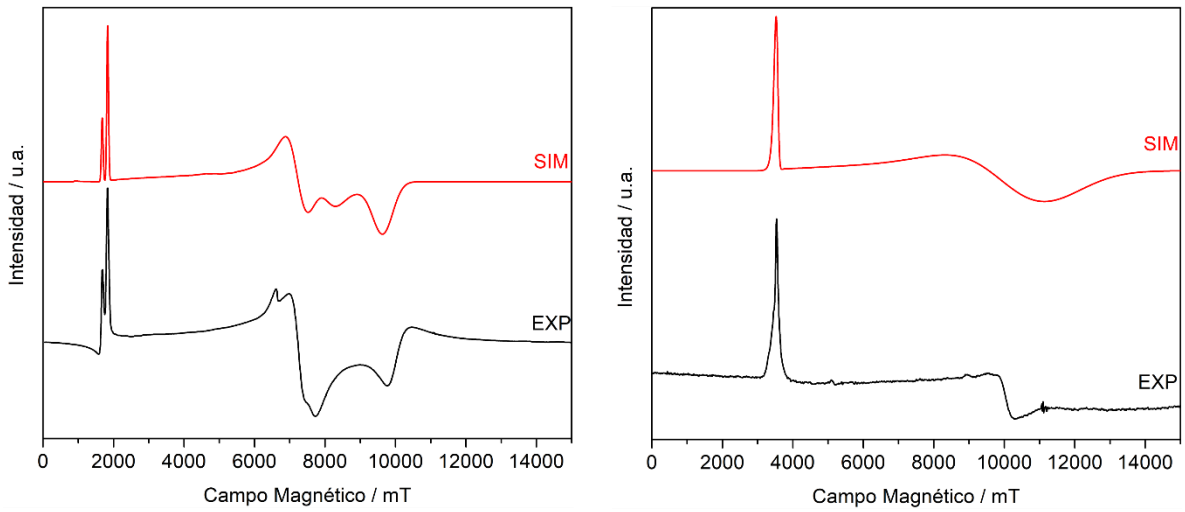


Figura 4-36. Espectros de EPR experimentales y simulados para los compuestos Co_2Er_2(mdea) y Co_2Yb_2(mdea) a 310 GHz y 5 K.

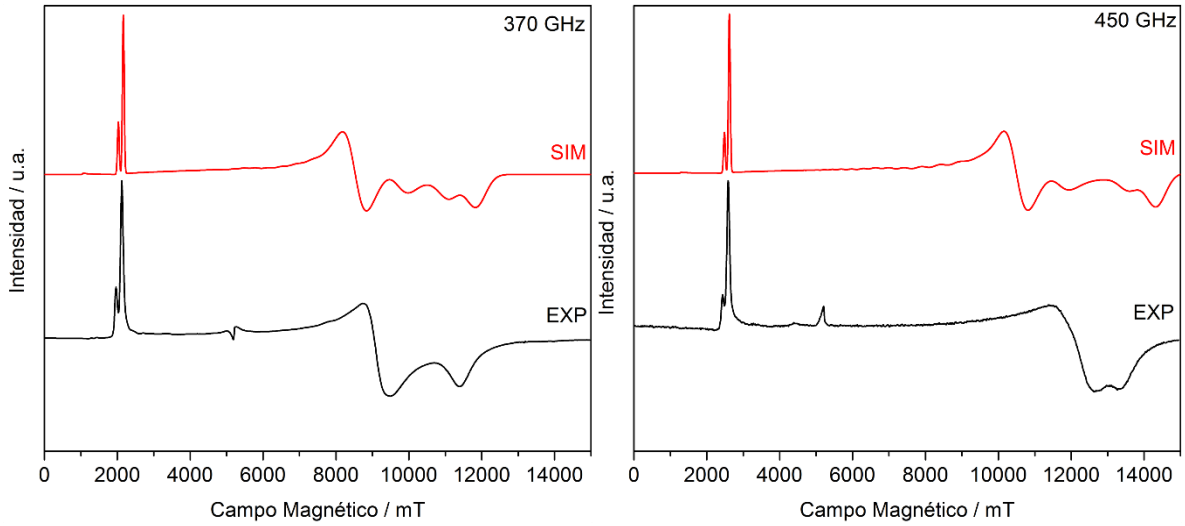


Figura 4-37. Espectros de EPR experimentales y simulados para el compuesto Co_2Er_2(mdea) a 370 GHz y 450 GHz, registrados a 5 K.

En las Figuras 4-36 y 4-37 se observan algunos ejemplos de las simulaciones realizadas. En todas las simulaciones fue necesario incluir un parámetro *g* anisotrópico y una constante de

intercambio J, también anisotrópica. Es importante destacar que la presencia del término de interacción de intercambio anisotrópica, es imprescindible para dar cuenta del desdoblamiento de la señal 1. La utilización de un término de intercambio isotrópico no logra reproducir el desdoblamiento de esta señal, obteniéndose un único pico. Los únicos dos compuestos en los cuales no fue posible una simulación satisfactoria, en esta aproximación de dos pseudo-espines ½, son Co_2Dy_2(mdea) y Co_2Ho_2(mdea). Si observamos nuevamente la Figura 4-31(izquierda), podemos apreciar que el espectro de Co_2Dy_2(mdea) contiene muchas más señales que el resto, con lo cual se puede especular que algunas de esas transiciones están asociadas a estados excitados de muy baja energía. Esta hipótesis se ve reforzada al no observar una disminución de la intensidad de las señales 3 y 4 al aumentar la temperatura. Esta información es consistente con la que se obtuvo de las determinaciones de susceptibilidad magnética AC, donde la ausencia de relajación lenta de la magnetización, incluso bajo campo magnético externo, sugiere fuertes contribuciones no axiales de campo cristalino y por ende elevada mezcla entre dobletes de baja energía.

La Figura 4-37muestra la simulación, utilizando los parámetros determinados a 310 GHz. a dos frecuencias mayores (370 GHz y 450 GHz). En la misma puede apreciarse que la simulación del pico 1 (doble) sigue siendo satisfactoria. pero la señal 2 (que aparece a campos altos) se desplaza a campos superiores que la obtenida por simulación. En base a esta información. es razonable suponer que la señal compleja, observada a campos altos, esté asociada a transiciones desde estados excitados de baja energía, con lo cual el modelo utilizado para describir los dobletes fundamentales de cada centro magnético no sea suficiente para poder describirlas.

La Tabla 4-14 presenta los valores de **g** y **J** obtenidos para todos los compuestos estudiados a 310 GHz, no se incluyen los compuestos Co_2Dy_2(mdea) y Co_2Ho_2(mdea) debido a que no es posible dar cuenta de todas las señales presentes en el espectro.

Tabla 4-14. Parámetros obtenidos para las simulaciones de los espectros de HF-EPR a 310 GHz y T=5K.

	g_x	g_y	g_z	J_{xx} (cm^{-1})	J_{yy} (cm^{-1})	J_{zz} (cm^{-1})
Co_2Yb_2(tea)	6,4	1,95	1,95	-0,6	-0,9	-0,6
Co_2Er_2(tea)	14,6	-	-	-0,1	-2,5	-0,1

Co_2Er_2(mdea)	12,6	2,9	2,3	-0,5	-1,4	-0,05
Co_2Yb_2(mdea)	6,3	2,1	2,1	-0,6	-0,9	-0,6

Los valores obtenidos para los g_{eff} de Co_2Er_2(tea) y Co_2Yb_2(tea) pueden ser contrastados con los obtenidos a partir de los ajustes de susceptibilidad magnética y magnetización. En el caso del compuesto de Er, el ajuste aportaba valores de g_x=0,1267, g_y=4,8709 y g_z=10,769 para el estado fundamental, mientras que para el compuesto de Yb se obtuvo un g_x=0,3378, g_y=0.8734 y g_z=6,779. En el caso de Co_2Yb_2(tea) se observa una concordancia del valor máximo de *g,* mientras que en el caso de Co_2Er_2(tea) este valor se encuentra más alejado.

Es importante mencionar que estos estudios son preliminares. dada la excesiva complejidad que muestran estos sistemas, pero permiten tener una imagen tentativa de los estados de más baja energía en los compuestos estudiados.

4.5.2. Conclusiones y perspectivas

Se sintetizaron compuestos pertenecientes a dos familias de compuestos isoestructurales. los cuales se caracterizaron estructural y magnéticamente.

El estudio de las propiedades magnéticas de la familia Co_2Ln_2(tea) reveló que ninguno de ellos presentaba comportamiento de magneto de molécula única a campo nulo, característica que si presentaba su análogo de disprosio estudiado en el capítulo 2. Nuevamente se utilizó la alineación de las cristalitas con el campo magnético como herramienta para determinar los parámetros de campo cristalino dentro del formalismo de Steven, que caracterizan el desdoblamiento energético del estado fundamental J. Se pudo utilizar la progresión de los parámetros de Steven axiales a lo largo de la serie de compuestos, incluyendo al compuesto de disprosio, para acotar los valores posibles. Para cada uno de los compuestos fue posible ajustar las medidas magnéticas DC incluyendo términos no axiales, que permiten, fenomenológicamente, dar cuenta del grado de mezcla de los estados m_J en el estado fundamental de cada uno de ellos. Este patrón de desdoblamiento del multiplete fundamental

J, para cada uno de los miembros de la familia, es concordante con los parámetros obtenidos de las medidas de susceptibilidad magnética AC.

Por su parte, el compuesto de Gd de esta familia, presenta características estructurales diferentes, formando un polímero unidimensional dimérico, el cual conserva el motivo estructural tipo mariposa observado en sus análogos no poliméricos. Su comportamiento magnético pudo ser analizado utilizando un Hamiltoniano de HDvV, del cual se desprende una constante de intercambio ferromagnética, la cual entrega argumentos para la implementación de una constante de intercambio en el análisis de las propiedades magnéticas de los demás miembros de la familia.

Por otro lado, las medidas de propiedades magnéticas estáticas de la familia Co_2Ln_2(mdea), no muestran un claro alineamiento de las cristalitas con el campo magnético, con lo cual, el análisis simultáneo para la obtención de los parámetros de campo cristalino no permitió obtener resultados confiables. Ninguno de los miembros de la familia de compuestos estudiados exhibió relajación lenta de la magnetización a campo magnético externo nulo, pero sí bajo un campo magnético externo aplicado. por lo que fue posible su caracterización como SMM inducidos por campo magnético externo.

4.5.3. Perspectivas

Como se ha mencionado en el capítulo 2, en literatura se encuentran muchos ejemplos actuales de sistemas dinucleares de Lantánidos con propiedades de magneto de molécula única. El estudio de nuevos sistemas es importante para lograr avances en el área, descifrar los parámetros que más afectan el comportamiento magnético (ligandos, metal 3d, lantánido. etc.). Estos aspectos resultan fundamentales para la obtención de nuevos compuestos con propiedades mejoradas, en lo relativo a su potencial aplicación tecnológica. Se continuará la síntesis de nuevos sistemas dinucleares y se complementará el estudio desarrollado en este trabajo de tesis con cálculos ab-initio y la medición de propiedades espectroscópicas, de manera de validar la metodología empleada y a la vez poder estudiar los sistemas en los cuales no se pueda implementar la misma.

CAPÍTULO 5:Materiales y métodos

5.1. Reactivos

5.1.1. $Ln(NO_3).xH_20$

Las sales de Lantánido utilizadas en todas las síntesis. de forma molecular general $Ln(NO_3)_3.xH_2O$. fueron preparadas a partir de la reacción de HNO_3(c) con el óxido correspondiente (Ln_2O_3).

$$Ln_2O_3(s) + 6\ HNO_3(c) \xrightarrow{Tamb} 2\ Ln(NO_3)_3xH_2O(ac) + 3\ H_2O(l)$$

Esta reacción se realiza en ligero exceso de Ln_2O_3.De esta manera al finalizar la misma se consume todo el HNO_3 utilizado. El Ln_2O_3 en exceso se filtra y se evapora el solvente bajo presión reducida. El sólido obtenido se almacena en desecador debido a la alta higroscopicidad del mismo.

5.1.2. Co_2Piv ($Co_2(OH_2)$ $(Piv)_4(HPiv)_4$)

El compuesto Co_2Piv utilizado en todas las síntesis como fuente de Cobalto fue sintetizado siguiendo métodos reportados en literatura[55].

5.1.3. Ligandos Auxiliares

Los ligandos auxiliares utilizados: trietanolamina ($teaH_3$) y metildietanolamina ($mdeaH_2$) son de origen comercial (Sigma Aldrich) y se utilizaron sin purificación previa.

5.2. Síntesis

5.2.1. Familia Co_2Ln_2(tea): Co_2Dy_2(tea). Co_2Tb_2(tea) y Co_2Ho_2(tea)

Se colocan en un balón de 50 ml 0,15 mmol de $Ln(NO_3)_3xH_2O$ y 0,10 mmol de Co_2Piv.Se agregan a la mezcla 20,0 ml de acetonitrilo y se agita, en presencia de aire, hasta disolución total. Una vez observada la completa disolución se añaden a la mezcla, de color violeta oscuro, 53,2 μl (0,40 mmol) de trietanolamina y 84,0ul (0,60 mmol) de trietilamina. La solución resultante de color *bordeaux* se agita durante una hora, se trasvasa a un vial tapado y se deja reposar a temperatura ambiente. Al cabo de 3 semanas se observa un sólido policristalino de color azul. El mismo se filtra y re-disuelve en 10 ml de una mezcla 1:1 metanol/acetonitrilo y se deja reposar tapado a temperatura ambiente. A las 2 semanas el producto final cristaliza en forma de bloques azules, con rendimientos del 10%. Los valores obtenidos para el análisis químico elemental, presentado en la Tabla 5-2, son consistentes con la estructura molecular resuelta a partir de difracción de rayos X.

5.2.2. Familia Co_2Ln_2(tea): Co_2Yb_2(tea)

Se colocan en un balón de 50 ml 0,15 mmol de $Yb(NO_3)_3xH_2O$y 0,10 mmol de Co_2Piv.Se agregan a la mezcla 20 ml de metanol y se agita, en presencia de aire, hasta disolución total. Una vez observada la completa disolución se añaden a la mezcla, de color rosa intenso, 53,2 μl (0,40 mmol) de trietanolamina y 84,0ul (0,60 mmol) de trietilamina. La solución resultante de color *bordeaux* se agita durante una hora. se trasvasa a un vial tapado y se deja reposar a temperatura ambiente. Al cabo de 4 semanas el producto final cristaliza, en forma de bloques azules, con un rendimiento del 14%. Los valores obtenidos para el análisis químico elemental, presentado en la Tabla 5-2, son consistentes con la estructura molecular resuelta a partir de difracción de rayos X.

5.2.3. Familia Co_2Ln_2(tea): Co_2Er_2(tea)

Se colocan en un balón de 50 ml 0,15 mmol de $Er(NO_3)_3xH_2O$y 0,10 mmol de Co_2Piv, se agregan a la mezcla 20 ml de una solución metanol/acetonitrilo 1:1 y se agita, en presencia de aire, hasta disolución total. Una vez observada la completa disolución se añaden a la mezcla, de color violeta, 53,2 µl (0,40 mmol) de trietanolamina y 84,0ul (0,60 mmol) de trietilamina. La solución resultante de color *bordeaux* se agita durante una hora, se trasvasa a un vial tapado y se deja reposar a temperatura ambiente. Al cabo de 4 semanas el producto final cristaliza, en forma de bloques azules, con un rendimiento del 16%. Los valores obtenidos para el análisis químico elemental, presentado en la Tabla 5-2, son consistentes con la estructura molecular resuelta a partir de difracción de rayos X.

5.2.4. Familia Co_2Ln_2(tea): $[Co_2Gd_2]_2$(tea)

Se colocan en un balón de 50 ml 0,15 mmol de $Gd(NO_3)_3xH_2O$ y 0,10 mmol de Co_2Piv, se agregan a la mezcla 20 ml de acetonitrilo y se agita, en presencia de aire, hasta disolución total. Una vez observada la completa disolución se añade a la mezcla, de color violeta oscuro, 53,2 µl (0,40 mmol) de trietanolamina y 84,0µl (0,60 mmol) de trietilamina. La solución resultante de color *bordeaux* se agita durante una hora, se trasvasa a un vial tapado y se deja reposar a temperatura ambiente. Al cabo de 4 semanas se observa un sólido policristalino de color azul, el mismo se filtra y re-disuelve en 10 ml de una mezcla 1:1 metanol/acetonitrilo y se deja reposar tapado a temperatura ambiente. A las 2 semanas el producto final cristaliza en forma de bloques azules, con un rendimiento del 25%. Los valores obtenidos para el análisis químico elemental, presentado en la Tabla 5-2, son consistentes con la estructura molecular resuelta a partir de difracción de rayos X.

Tabla 5-1. Reactivos utilizados en cada una de las síntesis de los compuestos de la familia Co_2Ln_2(tea).

	$Ln(NO_3)_3x\ H_2O$	Co_2Piv	Trietanolamina	Trietilamina
Co_2Dy_2(tea)	53,3 mg (0,153 mmol)	95,2 mg (0,101 mmol)	53,2 µl (0,399 mmol)	84,0µl (0,603 mmol)
Co_2Tb_2(tea)	60,0 mg (0,173 mmol)	97,8 mg (0,103 mmol)	53,2 µl (0,399 mmol)	84,0µl (0,603 mmol)
Co_2Ho_2(tea)	52,8 mg (0,150 mmol)	95,5 mg (0,101 mmol)	53,2 µl (0,399 mmol)	84,0µl (0,603 mmol)
Co_2Yb_2(tea)	55,0 mg (0,153 mmol)	95,0 mg (0,100 mmol)	53,2 µl (0,399 mmol)	84,0µl (0,603 mmol)
Co_2Er_2(tea)	57,3 mg (0,162 mmol)	95,9 mg (0,101 mmol)	53,2 µl (0,399 mmol)	84,0µl (0,603 mmol)
$[Co_2Gd_2]_2$(tea)	65,8 mg (0,148 mmol)	95,9 mg (0,101 mmol)	53,2 µl (0,399 mmol)	84,0µl (0,603 mmol)

Tabla 5-2. Análisis químico elemental para la familia Co_2Ln_2(tea).

	%C		**%N**		**%H**	
	Calculado	**Experimental**	**Calculado**	**Experimental**	**Calculado**	**Experimental**
Co_2Dy_2(tea)	37,9	37,9	2,4	2,3	6,4	6,4
Co_2Tb_2(tea)	37,8	37,8	2,0	1,9	6,2	6,2

Co_2Ho_2(tea)	37,5	37,4	2,0	2,2	6,2	6,1
Co_2Yb_2(tea)	37,0	37,1	2,0	2,1	6,1	5,9
Co_2Er_2(tea)	37,3	37,4	2,0	2,0	6,1	6,1
$[Co_2Gd_2]_2$(tea)	37,9	37,2	2,0	2,1	6,3	5,5

5.2.5. Síntesis de Co_4Dy_2(tea).

Se colocan en un balón de 50 ml 54,0 mg (0,155 mmol) de $Dy(NO_3)_3xH_2O$ y 95,3 mg (0,100 mmol) de Co_2Piv, se agregan a la mezcla 20 ml de acetonitrilo y se agita, en presencia de aire, hasta disolución total. Una vez observada la completa disolución se añade a la mezcla, de color rosa, 53,2 µl (0,40 mmol) de trietanolamina y 84,0µl (0,60 mmol) de trietilamina. La solución resultante de color violeta pálido se agita durante una hora, se transvasa a un vial tapado y se deja reposar a temperatura ambiente. Al cabo de 5 semanas el producto final cristaliza, en forma de placas azules. con un rendimiento del 10%. Los valores obtenidos para el análisis químico elemental, son consistentes con la estructura molecular resuelta a partir de difracción de rayos X. Calculado: %C 37.5, %N 2.9, %H 6.4; experimental: %C 37.3. %N 2.8. %H 6.4.

5.2.6. Familia Co_2Ln_2(mdea):

Se colocan en un balón de 50 ml 0,2 mmol de $Ln(NO_3)_3xH_2O$ y 0,10 mmol de Co_2Piv, se agregan a la mezcla 20 ml de acetonitrilo y se agita, en presencia de aire, hasta disolución total. Una vez observada la completa disolución se añade a la mezcla, de color violeta oscuro,46,0µl (0,40 mmol) de metildietanolamina y 84,0µl (0,60 mmol) de trietilamina. La solución resultante de color violeta oscuro se agita durante una hora, se trasvasa a un vial tapado y se deja reposar a temperatura ambiente. Al cabo de 2 semanas el producto final cristaliza en forma de bloques azules,20 y 28%. Los valores obtenidos para el análisis químico

elemental, presentado en la Tabla 5-4, son consistentes con la estructura molecular resuelta a partir de difracción de rayos X.

Tabla 5-3. Reactivos utilizados en cada una de las síntesis de los compuestos de la familia Co_2Ln_2(mdea).

	$Ln(NO_3)_3xH_2O$	Co_2Piv	metildietanolamina	Trietilamina
Co_2Dy_2(mdea)	79,2 mg (0,228 mmol)	95,7 mg (0,101 mmol)	46 µl (0,4 mmol)	84,0µl (0,6 mmol)
Co_2Ho_2(mdea)	70,6 mg (0,201 mmol)	95,1 mg (0,100 mmol)	46 µl (0,4 mmol)	84,0µl (0,6 mmol)
Co_2Yb_2(mdea)	73,0 mg (0,203 mmol)	95,0mg (0,100 mmol)	46 µl (0,4 mmol)	84,0µl (0,6 mmol)
Co_2Er_2(mdea)	71,8 mg (0,203 mmol)	94,7 mg (0,100 mmol)	46 µl (0,4 mmol)	84,0µl (0,6 mmol)

Tabla 5-4. Análisis químico elemental para la familia Co_2Ln_2(tea)

	%C		%N		%H	
	Calculado	**Experimental**	**Calculado**	**Experimental**	**Calculado**	**Experimental**
Co_2Dy_2(mdea)	36,4	35,6	2,1	2,2	6,0	5,8
Co_2Ho_2(mdea)	36,3	36,3	2,1	2,2	6,0	5,8
Co_2Yb_2(mdea)	35,9	36,3	2,1	2,2	5,9	5,9
Co_2Er_2(mdea)	36,2	36,0	2,1	2,1	5,9	5,9

5.3. Determinación estructural-Rayos X

Los datos de difracción por rayos X de monocristal se colectaron a 298 K (170K en los casos correspondientes), utilizando un difractómetro Oxford Xcalibur, Eos de detección de área CCD Gemini, equipado con una fuente de Mo-Kα (λ=0.71069 Å) y un monocromador de grafito. Los datos obtenidos fueron corregidos por absorción con el programa CrysAlisPro, Oxford Diffraction Ltd. Version 1.171.33.66, aplicando una corrección por absorción empírica que utiliza armónicos esféricos. implementada en el algoritmo de escalado SCALE3 ABSPACK[105].

Todas las estructuras fueron resueltas por el método de resolución directa utilizando SIR97[106] y refinadas con un ajuste de cuadrados mínimos en F^2 con SHELXL-2016[107], dentro del programa WinGX[108]. Los átomos de hidrógeno fueron añadidos geométricamente y refinados como átomos cabalgantes con un valor uniforme de U_{iso}.

En la estructura de los compuestos Co_2Dy_2(tea), Co_2Tb_2(tea), Co_2Ho_2(tea), Co_2Er_2(tea) y Co_2Yb_2(tea) los grupos metilos de 2 ligandos pivalatos, un átomo de carbono y uno de oxígeno de un fragmento del ligando trietanolamina, se encontraron desordenados alrededor de dos posiciones y se refinaron divididos con factores de ocupación libres.

En la estructura del compuesto $[Co_2Gd_2]_2$(tea), los grupos metilos de cinco ligandos pivalatos se encontraron desordenados en dos posiciones y fueron refinados divididos en las mismas con factor de ocupación libre.

Adjunto con este manuscrito se encuentran los archivos .cif de cada una de las estructuras analizadas en este trabajo de tesis.

5.4. Determinación de propiedades magnéticas

Las medidas magnéticas fueron realizadas con un magnetómetro SQUID Quantum Design XL-7 en la Universidad de Mainz, en colaboración con el grupo de magnetismo molecular dirigido por la Prof. Dr. Eva Rentschler y en la Universidad de Sttugart con el grupo dirigido por el Prof. Dr. Joris van Slageren. Todos los valores experimentales fueron corregidos teniendo en cuenta la contribución diamagnética del porta-muestra y de los átomos que constituyen la molécula, esto último utilizando las tablas de Pascal.

Las medidas magnéticas estáticas fueron llevadas a cabo entre 2 y 300 K a 1kOe. y a 2 K en el rango 1-70 kOe. Las medidas magnéticas dinámicas fueron llevadas a cabo con frecuencias oscilantes en el rango 10-1500 Hz, con una amplitud de campo AC de 3 Oe, tanto a campo magnético nulo o aplicado.

5.5. Ajuste de los datos de medidas magnéticas

Los valores de susceptibilidad magnética y magnetización fueron ajustados simultáneamente utilizando el programa PHI. Para la obtención del ajuste simultáneo de las curvas obtenidas para las muestras restringidas y móviles se siguió el siguiente procedimiento: se comienza el ajuste desde unos dados parámetros iniciales. iterativamente entre las muestras móviles y restringidas hasta lograr la convergencia de ambos conjuntos de parámetros (B_k^q). Se comienza utilizando solo los parámetrosB_2^0 y B_4^0 y sólo se añaden subsecuentemente más parámetros al ajuste si la convergencia con los parámetros previos no es alcanzada. Este procedimiento se acotó al limitar los valores de los parámetros de campo cristalino B_2^0 y B_4^0. a seguir una progresión con la cantidad de electrones f y llegar a una nueva convergencia.

5.6. Cálculo de cargas de Mulliken

Los cálculos de las cargas de Mulliken sobre los átomos de oxígeno de los ligandos del entorno de coordinación del ión Dy(III) se desarrollaron mediante cálculos puntuales de DFT, con criterios de convergencia ajustados (10^{-6} Eh), empleando el programa Gaussian 09. Se utilizó el funcional híbrido B3LYP y la base LanL2DZ que incluye pseudo-potenciales[109]. Todos los cálculos puntuales se realizaron a geometría fija, utilizando las coordenadas que surgen de las medidas de difracción de rayos X de monocristal.

5.7. Resonancia paramagnética electrónica de alta frecuencia

Los espectros de HF-EPR fueron medidos en un espectrómetro HF-EPR multibanda, construido *ad-hoc* en la Universidad de Stuttgart, en colaboración con el grupo de nano-magnetismo molecular y espectroscopía avanzada, dirigido por el Prof. Dr. Joris van Slageren. Se trabajó en un rango de frecuencias de 190 GHZ – 700 GHz y un rango de temperatura entre 5 y 60 K. La muestra es introducida en forma de un pellet compacto, compuesto por 25 mg de muestra. Las simulaciones de los espectros fueron llevadas a cabo con el programa EasySpin.

BIBLIOGRAFIA

(1) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. Magnetic Bistability in a Metal-Ion Cluster. *Nature* **1993**, *365*, 141–143.

(2) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barra, A. L.; Brunel, L. C.; Guillot, M. Alternating Current Susceptibility, High Field Magnetization, and Millimeter Band EPR Evidence for a Ground S = 10 State in $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4].2CH_3COOH.4H_2O$. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873–5874.

(3) Sessoli, R.; Tsai, H. L.; Schake, A. R.; Wang, S.; Vincent, J. B.; Folting, K.; Gatteschi, D.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. High-Spin Molecules: $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804–1816.

(4) Friedman, J. R.; Sarachik, M. P. Single-Molecule Nanomagnets. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2010**, *1*, 109–128.

(5) Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Moggach, S.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. A Record Anisotropy Barrier for a Single-Molecule Magnet. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2754–2755.

(6) Waldmann, O. A Criterion for the Anisotropy Barrier in Single-Molecule Magnets. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10035–10037.

(7) Ruiz, E.; Cirera, J.; Cano, J.; Alvarez, S.; Loose, C.; Kortus, J. Can Large Magnetic Anisotropy and High Spin Really Coexist? *Chem. Commun.* **2008**, 52–54.

(8) Neese, F.; Pantazis, D. A. What Is Not Required to Make a Single Molecule Magnet. *Faraday Discuss.* **2011**, *148*, 229–238.

(9) Kang, S.; Zheng, H.; Liu, T.; Hamachi, K.; Kanegawa, S.; Sugimoto, K.; Shiota, Y.; Hayami, S.; Mito, M.; Nakamura, T.; *et al.* A Ferromagnetically Coupled Fe42 Cyanide-Bridged Nanocage. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5955.

(10) Mossin, S.; Tran, B. L.; Adhikari, D.; Pink, M.; Heinemann, F. W.; Sutter, J.; Szilagyi, R. K.; Meyer, K.; Mindiola, D. J. A Mononuclear Fe(III) Single Molecule Magnet with a

3/2↔5/2 Spin Crossover. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13651–13661.

(11) Karasawa, S.; Zhou, G.; Morikawa, H.; Koga, N. Magnetic Properties of Tetrakis[4-(α-Diazobenzyl)pyridine]bis(thiocyanato- N)cobalt(II) in Frozen Solution after Irradiation. Formation of a Single-Molecule Magnet in Frozen Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13676–13677.

(12) Zhu, Y.-Y.; Cui, C.; Zhang, Y.-Q.; Jia, J.-H.; Guo, X.; Gao, C.; Qian, K.; Jiang, S.-D.; Wang, B.-W.; Wang, Z.-M.; *et al.* Zero-Field Slow Magnetic Relaxation from Single Co(ii) Ion: A Transition Metal Single-Molecule Magnet with High Anisotropy Barrier. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1802.

(13) Novikov, V. V.; Pavlov, A. A.; Nelyubina, Y. V.; Boulon, M.-E.; Varzatskii, O. A.; Voloshin, Y. Z.; Winpenny, R. E. P. A Trigonal Prismatic Mononuclear Cobalt(II) Complex Showing Single-Molecule Magnet Behavior. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9792–9795.

(14) Rajnák, C.; Titiš, J.; Fuhr, O.; Ruben, M.; Boča, R. Single-Molecule Magnetism in a Pentacoordinate Cobalt(II) Complex Supported by an Antenna Ligand. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 8200–8202.

(15) Zadrozny, J. M.; Liu, J.; Piro, N. A.; Chang, C. J.; Hill, S.; Long, J. R. Slow Magnetic Relaxation in a Pseudotetrahedral Cobalt(II) Complex with Easy-Plane Anisotropy. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3927.

(16) Wu, D.; Zhang, X.; Huang, P.; Huang, W.; Ruan, M.; Ouyang, Z. W. Tuning Transverse Anisotropy in Co(III)–Co(II)–Co(III) Mixed-Valence Complex toward Slow Magnetic Relaxation. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10976–10982.

(17) Vallejo, J.; Castro, I.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; De Munno, G.; Wernsdorfer, W.; Pardo, E. Field-Induced Slow Magnetic Relaxation in a Six-Coordinate Mononuclear Cobalt(II) Complex with a Positive Anisotropy. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15704–15707.

(18) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694–8695.

(19) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. Mononuclear Lanthanide Complexes with a Long Magnetization Relaxation Time at High Temperatures: A New Category of Magnets at the Single-Molecular Level. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11265–11271.

(20) Skomski, R. *Simple Models of Magnetism*; Oxford University Press, Ed.; New York, 2008.

(21) Ding, Y.-S.; Chilton, N. F.; Winpenny, R. E. P.; Zheng, Y.-Z. On Approaching the Limit of Molecular Magnetic Anisotropy: A Near-Perfect Pentagonal Bipyramidal Dysprosium(III) Single-Molecule Magnet. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 16071–16074.

(22) Stevens, K. W. H. Matrix Elements and Operator Equivalents Connected with the Magnetic Properties of Rare Earth Ions. *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **1951**, *65*, 209–215.

(23) Gorller-Walrand, C.; Binnemans, K. Rationalization of Crystal-Field Parametrization. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; 1996; Vol. 23, pp. 121–283.

(24) Benelli, C.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Guillou, O.; Pardi, L. Magnetic Properties of Tetranuclear Complexes Containing Exchange Coupled Ln2Cu2 (Ln = Gd, Dy) Species. *J. Magn. Magn. Mater.* **1990**, *83*, 522–524.

(25) Andruh, M.; Ramade, I.; Codjovi, E.; Guillou, O.; Kahn, O.; Trombe, J. C. Crystal Structure and Magnetic Properties of [Ln_2Cu_4] Hexanuclear Clusters (Where Ln = Trivalent Lanthanide). Mechanism of the gadolinium(III)-copper(II) Magnetic Interaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1822–1829.

(26) Paulovič, J.; Cimpoesu, F.; Ferbinteanu, M.; Hirao, K. Mechanism of Ferromagnetic Coupling in Copper(II)-Gadolinium(III) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3321–3331.

(27) Costes, J.-P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Laurent, J.-P. Is Ferromagnetism an Intrinsic Property of the Cu(II)/Gd(III) Couple? 1. Structures and Magnetic Properties of Two Novel Dinuclear Complexes with a μ-Phenolato−μ-Oximato (Cu,Gd) Core. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 169–173.

(28) Costes, J. P.; Dahan, F.; Dupuis, A. Is Ferromagnetism an Intrinsic Property of the

Cu(II)/Gd(III) Couple? 2. Structures and Magnetic Properties of Novel Trinuclear Complexes with μ-Phenolato-μ-Oximato (Cu-Ln-Cu) Cores (Ln = La, Ce, Gd). *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5994–6000.

(29) Costes, J.-P.; Dahan, F.; Dupuis, A. Influence of Anionic Ligands (X) on the Nature and Magnetic Properties of Dinuclear $LCuGdX_3 \cdot nH_2O$ Complexes (LH_2 Standing for Tetradentate Schiff Base Ligands Deriving from 2-Hydroxy-3-Methoxybenzaldehyde and X Being Cl, N_3C_2 , and CF_3COO). *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 165–168.

(30) Novitchi, G.; Wernsdorfer, W.; Chibotaru, L. F.; Costes, J.-P.; Anson, C. E.; Powell, A. K. Supramolecular "Double-Propeller" Dimers of Hexanuclear Cu(II)/Ln(III) Complexes: A $\{Cu_3Dy_3\}_2$ Single-Molecule Magnet. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48*, 1614–1619.

(31) Cirera, J.; Ruiz, E. Exchange Coupling in CuIIGdIII Dinuclear Complexes: A Theoretical Perspective. *Comptes Rendus Chim.* **2008**, *11*, 1227–1234.

(32) Caneschi, A.; Dei, A.; Gatteschi, D.; Sorace, L.; Vostrikova, K. Antiferromagnetic Coupling in a Gadolinium(III) Semiquinonato Complex. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2000**, *39*, 246–248.

(33) Dei, A.; Gatteschi, D.; Massa, C. A.; Pardi, L. A.; Poussereau, S.; Sorace, L. Spontaneous Symmetry Breaking in the Formation of a Dinuclear Gadolinium Semiquinonato Complex: Synthesis, High-Field EPR Studies, and Magnetic Properties. *Chemistry (Easton).* **2000**, *6*, 4580–4586.

(34) Lescop, C.; Luneau, D.; Belorizky, E.; Fries, P.; Guillot, M.; Rey, P. Unprecedented Antiferromagnetic Metal−Ligand Interactions in Gadolinium−Nitroxide Derivatives. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5472–5473.

(35) Lines, M. E. Orbital Angular Momentum in the Theory of Paramagnetic Clusters. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 2977.

(36) Tang, J.; Hewitt, I.; Madhu, N. T.; Chastanet, G.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Benelli, C.; Sessoli, R.; Powell, A. K. Dysprosium Triangles Showing Single-Molecule Magnet Behavior of Thermally Excited Spin States. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45*, 1729–1733.

(37) Gysler, M.; El Hallak, F.; Ungur, L.; Marx, R.; Hakl, M.; Neugebauer, P.; Rechkemmer, Y.;

Lan, Y.; Sheikin, I.; Orlita, M.; *et al.* Multitechnique Investigation of Dy 3 – Implications for Coupled Lanthanide Clusters. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4347–4354.

(38) Moreno Pineda, E.; Chilton, N. F.; Marx, R.; Dörfel, M.; Sells, D. O.; Neugebauer, P.; Jiang, S.; Collison, D.; van Slageren, J.; McInnes, E. J. L.; *et al.* Direct Measurement of dysprosium(III)···dysprosium(III) Interactions in a Single-Molecule Magnet. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5243.

(39) Langley, S. K.; Ungur, L.; Chilton, N. F. Single Molecule Magnetism in a Family of Related { $Co(III)_2Dy(III)_2$} Butterfly Complexes : Effects of Ligand Replacement on the Dynamics of Magnetic Relaxation . **2014**, 1–31.

(40) Ungur, L.; Langley, S. K.; Hooper, T. N.; Moubaraki, B.; Brechin, E. K.; Murray, K. S.; Chibotaru, L. F. Net Toroidal Magnetic Moment in the Ground State of a Dy6 Ring. *J. Am. Chem. Soc* **2012**, *134*, 18544–18577.

(41) Guo, Y. N.; Xu, G. F.; Gamez, P.; Zhao, L.; Lin, S. Y.; Deng, R. P.; Tang, J. K.; Zhang, H. J. Two-Step Relaxation in a Linear Tetranuclear Dysprosium(III) Aggregate Showing Single-Molecule Magnet Behavior. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8538–+.

(42) Lin, P. H.; Korobkov, I.; Wernsdorfer, W.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Murugesu, M. A Rare μ_4-O Centred Dy_4 Tetrahedron with Coordination-Induced Local Chirality and Single-Molecule Magnet Behaviour. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1535–1539.

(43) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Wernsdorfer, W. Quantum Tunneling of Magnetization in Lanthanide Single-Molecule Magnets: Bis(phthalocyaninato)terbium and Bis(phthalocyaninato)dysprosium Anions. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44*, 2931–2935.

(44) Katoh, K.; Asano, R.; Miura, A.; Horii, Y.; Morita, T.; Breedlove, B. K.; Yamashita, M. Effect of F-F Interactions on Quantum Tunnelling of the Magnetization: Mono- and Dinuclear Dy(III) Phthalocyaninato Triple-Decker Single-Molecule Magnets with the Same Octacoordination Environment. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7716–7725.

(45) Fukuda, T.; Matsumura, K.; Ishikawa, N. Influence of Intramolecular F-F Interactions on Nuclear Spin Driven Quantum Tunneling of Magnetizations in Quadruple-Decker Phthalocyanine Complexes Containing Two Terbium or Dysprosium Magnetic Centers. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 10447–10454.

(46) Guo, Y. N.; Xu, G. F.; Wernsdorfer, W.; Ungur, L.; Guo, Y.; Tang, J.; Zhang, H. J.; Chibotaru, L. F.; Powell, A. K. Strong Axiality and Ising Exchange Interaction Suppress Zero-Field Tunneling of Magnetization of an Asymmetric Dy2 Single-Molecule Magnet. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11948–11951.

(47) Blagg, R. J.; Ungur, L.; Tuna, F.; Speak, J.; Comar, P.; Collison, D.; Wernsdorfer, W.; McInnes, E. J. L.; Chibotaru, L. F.; Winpenny, R. E. P. Magnetic Relaxation Pathways in Lanthanide Single-Molecule Magnets. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 673–678.

(48) Ishida, T.; Watanabe, R.; Fujiwara, K.; Okazawa, A.; Kojima, N.; Tanaka, G.; Yoshii, S.; Nojiri, H. Exchange Coupling in TbCu and DyCu Single-Molecule Magnets and Related Lanthanide and Vanadium Analogs. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13609–13619.

(49) Long, J.; Habib, F.; Lin, P.-H.; Korobkov, I.; Enright, G.; Ungur, L.; Wernsdorfer, W.; Chibotaru, L. F.; Murugesu, M. Single-Molecule Magnet Behavior for an Antiferromagnetically Superexchange-Coupled Dinuclear Dysprosium(III) Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5319–5328.

(50) Li, J.; Wei, R.-M.; Pu, T.-C.; Cao, F.; Yang, L.; Han, Y.; Zhang, Y.-Q.; Zuo, J.-L.; Song, Y. Tuning Quantum Tunnelling of Magnetization through 3d–4f Magnetic Interactions: An Alternative Approach for Manipulating Single-Molecule Magnetism. *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *4*, 114–122.

(51) Vignesh, K. R.; Langley, S. K.; Murray, K. S.; Rajaraman, G. Quenching the Quantum Tunneling of Magnetization in Heterometallic Octanuclear {Tm(III)$_4$Dy(III)$_4$} (TM=Co and Cr) Single-Molecule Magnets by Modification of the Bridging Ligands and Enhancing the Magnetic Exchange Coupling. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 1654–1666.

(52) Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, J. R. Strong Exchange and Magnetic Blocking in N_2^{3-}-Radical-Bridged Lanthanide Complexes. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 538–542.

(53) Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, J. R. A N 2 3– Radical-Bridged Terbium Complex Exhibiting Magnetic Hysteresis at 14 K. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14236–14239.

(54) Chen, Y. C.; Liu, J. L.; Ungur, L.; Liu, J.; Li, Q. W.; Wang, L. F.; Ni, Z. P.; Chibotaru, L. F.; Chen, X. M.; Tong, M. L. Symmetry-Supported Magnetic Blocking at 20 K in Pentagonal

Bipyramidal Dy(III) Single-Ion Magnets. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2829–2837.

(55) Aromí, G.; Batsanov, A. S.; Christian, P.; Helliwell, M.; Parkin, A.; Parsons, S.; Smith, A. A.; Timco, G. A.; Winpenny, R. E. P. Synthetic and Structural Studies of Cobalt-Pivalate Complexes. *Chem. - A Eur. J.* **2003**, *9*, 5142–5161.

(56) Radu, I.; Kravtsov, V. C.; Ostrovsky, S. M.; Reu, O. S.; Krämer, K.; Decurtins, S.; Liu, S.-X.; Klokishner, S. I.; Baca, S. G. Tetranuclear $\{Co(II)_2Co(III)_2\}$, Octanuclear $\{Co(II)_4Co(III)_4\}$, and Hexanuclear $\{Co^{III}_3Dy^{III}_3\}$ Pivalate Clusters: Synthesis, Magnetic Characterization, and Theoretical Modeling. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2662–2676.

(57) Sheikh, J. A.; Clearfield, A. Modulating Magnetic Refrigeration through Structural Variation in $Co^{II/III}$–Gd^{III} Clusters. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2843–2848.

(58) Ma, H.-Y.; Li, Y.-W.; Zeng, S.-Y.; Wang, S.-N.; Yang, N.; Shao, X. Two New Dinuclear Metal Clusters (M_2) (M = Ni and Co) Constructed from a Rare Multidentate Ligand Involving Addition Reaction for In Situ Ligand Synthesis. *J. Clust. Sci.* **2016**, *27*, 1945–1952.

(59) Bilyachenko, A. N.; Yalymov, A. I.; Korlyukov, A. A.; Long, J.; Larionova, J.; Guari, Y.; Zubavichus, Y. V.; Trigub, A. L.; Shubina, E. S.; Eremenko, I. L.; *et al.* Heterometallic Na_6Co_3 Phenylsilsesquioxane Exhibiting Slow Dynamic Behavior in Its Magnetization. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 18563–18565.

(60) Liang, Z.; Zhang, D.; Ma, P.; Niu, J.; Wang, J. A $\{Co_4O_4\}$ Cubane Incorporated within a Polyoxoniobate Cluster. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 8380–8383.

(61) Ibrahim, M.; Lan, Y.; Bassil, B. S.; Xiang, Y.; Suchopar, A.; Powell, A. K.; Kortz, U. Hexadecacobalt(II)-Containing Polyoxometalate-Based Single-Molecule Magnet. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 4708–4711.

(62) Aromí, G.; Brechin, E. K. Synthesis of 3d Metallic Single-Molecule Magnets. In *Structure and Bonding*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2006; Vol. 122, pp. 1–67.

(63) Casanova, D.; Llunell, M.; Alemany, P.; Alvarez, S. The Rich Stereochemistry of Eight-Vertex Polyhedra: A Continuous Shape Measures Study. *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *11*, 1479–1494.

(64) Casanova, D.; Cirera, J.; Llunell, M.; Alemany, P.; Avnir, D.; Alvarez, S. Minimal Distortion

Pathways in Polyhedral Rearrangements. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1755–1763.

(65) Cirera, J.; Ruiz, E.; Alvarez, S. Shape and Spin State in Four-Coordinate Transition-Metal Complexes: The Case of the d6 Configuration. *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12*, 3162–3167.

(66) Pinsky, M.; Avnir, D. Continuous Symmetry Measures. 5. The Classical Polyhedra. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5575–5582.

(67) Bruno, I. J.; Cole, J. C.; Edgington, P. R.; Kessler, M.; Macrae, C. F.; McCabe, P.; Pearson, J.; Taylor, R. New Software for Searching the Cambridge Structural Database and Visualizing Crystal Structures. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **2002**, *58*, 389–397.

(68) Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. Mercury : Visualization and Analysis of Crystal Structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 453–457.

(69) Langley, S. K.; Chilton, N. F.; Ungur, L.; Moubaraki, B.; Liviu, F.; Murray, K. S.; Chemistry, P. Heterometallic Tetranuclear [$Ln^{III}_2Co^{III}_2$] Complexes Including Suppression of Quantum Tunneling of Magnetization in the [$Dy^{III}_2Co^{III}_2$] Single Molecule.

(70) Langley, S. K.; Chilton, N. F.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. Anisotropy Barrier Enhancement via Ligand Substitution in Tetranuclear {$Co(III)_2Ln(III)_2$} Single Molecule Magnets. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6965–6967.

(71) Langley, S. K.; Chilton, N. F.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. Single-Molecule Magnetism in {$Co^{III}_2Dy^{III}_2$}-Amine-Polyalcohol-Acetylacetonate Complexes: Effects of Ligand Replacement at the Dy^{III} Sites on the Dynamics of Magnetic Relaxation. *Inorg. Chem. Front.* **2015**, *2*, 867–875.

(72) Langley, S. K.; Wielechowski, D. P.; Chilton, N. F.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. A Family of {$Cr^{III}_2Ln^{III}_2$} Butterfly Complexes: Effect of the Lanthanide Ion on the Single-Molecule Magnet Properties. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10497–10503.

(73) Upadhyay, A.; Das, C.; Langley, S. K.; Murray, K. S.; Srivastava, A. K.; Shanmugam, M. Heteronuclear Ni(II)–Ln(III) (Ln = La, Pr, Tb, Dy) Complexes: Synthesis and Single-Molecule Magnet Behaviour. *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 3616–3626.

(74) Langley, S. K.; Wielechowski, D. P.; Vieru, V.; Chilton, N. F.; Moubaraki, B.; Chibotaru, L.

F.; Murray, K. S. The First 4d/4f Single-Molecule Magnet Containing a {Ru(III)$_2$Dy(III)$_2$} Core. *Chem. Commun. (Camb).* **2015**, *51*, 2044–2047.

(75) Chilton, N. F.; Anderson, R. P.; Turner, L. D.; Soncini, A.; Murray, K. S. PHI: A Powerful New Program for the Analysis of Anisotropic Monomeric and Exchange-Coupled Polynuclear D - and F -Block Complexes. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1164–1175.

(76) Lin, P.-H.; Burchell, T. J.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Wernsdorfer, W.; Murugesu, M. A Polynuclear Lanthanide Single-Molecule Magnet with a Record Anisotropic Barrier. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48*, 9489–9492.

(77) Long, J.; Habib, F.; Lin, P.-H. H.; Korobkov, I.; Enright, G.; Ungur, L.; Wernsdorfer, W.; Chibotaru, L. F.; Murugesu, M. Single-Molecule Magnet Behavior for an Antiferromagnetically Superexchange-Coupled Dinuclear Dysprosium(III) Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5319–5328.

(78) Chibotaru, L. F.; Ungur, L.; Soncini, A. The Origin of Nonmagnetic Kramers Doublets in the Ground State of Dysprosium Triangles: Evidence for a Toroidal Magnetic Moment. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 4126–4129.

(79) Ungur, L.; Le Roy, J. J.; Korobkov, I.; Murugesu, M.; Chibotaru, L. F. Fine-Tuning the Local Symmetry to Attain Record Blocking Temperature and Magnetic Remanence in a Single-Ion Magnet. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2014**, *53*, 4413–4417.

(80) Chibotaru, L. F.; Ungur, L. Ab Initio Calculation of Anisotropic Magnetic Properties of Complexes. I. Unique Definition of Pseudospin Hamiltonians and Their Derivation. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 64112.

(81) Gregson, M.; Chilton, N. F.; Ariciu, A.-M.; Tuna, F.; Crowe, I. F.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Collison, D.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P.; *et al.* A Monometallic Lanthanide Bis(methanediide) Single Molecule Magnet with a Large Energy Barrier and Complex Spin Relaxation Behaviour. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 155–165.

(82) Aravena, D.; Ruiz, E. Shedding Light on the Single-Molecule Magnet Behavior of Mononuclear Dy III Complexes. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13770–13778.

(83) Huang, X.-C.; Vieru, V.; Chibotaru, L. F.; Wernsdorfer, W.; Jiang, S.-D.; Wang, X.-Y.

Determination of Magnetic Anisotropy in a Multinuclear Tb ^{III} -Based Single-Molecule Magnet. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10373–10376.

(84) Dörfel, M.; Kern, M.; Bamberger, H.; Neugebauer, P.; Bader, K.; Marx, R.; Cornia, A.; Mitra, T.; Müller, A.; Dressel, M.; *et al.* Torque-Detected Electron Spin Resonance as a Tool to Investigate Magnetic Anisotropy in Molecular Nanomagnets. *Magnetochemistry* **2016**, *2*, 25.

(85) El Hallak, F.; Neugebauer, P.; Barra, A.-L.; van Slageren, J.; Dressel, M.; Cornia, A. Torque-Detected ESR of a tetrairon(III) Single Molecule Magnet. *J. Magn. Reson.* **2012**, *223*, 55–60.

(86) Chilton, N. F.; Collison, D.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P.; Soncini, A. An Electrostatic Model for the Determination of Magnetic Anisotropy in Dysprosium Complexes. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1–7.

(87) Baldoví, J. J.; Gaita-Ariño, A.; Coronado, E. Modeling the Magnetic Properties of Lanthanide Complexes: Relationship of the REC Parameters with Pauling Electronegativity and Coordination Number. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12535–12538.

(88) Shrivastava, K. N. Raman Relaxation Times in Electronic Systems. *Phys. Status Solidi* **1972**, *51*, 377–387.

(89) Singh, A.; Shrivastava, K. N. Optical-Acoustic Two-Phonon Relaxation in Spin Systems. *Phys. Status Solidi* **1979**, *95*, 273–277.

(90) Shrivastava, K. N. Theory of Spin–Lattice Relaxation. *Phys. status solidi* **1983**, *117*, 437–458.

(91) Casimir, H. B. G.; du Pré, F. K. Note on the Thermodynamic Interpretation of Paramagnetic Relaxation Phenomena. *Physica* **1938**, *5*, 507–511.

(92) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ort. Gaussian09.

(93) Ishikawa, N. Simultaneous Determination of Ligand-Field Parameters of Isostructural Lanthanide Complexes by Multidimensional Optimization. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*,

5831–5835.

(94) Abragam, A.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; Reprint ed.; Oxford University Press, 2012.

(95) Zhang, L.; Chimamkpam, T.; Onet, C. I.; Zhu, N.; Clérac, R.; Schmitt, W. Anion-Directed Supramolecular Chemistry Modulating the Magnetic Properties of Nanoscopic Mn Coordination Clusters: From Polynuclear High-Spin Complexes to SMMs. *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 17705–17713.

(96) Feng, X.; Liu, J.-L.; Pedersen, K. S.; Nehrkorn, J.; Schnegg, A.; Holldack, K.; Bendix, J.; Sigrist, M.; Mutka, H.; Samohvalov, D.; *et al.* Multifaceted Magnetization Dynamics in the Mononuclear Complex [Re IV Cl 4 (CN) 2] 2−. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12905–12908.

(97) Visinescu, D.; Alexandru, M.-G.; Madalan, A. M.; Jeon, I.-R.; Mathonière, C.; Clérac, R.; Andruh, M. A New Family of [$Cu^{II}Ln^{III}M^{V}$] Heterotrimetallic Complexes (Ln = La, Gd, Tb; M = Mo, W): Model Systems to Probe Exchange Interactions and Single-Molecule Magnet Properties. *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 7642–7649.

(98) Ding, M.; Cutsail III, G. E.; Aravena, D.; Amoza, M.; Rouzières, M.; Dechambenoit, P.; Losovyj, Y.; Pink, M.; Ruiz, E.; Clérac, R.; *et al.* A Low Spin Manganese(IV) Nitride Single Molecule Magnet. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6132–6140.

(99) Ghosh, S.; Datta, S.; Friend, L.; Cardona-Serra, S.; Gaita-Arino, A.; Coronado, E.; Hill, S. Multi-Frequency EPR Studies of a Mononuclear Holmium Single-Molecule Magnet Based on the Polyoxometalate $[Ho^{III}(W_5O_{18})_2]^{9-}$. *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 13697–13704.

(100) Comba, P.; Großhauser, M.; Klingeler, R.; Koo, C.; Lan, Y.; Müller, D.; Park, J.; Powell, A.; Riley, M. J.; Wadepohl, H. Magnetic Interactions in a Series of Homodinuclear Lanthanide Complexes. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 11247–11258.

(101) Watanabe, R.; Fujiwara, K.; Okazawa, A.; Tanaka, G.; Yoshii, S.; Nojiri, H.; Ishida, T. Chemical Trend of Ln-M Exchange Couplings in Heterometallic Complexes with Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er and M = Cu, V. *Chem. Commun. (Camb).* **2011**, *47*, 2110–2112.

(102) Okazawa, A.; Nogami, T.; Nojiri, H.; Ishida, T. Ferromagnetic Dy - Ni and

Antiferromagnetic Dy - Cu Couplings in. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9763–9765.

(103) Kanetomo, T.; Kihara, T.; Miyake, A.; Matsuo, A.; Tokunaga, M.; Kindo, K.; Nojiri, H.; Ishida, T. Giant Exchange Coupling Evidenced with a Magnetization Jump at 52 T for a Gadolinium-Nitroxide Chelate. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 3310–3314.

(104) Stoll, S.; Schweiger, A. EasySpin, a Comprehensive Software Package for Spectral Simulation and Analysis in EPR. *J. Magn. Reson.* **2006**, *178*, 42–55.

(105) SCALE3 ABSPACK: Empirical Absorption Correction, CrysAlis Software Package, 2006.

(106) Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Cascarano, G. L.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. G. G.; Polidori, G.; Spagna, R. SIR 97: A New Tool for Crystal Structure Determination and Refinement. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.

(107) Sheldrick, G. M. A Short History of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.

(108) Farrugia, L. J. WinGX and ORTEP for Windows : An Update. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849–854.

(109) Wadt, W. R.; Hay, P. J. Ab Initio Effective Core Potentials for Molecular Calculations. Potentials for Main Group Elements Na to Bi. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284–298.