



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica,

Analítica y Química Física

**Compuestos heterometálicos basados en iones Cr(III) y  
Ln(III): estudio del efecto del acoplamiento de intercambio  
en el comportamiento de imán de molécula única**

Tesis presentada para optar al título de Doctora de la  
Universidad de Buenos Aires, área de Química Inorgánica,  
Química Analítica y Química Física.

Lic. Raquel Daiana Jacqueline

Cabrosi

**Director de Tesis:** Dr. Pablo Alborés

**Consejero/a de Estudios:** Dr. Darío Estrin

**Lugar de trabajo:** Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, FCEN, UBA. Instituto de Química Física de los materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE - CONICET).

**Fecha de presentación:** Buenos Aires, 23/10/2024

## **Compuestos heterometálicos basados en iones Cr(III) y Ln(III): estudio del efecto del acoplamiento de intercambio en el comportamiento de imán de molécula única**

Desde su descubrimiento en el año 1993, los imanes de molécula única (SMMs) han recibido una enorme atención debido a su potencial utilización en el almacenamiento de información y la computación cuántica, y se han sintetizado y caracterizado una miríada de ellos. Sin embargo, luego de más de 30 años de desarrollo, su aplicación tecnológica no ha sido posible debido a distintos fenómenos que disminuyen el desempeño de los SMMs, entre ellos el fenómeno de tuneleo cuántico de la magnetización (QTM). En este sentido, la síntesis de compuestos heterometálicos que contienen metales  $4f$  y  $3d$  da lugar a sistemas acoplados en los que el QTM podría suprimirse.

El objetivo central de esta Tesis es la síntesis de compuestos heterometálicos que combinan metales  $3d$  y  $4f$ , explorando en particular el uso del ion Cr(III) como fuente de metal  $3d$ , en la búsqueda de imanes de molécula única capaces de suprimir parcialmente el mecanismo de tuneleo de la magnetización. Se sintetizaron las familias de compuestos: **(i)**  $[Cr_2^{III}Ln^{III}_2(OCH_3)_2(Htea)_2(piv)_6]$  ( $Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb / Y$ , H<sub>3</sub>tea = trietanolamina, piv = trimetilacetato), **(ii)**  $[Cr^{III}_3Ln^{III}_3(mdea)_3(piv)_8(OH)_4(H_2O)]$  y **(iii)**  $[Cr^{III}_4Ln^{III}_2(mdea)_2(piv)_{10}(OH)_4]$  ( $Ln = Gd, Dy / Y$ , H<sub>2</sub>mdea = N-metil-dietanolamina), las cuales presentan motivos metálicos con distintas topologías. La caracterización estructural de los mismos se realizó mediante medidas de difracción de rayos X de monocrystal y la caracterización magnética se llevó a cabo a partir de medidas de magnetometría estática y dinámica. A partir de estas últimas se pudieron determinar los estados electrónicos basales de cada sistema, y los mecanismos involucrados en la relajación lenta de la magnetización. Particularmente, en los compuestos donde se observó comportamiento SMM, se vio que este surge como una combinación entre la fuerte anisotropía intrínseca de los iones  $4f$  y la magnitud significativa del acoplamiento de intercambio Cr(III)-Ln(III), dando lugar a estados acoplados a través de los cuales se desfavorece el mecanismo de tuneleo.

Palabras clave: Magnetismo molecular, imanes de molécula única, lantánidos, cromo.

## **Heterometallic compounds based on Cr(III) and Ln(III) ions: exchange coupling influence on their single molecule magnet behavior**

Since their discovery in 1993, single molecule magnets (SMMs) have received enormous attention due to their potential use in information storage and quantum computing, and a myriad of them have been synthesized and characterized. However, after more than 30 years of development, technological application has not been possible due to various phenomena that decrease the performance of SMMs, including the quantum tunneling of magnetization (QTM) phenomenon. In this regard, the synthesis of heterometallic compounds containing *4f* and *3d* metals results in exchange coupled systems where QTM could be suppressed.

The main objective of this Thesis is the synthesis of heterometallic compounds combining *3d* and *4f* metals, exploring particularly the utilization of Cr(III) ion as a *3d* metal source, in the search for single molecule magnets that are able to partially suppress the tunneling mechanism of magnetization. The following compounds were synthesized: **(i)**  $[\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{Htea})_2(\text{piv})_6]$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb} / \text{Y}$ , H<sub>3</sub>tea = triethanolamine, piv = trimethylacetate), **(ii)**  $[\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{Ln}^{\text{III}}_3(\text{mdea})_3(\text{piv})_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})]$  and **(iii)**  $[\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{mdea})_2(\text{piv})_{10}(\text{OH})_4]$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy} / \text{Y}$ , H<sub>2</sub>mdea = N-methyl-diethanolamine), which present metallic motifs with different topologies. These compounds were structurally characterized by single crystal X-ray diffraction measurements while the magnetic characterization was performed by static and dynamic magnetometry. It was possible to determine the basal electronic states of each system, and the mechanisms involved in the slow relaxation of the magnetization. Particularly, in the compounds where SMM behavior was observed, it was found that it arises as a combination between the strong intrinsic anisotropy of the *4f* ions and the sizeable Cr(III)-Ln(III) exchange coupling, leading to exchange states which suppress the tunneling mechanism.

**Keywords:** Molecular magnetism, single molecule magnets, lanthanides, chromium.

A mi mamá y papá.

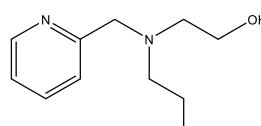
# Índice

<b>Capítulo 1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1. Aspectos generales de magnetismo .....	1
1.1.1. El momento angular del electrón .....	1
1.1.2. Efecto Zeeman .....	2
1.1.3. Magnetización.....	4
1.1.4. Susceptibilidad magnética.....	6
1.1.5. Diamagnetismo y paramagnetismo .....	7
1.1.6. Magnetismo en las distintas escalas .....	8
1.2. Imanes de molécula única (SMMs).....	11
1.2.1. Historia.....	11
1.2.2. El hamiltoniano de espín.....	12
1.2.3. Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-van Vleck.....	14
1.2.4. El hamiltoniano de desdoblamiento de campo nulo (ZFS) .....	17
1.2.5. SMMs basados en iones lantánidos (4f).....	20
1.2.6. Estructura electrónica de lantánidos.....	21
1.2.7. Efecto del campo cristalino .....	23
1.2.8. Hamiltoniano de campo cristalino.....	27
1.2.9. Acoplamiento entre iones 4f-4f y 4f-3d.....	28
1.3. Mecanismos de relajación de la magnetización .....	29
1.3.1. Origen del tuneldeo cuántico de la magnetización (QTM).....	32
1.3.2. Supresión del QTM.....	34
1.4. Medidas de la relajación magnética .....	35
1.4.1. Magnetometría AC y DC .....	35
1.5. Metodologías <i>ab-initio</i> .....	39
1.6. Motivación de la Tesis.....	42
<b>Capítulo 2. Familia {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>} (Ln = Gd, Dy / Y).....</b>	<b>44</b>
2.1. Introducción .....	44
2.2. Resultados y discusión .....	48
2.2.1. Estrategia sintética .....	48
2.2.2. Caracterización y descripción estructural .....	49

2.2.3. Propiedades magnéticas DC.....	54
2.2.3.1 Sistemas isotrópicos: 1-Cr <sub>2</sub> Gd <sub>2</sub> tea <sub>2</sub> y 3-Cr <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> tea <sub>2</sub> .....	55
2.2.3.2 Sistema anisotrópico: 2-Cr <sub>2</sub> Dy <sub>2</sub> tea <sub>2</sub> .....	59
2.2.4. Dinámica de la magnetización mediante magnetometría DC y AC .....	67
2.3. Conclusiones parciales.....	75
<b>Capítulo 3. Familia {Cr<sub>2</sub><sup>III</sup>Ln<sub>2</sub><sup>III</sup>tea<sub>2</sub>}</b> (Ln = Tb, Ho, Er, Tm, Yb).....	<b>77</b>
3.1. Introducción .....	77
3.2. Resultados y discusión .....	79
3.2.1. Estrategia sintética .....	79
3.2.2. Caracterización y descripción estructural .....	80
3.2.3. Propiedades magnéticas DC.....	83
3.2.4. Dinámica de la magnetización mediante magnetometrías AC y DC .....	95
3.3. Conclusiones parciales.....	105
<b>Capítulo 4. Familia {Cr<sub>3</sub><sup>III</sup>Ln<sub>3</sub><sup>III</sup>mdea<sub>3</sub>}</b> (Ln = Gd, Dy / Y).....	<b>107</b>
4.1. Introducción .....	107
4.2. Resultados y discusión.....	110
4.2.1. Estrategia sintética .....	110
4.2.2. Caracterización y descripción estructural .....	111
4.2.3. Propiedades magnéticas DC.....	115
4.2.3.1 Sistemas isotrópicos: 1-Cr <sub>3</sub> Gd <sub>3</sub> mdea <sub>3</sub> y 3-Cr <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> mdea <sub>3</sub> .....	116
4.2.3.2 Sistema anisotrópico: 2-Cr <sub>3</sub> Dy <sub>3</sub> mdea <sub>3</sub> .....	120
4.2.4. Dinámica de la magnetización mediante técnica de magnetometría AC .....	130
4.3. Conclusiones parciales.....	134
<b>Capítulo 5. Familia {Cr<sub>4</sub><sup>III</sup>Ln<sub>2</sub><sup>III</sup>mdea<sub>2</sub>}</b> (Ln = Gd, Dy / Y).....	<b>136</b>
5.1. Introducción .....	136
5.2. Resultados y discusión .....	137
5.2.1. Estrategia sintética .....	137
5.2.2. Caracterización y descripción estructural .....	138
5.2.3. Propiedades magnéticas DC.....	142
5.2.3.1 Sistemas isotrópicos: 1-Cr <sub>4</sub> Gd <sub>2</sub> mdea <sub>2</sub> y 3-Cr <sub>4</sub> Y <sub>2</sub> mdea <sub>2</sub> .....	143
5.2.3.2 Sistema anisotrópico: 2-Cr <sub>4</sub> Dy <sub>2</sub> mdea <sub>2</sub> .....	148
5.2.4. Dinámica de la magnetización mediante técnica de magnetometría AC .....	154
5.2.5. Conclusiones parciales .....	160

<b>Capítulo 6. Conclusiones generales y perspectivas .....</b>	<b>162</b>
<b>Capítulo 7. Materiales y métodos.....</b>	<b>166</b>
7.1. Reactivos.....	166
7.2. Síntesis .....	166
7.2.1. Familia $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{tea}_2\}$ ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb} / \text{Y}$ ) .....	167
7.2.2. Familia $\{\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{Ln}^{\text{III}}_3\text{mdea}_3\}$ ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy} / \text{Y}$ ) .....	168
7.2.3. Familia $\{\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{mdea}_2\}$ ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy} / \text{Y}$ ) .....	170
7.3. Determinación estructural de rayos X.....	171
7.4. Determinación de las propiedades magnéticas.....	172
7.5. Cálculos computacionales.....	173
7.5.1. Programa PHI.....	173
7.5.2. Paquete OpenMolcas.....	173
7.5.3. Programa ORCA.....	175
7.6. Ajuste de datos experimentales.....	176
<b>Bibliografía.....</b>	<b>178</b>
<b>Apéndice I. Familia <math>\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{tea}_2\}</math> (<math>\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy} / \text{Y}</math>) .....</b>	<b>i</b>
<b>Apéndice II. Familia <math>\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{tea}_2\}</math> (<math>\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}</math>) .....</b>	<b>viii</b>
<b>Apéndice III. Familia <math>\{\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{Ln}^{\text{III}}_3\text{mdea}_3\}</math> (<math>\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy} / \text{Y}</math>) .....</b>	<b>xxii</b>
<b>Apéndice IV. Familia <math>\{\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{mdea}_2\}</math> (<math>\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy} / \text{Y}</math>) .....</b>	<b>xxxiv</b>

## Nomenclatura de compuestos

<b>Abreviatura</b>	<b>Compuesto</b>
<b>H<sub>3</sub>tea</b>	Ácido piválico o trimetilacético
<b>H<sub>3</sub>tea</b>	Trietanolamina
<b>H<sub>2</sub>mdea</b>	N-metildietanolamina
<b>H<sub>2</sub>bdea</b>	N-butildietanolamina
<b>H<sub>2</sub>edea</b>	N-etildietanolamina
<b>H<sub>2</sub>tbudea</b>	N- <i>tert</i> -butildietanolamina
<b>H<sub>2</sub>dea</b>	Dietanolamina
<b>NEt<sub>3</sub></b>	Trietilamina
<b>1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	[Cr <sub>2</sub> <sup>III</sup> Gd <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Htea) <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> ]
<b>2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	[Cr <sub>2</sub> <sup>III</sup> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Htea) <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> ]
<b>3-Cr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	[Cr <sub>2</sub> <sup>III</sup> Y <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Htea) <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> ]
<b>4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	[Cr <sub>2</sub> <sup>III</sup> Tb <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Htea) <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> ]
<b>5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	[Cr <sub>2</sub> <sup>III</sup> Ho <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Htea) <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> ]
<b>6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	[Cr <sub>2</sub> <sup>III</sup> Er <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Htea) <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> ]
<b>7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	[Cr <sub>2</sub> <sup>III</sup> Tm <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Htea) <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> ]
<b>8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	[Cr <sub>2</sub> <sup>III</sup> Yb <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Htea) <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> ]
<b>1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>	[Cr <sup>III</sup> <sub>3</sub> Gd <sup>III</sup> <sub>3</sub> (mdea) <sub>3</sub> (piv) <sub>8</sub> (OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)]
<b>2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>	[Cr <sup>III</sup> <sub>3</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>3</sub> (mdea) <sub>3</sub> (piv) <sub>8</sub> (OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)]
<b>3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>	[Cr <sup>III</sup> <sub>3</sub> Y <sup>III</sup> <sub>3</sub> (mdea) <sub>3</sub> (piv) <sub>8</sub> (OH) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)]
<b>1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>	[Cr <sup>III</sup> <sub>4</sub> Gd <sup>III</sup> <sub>2</sub> (mdea) <sub>2</sub> (piv) <sub>10</sub> (OH) <sub>4</sub> ]
<b>2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>	[Cr <sup>III</sup> <sub>4</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (mdea) <sub>2</sub> (piv) <sub>10</sub> (OH) <sub>4</sub> ]
<b>3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>	[Cr <sup>III</sup> <sub>4</sub> Y <sup>III</sup> <sub>2</sub> (mdea) <sub>2</sub> (piv) <sub>10</sub> (OH) <sub>4</sub> ]
<b>HO<sub>2</sub>CPh</b>	Ácido benzoico
<b>2-Cl-4,5-F-HO<sub>2</sub>CPh</b>	Ácido 2-cloro-4,5-fluorobenzoico
<b>p-Me-PhCO<sub>2</sub>H</b>	Ácido 4-metilbenzoico
<b>4-tBu-HO<sub>2</sub>CPh</b>	Ácido 4- <i>tert</i> -benzoico
<b>H<sub>2</sub>pmide</b>	
<b>acac<sup>-</sup></b>	Acetilacetonato
<b>hfacac<sup>-</sup></b>	Hexafluoroacetilacetonato
<b>CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup></b>	Acetato
<b>iPrOH</b>	Isopropanol
<b>Pc<sup>2-</sup></b>	Ftalocianinato
<b>Cp<sup>-</sup></b>	Ciclopentadienilo
<b>Cp<sup>iPr<sub>5</sub></sup></b>	Penta-iso-propilciclopentadienilo
<b>Cp<sup>*</sup></b>	Pentametilciclopentadienilo

$\text{N}_3^-$	Azida
$\text{NO}_3^-$	Nitrato
py	Piridina
<b>4-Mepy</b>	4-metil-piridina

---

# Capítulo 1. Introducción

Nuestra vida cotidiana está rodeada de materiales magnéticos. Las heladeras, microondas, altavoces y motores eléctricos contienen imanes permanentes de neodimio o ferrita. Las aleaciones de Fe-Pt o Fe-Co permiten una gran capacidad de almacenamiento en los discos duros actuales. Los imanes superconductores utilizados en resonancia magnética permiten conocer en detalle tejidos y estructuras del interior del cuerpo. Todos estos imanes, desde el punto de vista estructural, son sistemas extendidos y su comportamiento magnético se debe a interacciones cooperativas a largas distancias. A diferencia de estos materiales, a principios de la década del 90' se descubrió que una molécula discreta, eventualmente también puede comportarse como un imán, dando lugar a nuevos objetos de investigación denominados imanes de molécula única (SMMs por sus siglas en inglés "Single Molecule Magnets"). Desde ese momento, los SMMs suscitaron gran interés por su potencial aplicación en almacenamiento de información y posteriormente como unidades elementales en electrónica molecular, particularmente en la disciplina denominada espintrónica.<sup>1-3</sup> La comprensión de los factores que gobiernan el comportamiento de los SMMs requiere de un enfoque multidisciplinario desde el punto de vista experimental y sintético, y sigue siendo un campo de investigación en expansión. A lo largo de esta Tesis se estudia el comportamiento SMM de compuestos polinucleares basados en iones Cr(III) y Ln(III) (Ln = lantánidos). Para poder avanzar en la exposición del trabajo de esta Tesis es necesario presentar algunos aspectos básicos sobre el comportamiento magnético de sistemas moleculares basados en metales de transición y lantánidos.

## 1.1. Aspectos generales de magnetismo

### 1.1.1. El momento angular del electrón

Cuando se considera un electrón, de carga  $e$  y masa  $m_e$ , orbitando de forma clásica alrededor de una espira, la ley de Biot-Savart indica que la corriente inducida por

el electrón genera un campo magnético perpendicular al plano de la órbita. Si se asume que la espira es circular, el momento magnético asociado,  $\vec{\mu}_L$ , se expresa como:

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} \quad (1.1)$$

Donde  $\vec{L}$  es el momento angular del electrón y posee dirección opuesta a la de  $\vec{\mu}_L$ . De forma análoga, puede establecerse la relación entre  $\vec{\mu}_L$  y  $\vec{L}$  en el caso de un electrón orbitando alrededor del núcleo. Sin embargo, la naturaleza cuántica del sistema no permite que  $L$  adopte cualquier valor.

El electrón es una partícula elemental y, por lo tanto, tiene asociado un espín intrínseco. La descripción matemática del espín es la de un momento angular con número cuántico  $S = 1/2$ . Su momento magnético está dado por:

$$\vec{\mu}_S = -\frac{e}{m_e} \vec{S} \quad (1.2)$$

De esta forma, el momento angular del electrón está compuesto por el momento angular orbital y el momento angular de espín:

$$\vec{\mu}_{tot} = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S = -\mu_B(g_e \vec{S} + \vec{L}) \quad (1.3)$$

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T} \quad (1.4)$$

Donde  $\mu_B$  es un momento magnético conocido como magnetón de Bohr, y  $g_e$  se conoce como factor  $g$  del electrón libre y posee un valor de 2.0023.

### 1.1.2. Efecto Zeeman

Consideremos un sistema cuya fuente de momento magnético sea únicamente el momento de espín, lo que implica que el momento angular orbital está suprimido o

“quencheado” (del término en inglés *quench*, que significa: apagar, extinguir) ( $L = 0$ ). Cuando este sistema es sometido a un campo magnético, el hamiltoniano que lo describe está dado por:

$$\hat{H}_{zee} = \mu_B \vec{H} \mathbf{g} \hat{S} \quad (1.5)$$

Donde  $\vec{H}$  es el campo magnético aplicado,  $\hat{S}$  es el operador de espín y  $\mathbf{g}$  es un tensor que refleja la anisotropía magnética del sistema. Si este tensor es diagonal y el campo magnético es aplicado en el eje  $z$ , el  $\hat{H}_{zee}$  puede re-escribirse según:

$$\hat{H}_{zee} = \mu_B H_z g_z \hat{S}_z \quad (1.6)$$

Donde  $g_z$  es una constante. Así, para conocer las energías de Zeeman de este sistema basta con conocer los autovalores asociados al operador de proyección del momento de espín en el eje  $z$ . Si las tres direcciones ( $x, y, z$ ) resultan equivalentes, es decir el sistema es isotrópico, entonces alcanza con evaluar sólo una de ellas. De esta forma, las energías del sistema son:

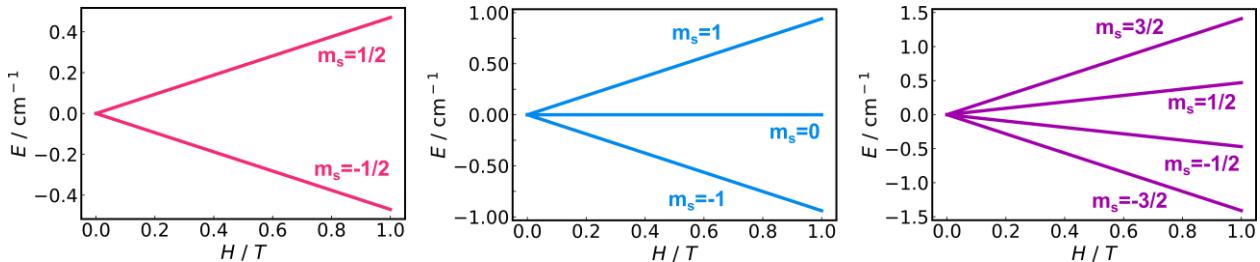
$$E = \mu_B H_z g_z M_S \quad (1.7)$$

Un sistema con espín total  $S$  posee  $2S + 1$  estados degenerados. Puede verse a partir de la ecuación (1.7) que el efecto Zeeman promueve la ruptura de los  $2S + 1$  estados degenerados, según sus valores de  $M_S$ . Sabiendo que  $E = -\vec{\mu} \vec{H}$ , el correspondiente momento magnético está dado por:

$$\mu_{S,z} = -\mu_B g_z M_S \quad (1.8)$$

La Figura 1-1 ilustra el efecto Zeeman sobre sistemas con  $S = 1/2$ ,  $S = 1$  y  $S = 3/2$ . Se observa que los espines paralelos al campo magnético disminuyen su energía, mientras

que los espines antiparalelos al campo aumentan su energía. La magnitud del desdoblamiento de Zeeman para campos magnéticos moderados es del orden de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 1-1.** Desdoblamiento de Zeeman para  $S = 1/2$  (izquierda),  $S = 1$  (centro) y  $S = 3/2$  (derecha).

### 1.1.3. Magnetización

Si se considera un espín aislado  $S$  (que podría ser una molécula), con un espectro de energías  $E_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) en presencia de un campo magnético,  $H$ , para cada nivel energético,  $n$ , puede definirse la magnetización microscópica según:

$$\mu_n = -\partial E_n / \partial H \quad (1.9)$$

Si se suman todas las magnetizaciones microscópicas de acuerdo con la ley de Boltzmann, puede obtenerse una expresión para la magnetización macroscópica del sistema:

$$M = \frac{N \sum_n -\mu_n \exp(-E_n/kT)}{\sum_n \exp(-E_n/kT)} \quad (1.10)$$

Experimentalmente, la magnetización macroscópica puede medirse en función del campo magnético aplicado a distintas temperaturas y su análisis proporciona una idea de la población relativa de los niveles de energía del sistema de acuerdo con la relación  $H/T$ . Si se aplica la ecuación (1.10) al sistema estudiado en la sección (1.1.2) (sistema con momento orbital angular “quenchedo”), se obtiene la siguiente expresión para la magnetización:

$$M = Ng\mu_B SB(\eta) \quad (1.11)$$

$$\eta = g\mu_B H_z / kT \quad (1.12)$$

Donde  $B(\eta)$  se conoce como función de Brilloiun:

$$B(\eta) = S^{-1}[(S + 1/2) \coth[(S + 1/2)\eta] - 1/2 \coth(\eta/2)] \quad (1.13)$$

A partir de la ecuación (1.11) pueden distinguirse dos regiones límite para la magnetización (Figura 1-2). El límite de baja temperatura (o campo aplicado alto) indica que se encuentra poblado únicamente el nivel de menor energía, alcanzándose el máximo valor de magnetización posible,  $M_{sat}$ :

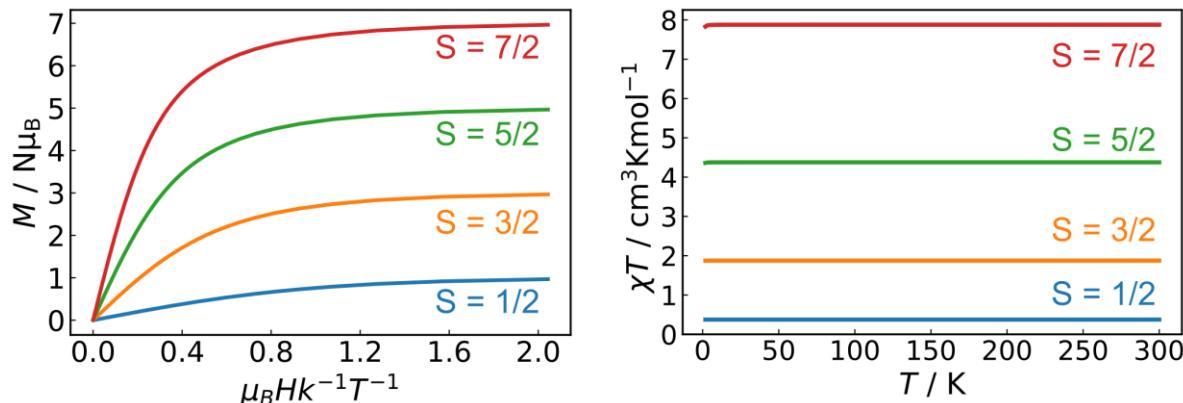
$$M = M_{sat} = gS \quad (1.14)$$

En el límite de alta temperatura (o campo aplicado bajo) la magnetización está dada por la siguiente expresión:

$$M = \frac{CH_z}{T} \quad (1.15)$$

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2S(S+1)}{3k} \quad (1.16)$$

Donde  $C$  es una constante. Si se define la susceptibilidad magnética como  $\chi = M/H$  (ver sección 1.1.4) entonces, en el límite de alta temperatura se obtiene la ley de Curie, donde  $\chi = C/T$ . Al graficar  $\chi T$  en función de la temperatura, la ley de Curie predice una recta horizontal (Figura 1-2). Sin embargo, a bajas temperaturas se observan desviaciones de la ley.



**Figura 1-2.** Simulación de la magnetización (izquierda) y de la susceptibilidad según la ley de Curie (derecha) para sistemas con momento orbital angular “quencheado”. En todos los casos se utiliza  $g = 2$ .

#### 1.1.4. Susceptibilidad magnética

Cuando un material es sometido a un campo magnético,  $H$ , la inducción magnética resultante,  $B$ , es proporcional a la suma de  $M$  y  $H$ . La constante de proporcionalidad,  $\mu_0$ , es la permeabilidad en el vacío.

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.17)$$

Esta ecuación puede reescribirse de la siguiente forma:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 \vec{H}(1 + \chi) \quad (1.18)$$

Donde el término  $(1 + \chi)$  representa la permeabilidad relativa del material y  $\chi$  es su susceptibilidad por unidad de volumen. Es importante destacar que  $M$  es un vector,  $H$  es un vector axial y  $\chi$  es un tensor de segundo rango para el cual siempre es posible encontrar ejes de referencia en los cuales  $\chi$  resulta diagonal. Si el material es isotrópico, entonces  $\chi$  es un escalar.

La igualdad  $\chi H = M$  indica que la relación entre la magnetización inducida y el campo magnético aplicado es lineal y es válida para campos magnéticos pequeños. Esta definición permite clasificar un material como paramagnético ( $\chi > 0$ ) o diamagnético

$(\chi < 0)$ .

Para la mayoría de los materiales la relación entre  $H$  y  $M$  no es lineal, y una definición más precisa de  $\chi$  viene dada por  $\chi = \partial M / \partial H$ . De hecho, en ciertos casos la magnetización puede ser una función no inyectiva de  $H$ . Esto se refleja en el fenómeno conocido como histéresis magnética, en el cual se observa una magnetización no nula luego de remover el campo magnético aplicado sobre un material ferromagnético que fue magnetizado desde cero hasta su magnetización de saturación (ver sección 1.1.6).

En general resulta más práctico utilizar la susceptibilidad molar,  $\chi_m$ , en vez de la susceptibilidad por unidad de volumen, y se define según:

$$\chi_m = \frac{\chi}{\rho} M_r \frac{MV}{H} \quad (1.19)$$

Las unidades de  $\chi_m$  se expresan en emu/mol o  $\text{cm}^3/\text{mol}$ . En lo que sigue de la presente Tesis se hará referencia a  $\chi_m$  como  $\chi$ .

### 1.1.5. Diamagnetismo y paramagnetismo

Puede pensarse que  $\chi$  está compuesta por una contribución diamagnética y una contribución paramagnética, de forma tal que  $\chi = \chi^D + \chi^P$ . Ambas contribuciones son competitivas y de signo contrario, y la dominante determina la respuesta del material bajo un campo magnético.

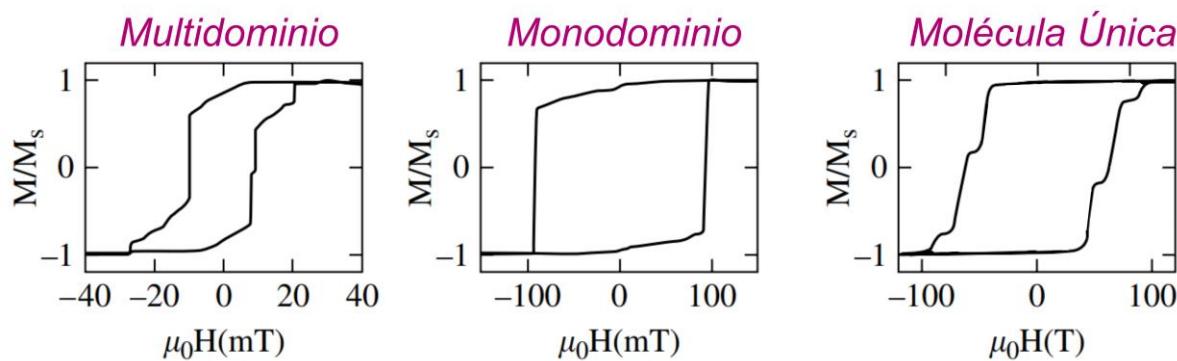
En presencia de un campo magnético externo se induce una corriente en los electrones de un material, cuyo campo magnético asociado tiene una dirección opuesta a la del campo externo. Este fenómeno en el cual un material es repelido por un campo magnético se denomina diamagnetismo, y es una propiedad inherente a toda la materia. La susceptibilidad diamagnética no depende del campo magnético aplicado, es independiente de la temperatura y puede aproximarse según:

$$\chi^D = 0.5M_r 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \quad (1.20)$$

De forma contraria, un material paramagnético es atraído por un campo magnético externo. En este tipo de compuestos, los momentos magnéticos de los electrones desapareados se alinean bajo el campo magnético aplicado.

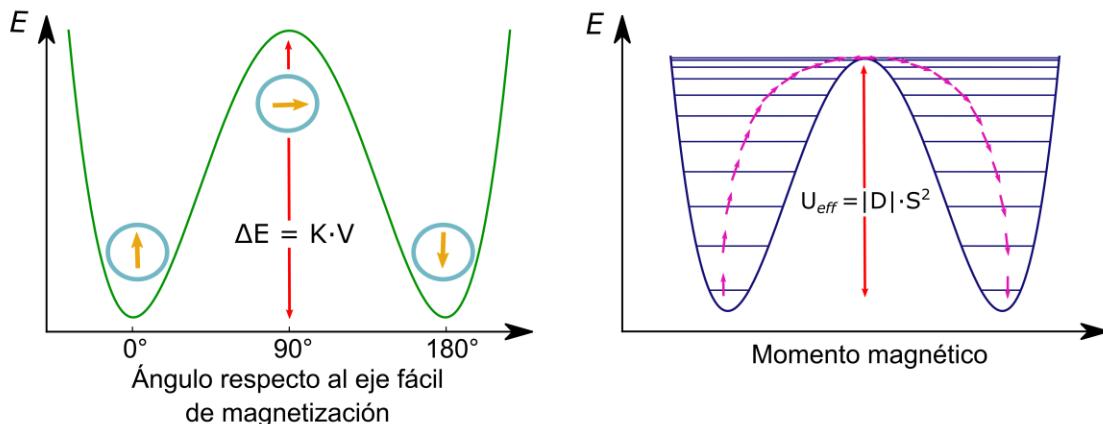
### 1.1.6. Magnetismo en las distintas escalas

Los materiales magnéticos pueden ser clasificados según el número de centros magnéticos que contienen.<sup>4</sup> Los imanes tradicionales poseen billones de centros de espín, por lo que se los considera imanes macroscópicos. En estos casos, los momentos magnéticos de las macropartículas se alinean en dominios magnéticos separados entre sí. En ausencia de un campo magnético externo, los momentos magnéticos de los dominios están orientados al azar, resultando en una magnetización nula del material. Cuando se aplica un campo magnético, la muestra se magnetiza y los momentos magnéticos de los dominios se alinean paralelamente, alcanzando la saturación de la magnetización. Al remover el campo externo se observa una magnetización no nula, conocida como magnetización remanente, por lo que el sistema no vuelve al estado inicial. De hecho, para desmagnetizar completamente la muestra hay que aplicar un campo en la dirección contraria a la del campo original, denominado campo coercitivo. Este fenómeno se conoce como histéresis magnética y si se aplica en forma de ciclo se obtiene el ciclo de histéresis (Figura 1-3).



**Figura 1-3.** Apertura del ciclo de histéresis en imanes multidominio, monodominio y de molécula única. Imagen modificada a partir de la referencia 4.

Cuando se reduce el número de centros de espín a aproximadamente entre  $10^4$ - $10^5$ , se obtienen nanopartículas magnéticas. En estos casos, el costo energético para la formación de dominios es muy alto, lo que lleva al material a organizarse en un monodominio. Estos materiales pueden exhibir anisotropía magnética, lo que facilita la magnetización preferencial en una dirección específica, conocida como "eje fácil" de magnetización (anisotropía tipo "Ising"). La anisotropía magnética depende de factores intrínsecos de la nanopartícula, como su tamaño y el tipo de iones metálicos que la componen. En ciertos casos, la orientación más estable del momento magnético del material es paralela al eje  $z$  y la orientación menos estable está contenida en el plano  $x, y$  (llamado "plano difícil" de magnetización). Esta situación puede representarse mediante un pozo de doble potencial (Figura 1-4), en el cual la diferencia de energía entre la orientación de la magnetización de los estados de mínima energía (a  $0^\circ$  y  $180^\circ$  respecto del eje fácil de magnetización) y el estado de mayor energía (a  $90^\circ$  respecto del eje fácil de magnetización) está dada por el producto entre la anisotropía,  $K$ , y el volumen del material,  $V$ . Cuando se aplica un campo magnético a una temperatura menor a la energía térmica de la barrera y se magnetiza el sistema hasta su saturación, se observa que al remover el campo por completo, el momento magnético se encuentra bloqueado. De esta forma, una nanopartícula también muestra histéresis magnética. La temperatura máxima en la que el sistema retiene su magnetización se conoce como temperatura de bloqueo,  $T_B$ . En estos sistemas una reducción del tamaño de la partícula conlleva a una reducción de la anisotropía. De hecho, está establecido que por debajo de un tamaño de 10 nm no es posible observar ciclo de histéresis.



**Figura 1-4.** Pozo de doble potencial para un imán monodominio (izquierda) y un imán de molécula única (derecha).

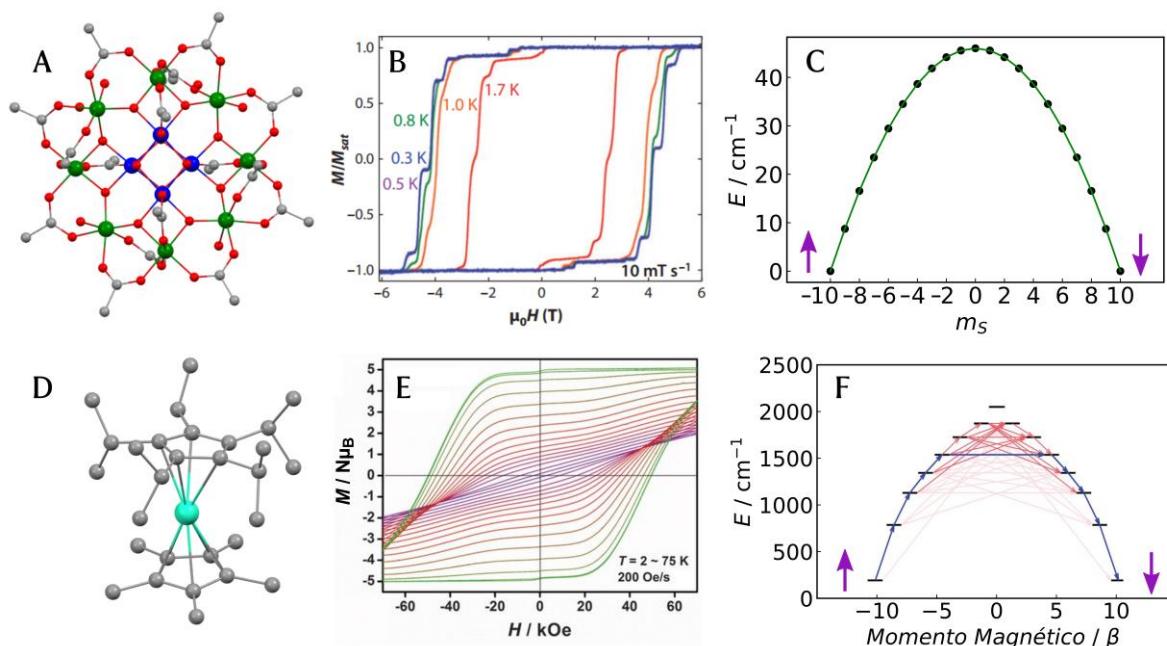
Finalmente, las moléculas con aproximadamente 1-100 centros de espín también presentan histéresis magnética debajo de su temperatura de bloqueo. A diferencia de los casos anteriores, el origen de la relajación de la magnetización surge de efectos puramente moleculares. Estos sistemas se denominan imanes de molécula única (SMMs, por sus siglas en inglés) y se caracterizan por poseer biestabilidad magnética, por lo que su diagrama de energías puede ser representado mediante un pozo de doble potencial. La diferencia de energía entre el máximo y el mínimo de energía del pozo se denomina barrera efectiva de inversión de la magnetización,  $U_{eff}$ , y su magnitud es proporcional a la anisotropía magnética del sistema (Figura 1-4). Cabe mencionar que tanto  $U_{eff}$  como  $T_B$  son las figuras de mérito que describen el desempeño de un SMM. La temperatura de bloqueo es la temperatura máxima a la cual el SMM retiene su magnetización, mientras que  $U_{eff}$  representa la energía necesaria para invertir la magnetización del SMM.

Los SMMs pueden invertir la dirección de su magnetización a través de efecto túnel. Este fenómeno puede visualizarse en forma de saltos en la curva de histéresis (Figura 1-3). El origen del tuneldeo de la magnetización, sus consecuencias y las estrategias para suprimirlo se discutirán en las secciones siguientes y es uno de los ejes de esta tesis.

## 1.2. Imanes de molécula única (SMMs)

### 1.2.1. Historia

El descubrimiento del bloqueo de la magnetización en el compuesto Mn<sub>12</sub>-ac en el año 1993 marcó un hito en el campo del magnetismo molecular,<sup>5</sup> abriendo paso al estudio de un sinfín de moléculas que muestran comportamiento de SMM. La fórmula molecular del Mn<sub>12</sub>-ac es [Mn<sub>12</sub>O<sub>12</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>16</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] (Figura 1-5) y consiste en un centro metálico conformado por 4 iones Mn(III) ( $S = 3/2$ ) y 8 iones Mn(IV) ( $S = 2$ ) que se encuentran en entornos de coordinación octaédricos. El análisis de las medidas de susceptibilidad y magnetización de cristal único revela un acoplamiento anti-ferromagnético (ver sección 1.2.3) entre los espines de los sitios de Mn(III) y los sitios de Mn(IV) dando lugar a un estado fundamental con un espín total  $S = 10$ . El compuesto exhibe una fuerte anisotropía magnética de tipo Ising y cuando se aplica un campo magnético paralelo al eje fácil se observa histéresis escalonada hasta 3K (Figura 1-5).



**Figura 1-5.** Arriba: Estructura molecular del Mn-12ac (A), su ciclo de histéresis (B) y barrera efectiva (C). Abajo: Estructura molecular del  $[(Cp^{ipr5})Dy(Cp^*)]^+$ , su ciclo de histéresis (E) y barrera efectiva (F). Imágenes tomadas a partir de las referencias 5 y 10.

Uno de los mayores desafíos en el estudio de los imanes de molécula única es la síntesis de compuestos con temperaturas de bloqueo cada vez mayores, y conseguir un SMM funcional a temperatura ambiente es una meta de gran relevancia. Por muchos años se pensó que la forma de aumentar la temperatura de bloqueo de los SMMs radicaba en sintetizar sistemas con valores de  $S$  para el estado fundamental cada vez más grandes, ya que la magnitud de la barrera energética es proporcional al valor de espín total (Figura 1-4). Sin embargo, se reportaron compuestos con motivos metálicos de, por ejemplo,  $\text{Mn}_{84}^6$ ,  $\text{Mn}_{21}^7$ ,  $\text{Mn}_{19}^8$  que tenían barreras energéticas muy pequeñas. Posteriores desarrollos teóricos demostraron que no puede aumentarse  $S$  indefinidamente sin que esto conlleve una disminución de la anisotropía tipo Ising del sistema.<sup>9</sup> Este hecho llevó a un cambio de enfoque en la síntesis de SMMs, centrándose en obtener compuestos que maximicen la anisotropía magnética en lugar del valor de  $S$  del estado fundamental. Una estrategia en este sentido es la de preparar SMMs que contengan un único centro metálico, fuertemente anisotrópico. Los iones lantánidos aparecen aquí como una gran alternativa. Se llegó así a que, en 2018, se reportara un compuesto mononuclear de Dy(III) que exhibe una temperatura de bloqueo de 80 K, la más alta conocida hasta el momento para un SMM.<sup>10</sup> El compuesto consiste en un metaloceno  $[(\text{Cp}^{\text{iPr}_5})\text{Dy}(\text{Cp}^*)]^+$  (Figura 1-5) con grupos ciclopentadienilo que generan un campo cristalino fuertemente axial. En las siguientes secciones se profundizará en los conceptos que dieron lugar a la transición entre los SMMs basados en iones 3d, operacionales a la temperatura del helio líquido, y los SMMs basados en iones lantánidos, algunos de ellos operacionales a la temperatura del nitrógeno líquido.

### 1.2.2. El hamiltoniano de espín

Las propiedades magnéticas de un sistema están íntimamente relacionadas con el ordenamiento energético de sus niveles basales originados en el término electrónico del estado fundamental. Encontrar las energías exactas de un sistema con un centro paramagnético implicaría la resolución de un hamiltoniano que contempla la estructura electrónica completa del sistema (conocido como hamiltoniano de orden cero o de Born-Oppenheimer), el acoplamiento espín-órbita, y la acción de un campo magnético

externo.

$$\hat{H} = \hat{H}_{B,O} + \lambda \hat{L} \hat{S} + \mu_B H (\hat{L} + g_e \hat{S}) \quad (1.21)$$

Los dos últimos términos de la ecuación (1.21) pueden considerarse perturbaciones del hamiltoniano de orden cero.<sup>11</sup> Los autovalores del estado fundamental pueden obtenerse utilizando el método perturbacional hasta segundo orden, suponiendo que el estado es no degenerado orbitalmente ( $L = 0$ ). Bajo esta aproximación el hamiltoniano a resolver se denomina hamiltoniano de espín (ecuación (1.22)), y actúa sobre los estados  $|S, M_S\rangle$ . Por lo tanto, los sistemas que poseen un estado fundamental no degenerado, como lo son la mayoría de los compuestos basados en metales 3d, pueden ser tratados mediante la aproximación del hamiltoniano de espín.

$$\hat{H} = \mu_B \vec{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{S} + \hat{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{S} + \mu_B^2 K \vec{H}^2 \quad (1.22)$$

El primer término del hamiltoniano de espín describe la interacción del centro magnético con un campo magnético externo  $\vec{H}$  y se conoce como hamiltoniano de Zeeman (ver sección 1.1.2). El segundo término se denomina hamiltoniano de desdoblamiento a campo nulo (ZFS, por sus siglas en inglés) y actúa sobre centros de espín que poseen un estado fundamental  $S > 1/2$  en simetrías menores que la cúbica. El tercer término se denomina término paramagnético independiente de la temperatura (TIP, por sus siglas en inglés) y actúa como una constante independiente de la temperatura.

En la ecuación (1.22),  $\mathbf{g}$  y  $\mathbf{D}$  son tensores para los que siempre puede encontrarse un eje de coordenadas en el que pueden ser escritos en su forma diagonal (aunque no comparten necesariamente el mismo eje de coordenadas). Estos ejes de coordenadas definen los ejes magnéticos principales de  $\mathbf{g}$ , y los ejes anisotrópicos principales de  $\mathbf{D}$ . Los autovalores asociados a la forma diagonal se denominan valores principales de  $\mathbf{g}$  ( $g_x, g_y, g_z$ ), y valores principales de  $\mathbf{D}$  ( $D_x, D_y, D_z$ ).

### 1.2.3. Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-van Vleck

El hamiltoniano dado por la ecuación (1.22) es aplicable a un único centro magnético. Sin embargo, muchos de los SMMs que contienen metales 3d son sistemas polinucleares acoplados.<sup>12-16</sup> Para describir este acoplamiento se utiliza el hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-van Vleck (HDvV), que contempla la interacción de intercambio isotrópico entre espines de a pares y es de la forma:

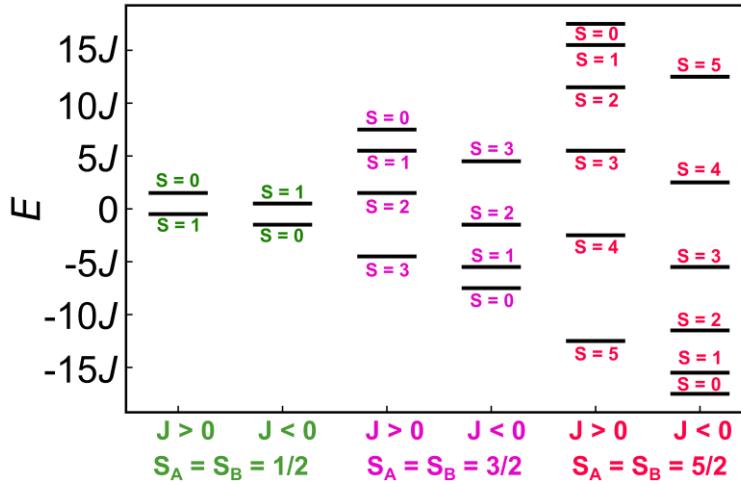
$$\hat{H}_{HDvV} = -2 \sum_{i>j}^N J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (1.23)$$

Aquí  $i, j$  representa cada uno de los centros magnéticos acoplados y  $J_{ij}$  es la constante de intercambio isotrópica. Para un único par de centros magnéticos acoplados (A y B), el hamiltoniano anterior se simplifica a  $\hat{H}_{HDvV} = -2J_{AB} \hat{S}_A \hat{S}_B$ . En general, en sistemas conteniendo sólo metales 3d, el HDvV es el término dominante dentro del hamiltoniano de espín (límite de intercambio fuerte), de forma que la magnitud de  $|J_{AB}|$  es significativamente mayor que cualquiera de los otros parámetros.<sup>17</sup> En este límite, los estados del sistema se describen mediante auto-funciones  $|S, M_S\rangle$ , donde  $S$  es el número cuántico de espín total, y está dado por la suma de momentos angulares  $S = S_A + S_B, S_A + S_B - 1, \dots, |S_A - S_B|$ . Cada uno de estos estados tiene una degeneración  $(2S + 1)$  y su energía está dada por:

$$E(S) = -J_{AB}[S(S+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)] \quad (1.24)$$

Esta ecuación muestra que el signo de  $J_{AB}$  determina la naturaleza del estado fundamental. Si  $J_{AB} < 0$ , el estado fundamental corresponde a  $S = |S_A - S_B|$  y los momentos magnéticos de los centros se orientan antiparalelamente, lo cual se denomina acoplamiento anti-ferromagnético (AF). Por el contrario, si  $J_{AB} > 0$ , el estado fundamental corresponde a  $S = S_A + S_B$  y la orientación de los momentos magnéticos es paralela, lo cual se denomina acoplamiento ferromagnético. En el caso en que  $S_A =$

$S_B$ , el acoplamiento AF da lugar a un estado  $S = 0$ , el cual es diamagnético. En la Figura 1-6 se muestra el efecto del acoplamiento de intercambio para distintos ejemplos.

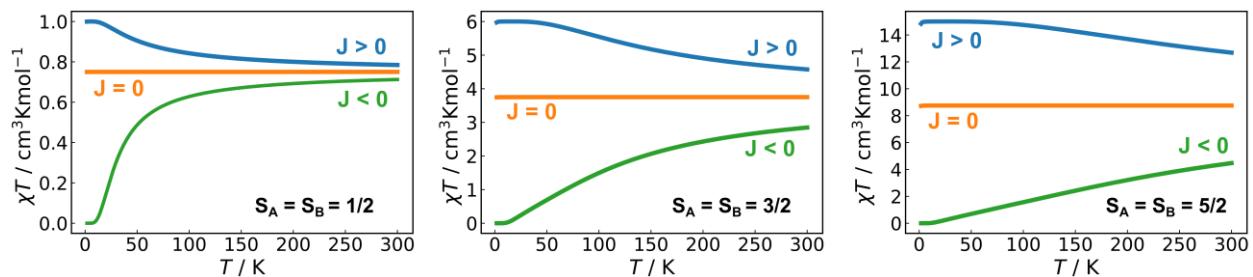


**Figura 1-6.** Energías de los estados que surgen del acoplamiento ferromagnético ( $J > 0$ ) y anti-ferromagnético ( $J < 0$ ) de dos espines  $S_A$  y  $S_B$  en el límite de intercambio fuerte. Cada estado posee degeneración  $(2S + 1)$ .

A partir de la ecuación (1.24), puede calcularse la diferencia de energía entre dos estados consecutivos:

$$E(S) - E(S - 1) = -2SJ_{AB} \quad (1.25)$$

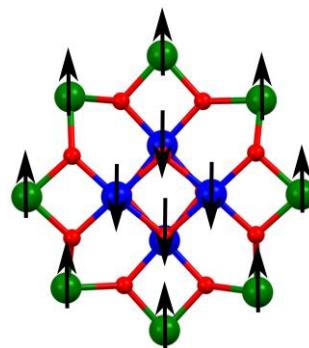
Así, puede verse que tanto el signo como la magnitud de  $J_{AB}$  dominan el ordenamiento energético de los estados acoplados (Figura 1-6). Estos estados pueden poblar progresivamente con el aumento de temperatura, por lo que el estudio de las medidas de susceptibilidad magnética puede proporcionar información valiosa sobre la naturaleza y la magnitud del acoplamiento de intercambio. Las curvas de susceptibilidad exhiben desviaciones de la ley de Curie, mostrando valores de  $\chi T$  superiores al esperado cuando el acoplamiento es ferromagnético y valores de  $\chi T$  inferiores al esperado cuando el acoplamiento es anti-ferromagnético (Figura 1-7).



**Figura 1-7.** Gráficos de  $\chi T$  vs  $T$  para dímeros con  $S_A = S_B$  y  $g = 2$  en el límite de intercambio fuerte donde se ven las desviaciones respecto de la ley de Curie (en la que se cumple que  $J = 0$ ) según el acoplamiento de intercambio sea ferromagnético o anti-ferromagnético. En estos casos se estableció arbitrariamente  $|J| = 20 \text{ cm}^{-1}$ .

Es importante mencionar que en los casos donde la magnitud de  $|J_{AB}|$  es comparable a alguno de los otros parámetros del hamiltoniano de espín, los estados acoplados no pueden describirse mediante las auto-funciones  $|S, M_S\rangle$ , y es necesario tener en cuenta las contribuciones del ZFS, acoplamiento espín-órbita, etc.

En el caso de sistemas polinucleares 3d, la energética de los estados acoplados depende de la topología del sistema y de la magnitud de las distintas constantes de intercambio isotrópicas, y su determinación no es directa como en el caso de los sistemas dinucleares. En estos casos, el acoplamiento de intercambio entre los centros magnéticos puede dar lugar a un estado fundamental con espín gigante, como el  $S = 10$  del Mn<sub>12</sub>-ac que surge del acoplamiento AF entre cuatro iones Mn(III) (que a su vez se encuentran ferromagnéticamente acoplados entre sí) y ocho iones Mn(IV) (que a su vez se encuentran ferromagnéticamente acoplados entre sí) (Figura 1-8).

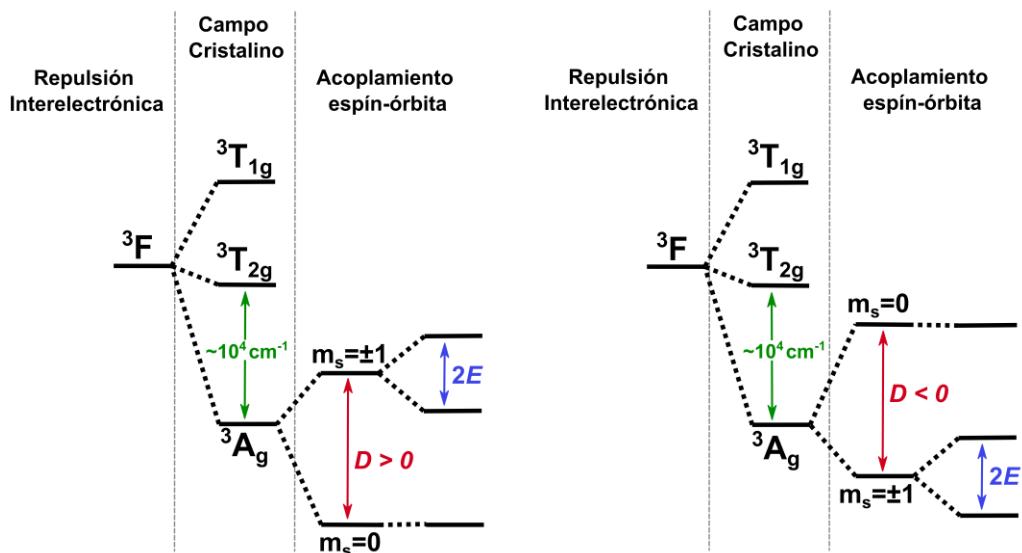


**Figura 1-8.** Centro metálico del Mn<sub>12</sub>-ac en el que los iones Mn(III) aparecen en color azul y los iones Mn(IV) en color verde. Las flechas negras indican la orientación de los momentos magnéticos en el estado fundamental  $S = 10$  del compuesto.

### 1.2.4. El hamiltoniano de desdoblamiento de campo nulo (ZFS)

En metales 3d, la repulsión inter-electrónica se contempla mediante el esquema de acoplamiento  $LS$  (o de Russell-Saunders), en el cual se obtienen términos espectroscópicos,  $^{2S+1}L$ , asociados a las distintas energías del sistema (donde se define el momento de espín total  $S = \sum_i s_i$  y el momento orbital angular total  $L = \sum_i l_i$ ). Aunque las configuraciones  $d^n$  dan lugar a términos con  $L \neq 0$  (momento orbital angular total no “quencheado”), el descenso de simetría causa la pérdida de degeneración orbital, haciendo válido el uso del hamiltoniano de espín.

Si bien el descenso de simetría genera una separación energética entre el estado fundamental y los estados electrónicos excitados, estos pueden mezclarse mediante acoplamiento espín-órbita de segundo orden, dando lugar al ZFS y provocando una ruptura de la degeneración  $2S + 1$  del multiplete  $S$  fundamental en ausencia de un campo magnético externo. De esta forma, el acoplamiento espín-órbita actúa como una perturbación sobre el desdoblamiento originado por el campo cristalino (descenso de simetría), el cual es del orden de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 1-9).



**Figura 1-9.** Esquema de desdoblamiento energético para el ion Ni(II) ( $S = 1$ ) en un entorno octaédrico. El esquema se utiliza para ejemplificar las magnitudes que tienen los desdoblamientos originados por el campo cristalino ( $\sim 10000 \text{ cm}^{-1}$ ) y el acoplamiento espín-órbita ( $< 100 \text{ cm}^{-1}$ ). El estado fundamental originado por  $D > 0$  (izquierda) es diamagnético. Por el contrario, el estado fundamental originado por  $D < 0$  (derecha) es magnético. Además, se muestra el desdoblamiento cuando  $E \neq 0$ .

El efecto del acoplamiento espín-órbita está relacionado con  $\mathbf{D}$ , un tensor real y simétrico. Si se construye  $\mathbf{D}$  de forma tal que sea una matriz de traza nula y se consideran ejes paralelos a su base de auto-vectores, entonces  $\mathbf{D}$  resulta diagonal y puede reescribirse el  $\hat{H}_{zfs}$  de la siguiente forma:

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

Donde

$$D = \frac{(-D_{xx} - D_{yy} + 2D_{zz})}{2} = \frac{3}{2} D_{zz} \quad (1.27)$$

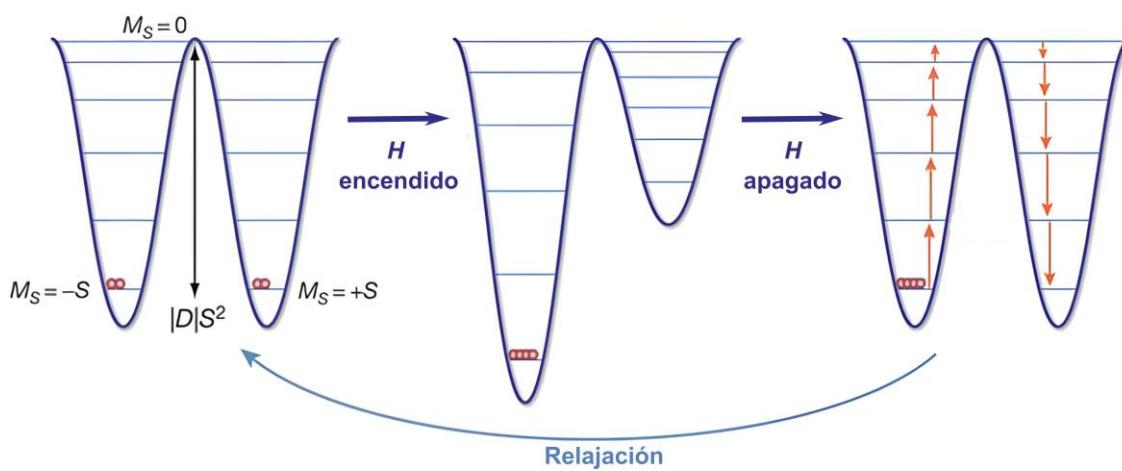
$$E = \frac{(D_{xx} - D_{yy})}{2} \quad (1.28)$$

La magnitud del desdoblamiento de energías generado por el ZFS está vinculada con la magnitud de los componentes escalares de  $\mathbf{D}$  ( $D_{xx}, D_{yy}, D_{zz}$ ), los cuales pueden tomar valores positivos o negativos. Por definición se considera que  $D_{zz}$  es el componente con el mayor valor absoluto. El parámetro  $D$  de la ecuación (1.27) se conoce como parámetro de ZFS axial y el parámetro  $E$  se conoce como parámetro de ZFS rómbico. Ambos parámetros reflejan el tipo de simetría alrededor del centro magnético. Para un sistema con simetría cúbica tanto  $D$  como  $E$  son nulos, mientras en el caso de una simetría axial sólo  $E$  resulta nulo.

En el caso donde  $E = 0$ , el segundo término de la ecuación (1.26) se anula, de forma tal que  $\hat{H}_{zfs} = D\hat{S}_z^2$  y, por lo tanto, los autovalores de energía están dados por  $E_{zfs} = DM_S^2$ . El signo de  $D$  resulta clave, ya que determina el tipo de anisotropía magnética asociado al multiplete  $S$ . Un valor de  $D > 0$  implica una anisotropía magnética de “plano fácil” y da lugar a un estado fundamental con el menor valor de  $M_S$  ( $M_S = 0$  en el caso espines enteros y  $M_S = \pm 1/2$  en caso de espines semi-enteros). En contraparte, un valor de  $D < 0$  implica una anisotropía magnética de tipo “eje fácil” y da

lugar a un estado fundamental con el mayor valor de  $M_S$  ( $M_S = \pm S$ ). En este caso, el ordenamiento energético desde  $M_S = \pm S$  hasta  $M_S = \pm S \mp n$  da lugar a la barrera energética que hace posible observar comportamiento SMM. En general,  $|D| < 100 \text{ cm}^{-1}$  por lo que el efecto del ZFS se observa a bajas temperaturas, mientras se cumpla  $k_B T \ll D$ .

Si no se aplica un campo magnético sobre un sistema con  $D < 0$  y  $E = 0$ , sus dobletes  $\pm M_S$  permanecen degenerados de a pares. Sin embargo, al aplicar un campo magnético, estos niveles se desdoblán debido al efecto Zeeman, provocando una estabilización de los niveles  $-M_S$  y una desestabilización de los niveles  $+M_S$ . Como resultado, es posible poblar únicamente el estado  $M_S = -S$  cuando se alcanza la condición de saturación de la magnetización. En este punto, el campo magnético puede removese y el sistema puede regresar a su estado de equilibrio, siempre que la energía térmica sea suficiente para superar la barrera energética (Figura 1-10). Como ya se ha visto, este proceso se describe mediante un pozo de doble potencial y, en una primera aproximación, mientras mayor sea la magnitud de la barrera energética más lenta es la relajación de la magnetización.



**Figura 1-10.** Representación esquemática de la magnetización y la relajación de la magnetización en un imán de molécula única. Imagen modificada a partir de la referencia 9.

La barrera energética de inversión de la magnetización,  $U_{eff}$ , está dada por:

$$U_{eff} = |D|S^2 \quad (1.29)$$

(expresión válida para espines enteros)

0

$$U_{eff} = |D|(S^2 - \frac{1}{4}) \quad (1.30)$$

(expresión válida para espines semi-enteros)

Donde  $S$  es el espín total del estado fundamental. Aunque las ecuaciones (1.29) y (1.30) sugieren que un aumento en  $S$  conduce a un aumento en  $U_{eff}$ , se ha demostrado que  $D$  es inversamente proporcional a  $S^2$ .<sup>9</sup> Por lo tanto, la magnitud de la barrera energética no depende de  $S$ . Desde que se clarificó este punto, los esfuerzos sintéticos han puesto foco en la obtención de compuestos que maximicen la anisotropía magnética independientemente de la magnitud de  $S$ .<sup>18-21</sup>

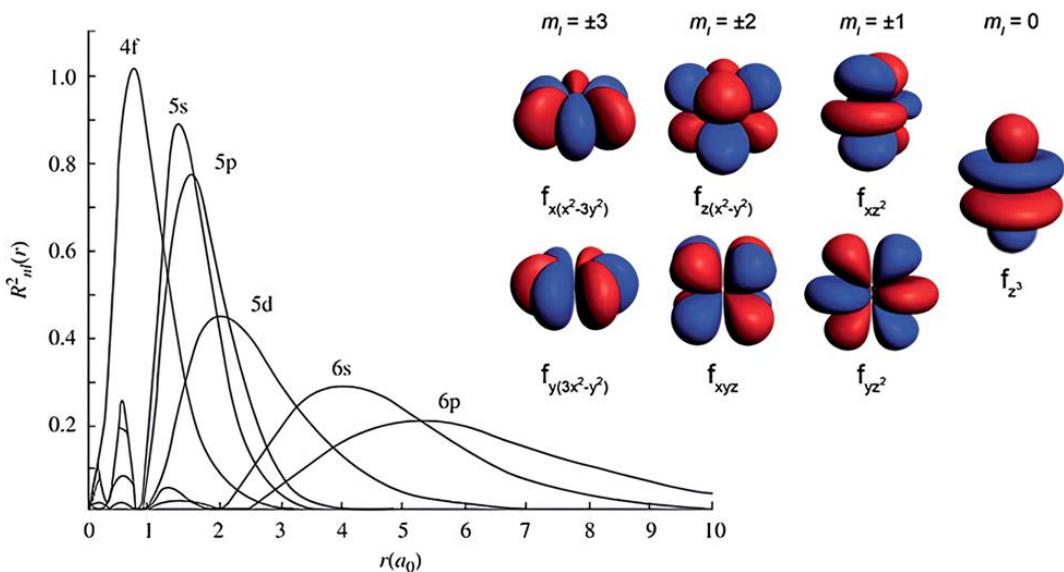
### 1.2.5. SMMs basados en iones lantánidos (4f)

La búsqueda de compuestos con máxima anisotropía magnética en lugar de espines totales gigantes ha conducido al desarrollo de SMMs basados en iones lantánidos. El primer ejemplo fue reportado en el año 2003,<sup>22</sup> mostrando comportamiento SMM en una ftalocianina de Tb(III) de doble piso,  $[Tb^{III}Pc_2]$ , con una barrera  $U_{eff} = 230 \text{ cm}^{-1}$  y una temperatura de bloqueo de 1.7 K. Este fue el primer caso de un SMM que contiene un único centro magnético, diferenciándose del resto y denominándose imán de ion único (SIM). Al igual que en el caso de iones 3d, los SMMs o SIMs basados en lantánidos presentan una barrera energética para la relajación del momento magnético que puede representarse mediante un pozo de doble potencial. A diferencia de lo discutido para metales 3d, la barrera energética en lantánidos está determinada por el campo cristalino alrededor del ion, lo cual da lugar al desdoblamiento de los  $2J + 1$  estados del término fundamental, generando dobletes o pseudo-dobletes degenerados. Para entender esto en detalle, es necesario dar algunas

precisiones sobre la estructura electrónica de los iones lantánidos.

### 1.2.6. Estructura electrónica de lantánidos

La configuración electrónica de lantánidos se caracteriza por el llenado progresivo de sus orbitales 4f, siendo la configuración general  $[Xe]4f^{n-1}5d^16s^2$  (para La, Ce y Gd) y  $[Xe]4f^n6s^2$  (para todo el resto) donde  $1 < n < 14$ .<sup>23</sup> Su estado de oxidación más común es el +3, cuya configuración está dada por  $[Xe]4f^{n-1}$ . De esta forma, el comportamiento paramagnético de los iones Ln(III) proviene de los electrones desapareados en los orbitales 4f. La función de distribución radial,  $R_{nl}(r)$ , muestra que los orbitales 4f, por su naturaleza interna, son fuertemente apantallados por los orbitales 5s y 5p, en su interacción con los ligandos que conforman el campo cristalino (Figura 1-11).<sup>24</sup> Por otra parte, los orbitales 4f muestran una fuerte dependencia angular, según puede verse en sus distintos armónicos esféricos  $Y_l^m$  (Figura 1-11). La combinación entre el apantallamiento y la dependencia angular provoca que el momento angular orbital de los lantánidos no esté “quencheado”, como ocurre en el caso de metales de transición 3d, por lo que el espín no es la principal fuente de momento angular. En consecuencia, la aproximación del hamiltoniano de espín no puede utilizarse para describir la energética de los iones lantánidos.



**Figura 1-11.** Izquierdo: Función de distribución radial de los orbitales 4f, 5s, 5p, 5d, 6s y 6p donde se muestra el apantallamiento del orbital 4f por parte de los orbitales 5s y 5p. Derecha: Dependencia angular de los orbitales f. Imagen tomada a partir de la referencia 24.

En lantánidos, al igual que en metales 3d, la repulsión inter-electrónica puede tratarse mediante el acoplamiento de Russell-Saunders lo cual resulta en términos  $^{2S+1}L$ . El efecto del acoplamiento espín-órbita es el de desdoblar estos términos según su valor de momento angular total,  $J = L + S$ , lo que genera niveles de la forma  $^{2S+1}L_J$  (donde  $|L - S| \leq J \leq |L + S|$ ). La energía de estos multipletes está dada por:

$$E(^{2S+1}L_J) = (\lambda/2)[J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)] \quad (1.31)$$

Donde  $\lambda$  es la constante de acoplamiento espín-órbita dentro de un dado multiplete y resulta  $\lambda < 0$  para  $n > 7$  y  $\lambda > 0$  para  $n < 7$ . Por lo tanto, el nivel fundamental es  $J = L - S$  en el caso  $n < 7$  ( $L$  y  $S$  poseen direcciones opuestas) y  $J = L + S$  en el caso  $n > 7$  ( $L$  y  $S$  poseen la misma dirección). En general, resulta suficiente considerar el nivel electrónico fundamental para la descripción del comportamiento magnético del ion pues este se encuentra suficientemente separado de los niveles electrónicos excitados, estando estos completamente despoblados, incluso a temperatura ambiente.

Cada nivel  $^{2S+1}L_J$  contiene  $(2J + 1)$  estados degenerados, los cuales pueden desdoblarse al aplicar un campo magnético (efecto Zeeman) o por el efecto del campo cristalino, entre otros. Si se considera un ion libre, cada estado obtenido por efecto Zeeman puede describirse como  $|M_J\rangle$ , donde  $-J \leq M_J \leq +J$ . Si se aplica un campo magnético en la dirección z, el hamiltoniano de Zeeman puede escribirse como:

$$\hat{H}_{\text{zee}} = \mu_B H_z g_J \hat{J}_z \quad (1.32)$$

Donde  $g_J$  se conoce como factor  $g$  de Landé y establece la relación entre el momento magnético y el momento angular total,  $\vec{\mu}_{\text{tot}} = -\mu_B g_J \vec{J}$ . Este factor se define para cada ion lantánido según su valor de  $S, L$  y  $J$ :

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (1.33)$$

Por lo tanto, las energías de Zeeman son:

$$E_{M_J} = g_J \mu_B H_z M_J \quad (1.34)$$

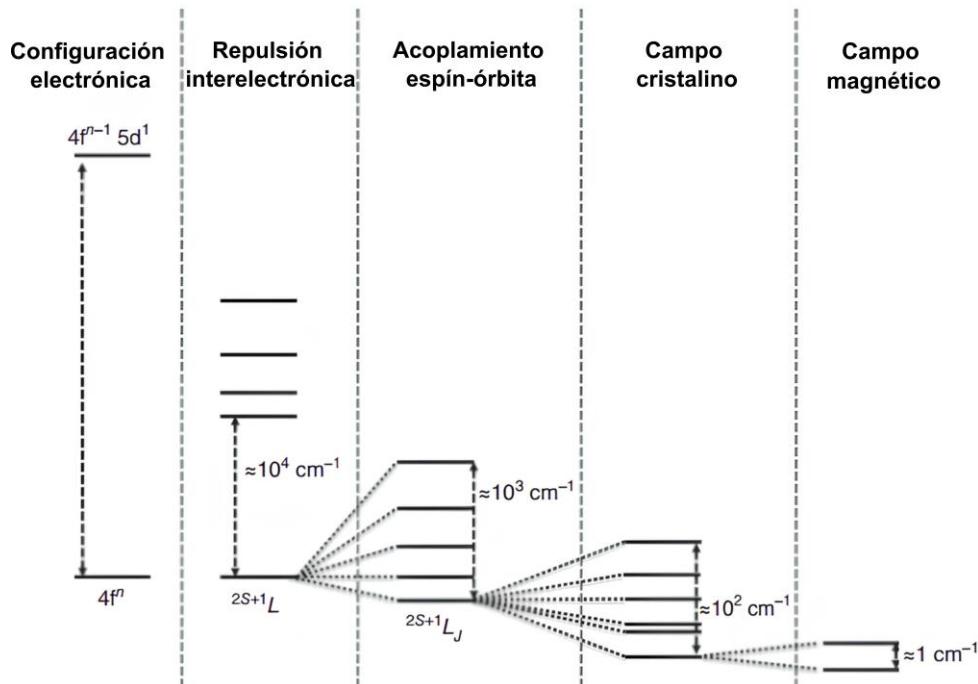
De forma análoga a lo visto en la sección 1.1.3, un ion lantánido libre sigue la ley de Curie:

$$\chi T = \frac{N \mu_B^2 g_J^2}{3k} J(J+1) \quad (1.35)$$

### 1.2.7. Efecto del campo cristalino

En las secciones anteriores se vio que en metales de transición 3d el origen de la barrera de relajación de la magnetización viene dado por el acoplamiento espín-órbita de segundo orden que actúa sobre el término electrónico fundamental originado por el efecto del campo cristalino. De esta forma, el acoplamiento espín-órbita actúa como una perturbación sobre el campo cristalino. Dado que los orbitales 4f se encuentran

apantallados por los orbitales ocupados 5s y 5p, la interacción entre los átomos donores de los ligandos que configuran el campo cristalino y el ion lantánido es débil y puede tomarse como una interacción electroestática de magnitud mucho menor que la del acoplamiento espín-órbita. Por lo tanto, a diferencia de los metales 3d, en los lantánidos el campo cristalino actúa como una perturbación que desdobra el nivel fundamental determinado por el acoplamiento espín-órbita (Figura 1-12). Este desdoblamiento da lugar a  $2J + 1$  estados que pueden describirse como  $|M_J\rangle$  puros o combinaciones lineales de los mismos (dependiendo de la simetría del sistema). Es esta perturbación la que origina la barrera de relajación de la magnetización, y, por lo tanto, la modulación del campo cristalino es clave en el desarrollo de SMMs basados en lantánidos.



**Figura 1-12.** Esquema de desdoblamiento energético para un ion Ln(III) y magnitudes asociadas a las diferencias de energía en cada nivel. Imagen modificada a partir de la referencia 23.

Para optimizar la barrera efectiva de relajación de la magnetización resulta clave obtener un estado fundamental doblemente degenerado (que asegure la biestabilidad magnética) con el mayor momento magnético posible, es decir, el mayor valor de  $\pm M_J$ . Es importante destacar que cada uno de los estados  $\pm M_J$  poseen nubes electrónicas

distintas que interactúan de forma diferente con el campo cristalino. Por lo tanto, el orden energético de los  $2J + 1$  estados está determinado por la interacción entre el campo cristalino y la distribución de carga electrónica asociada a cada estado  $\pm M_J$ .

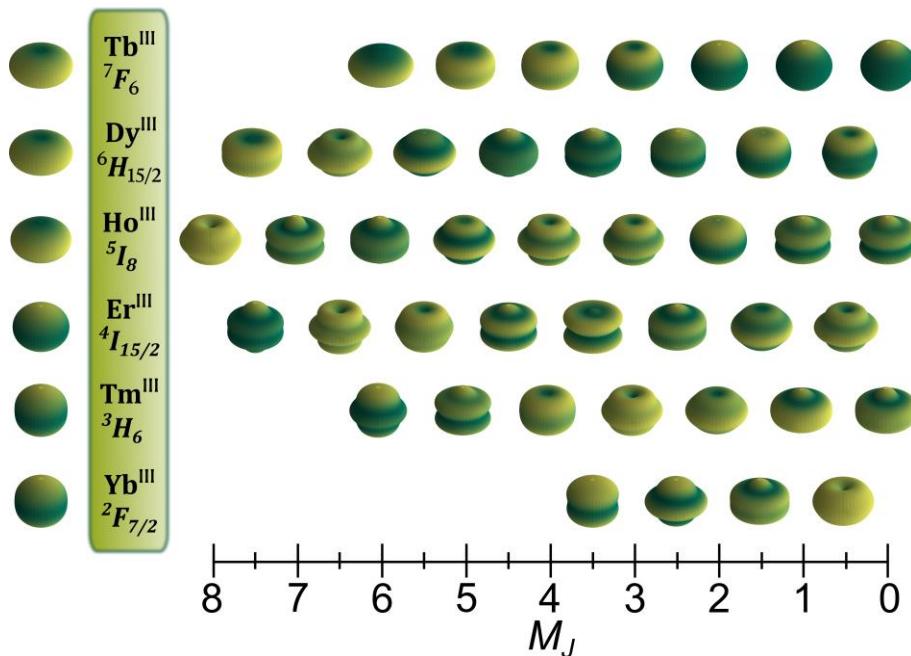
Si los estados  $\pm M_J$  se corresponden con  $|M_J\rangle$  puros puede utilizarse el modelo de Sievers para determinar la distribución de carga del término fundamental de cada lantánido y sus posibles valores de  $M_J$  (Figura 1-13).<sup>25</sup> En este modelo la dependencia angular de la densidad de carga está dada por:

$$R(\theta) = \sqrt[3]{\tilde{c}_0 + c_2 Y_{20}(\theta) + c_4 Y_{40}(\theta) + c_6 Y_{60}(\theta)} \quad (1.36)$$

Donde  $\tilde{c}_0 = 3/4\pi$ ,  $0 < \theta < \pi$ ,  $Y_{k0}$  son los armónicos esféricos (para  $k = 2, 4, 6$ ), y  $c_k$  son coeficientes multipolares tabulados para cada ion Ln(III). Esta expresión puede simplificarse si se considera el término  $k = 2$  y se ignoran los términos con  $k = 4, 6$ .<sup>26</sup> En particular, al utilizar esta simplificación para los estados de mayor  $M_J$ , se observa que los iones Dy(III), Tb(III) y Ho(III) presentan una distribución electrónica tipo oblato (ecuatorialmente expandida), mientras los iones Er(III), Tm(III) y Yb(III) muestran una distribución electrónica tipo prolato (axialmente elongada) (Figura 1-13). El Gd(III), por su parte, posee una distribución electrónica isotrópica (esférica) y, por lo general, no posee comportamiento como SMM.

Si se considera un campo cristalino que minimice la repulsión con la distribución de carga tipo oblato o prolato (según corresponda) se podría estabilizar el estado de mayor  $M_J$ .<sup>27</sup> Por ejemplo, al colocar un ion oblato en un campo cristalino que concentre la densidad de carga de los ligandos por encima y por debajo del plano  $xy$  se minimiza la repulsión entre la densidad de cargas del ligando y la densidad de carga del ion lantánido, estabilizándose en energía el estado de mayor  $M_J$ .<sup>28-31</sup> En este caso, los estados excitados, de menor  $M_J$ , poseen contribuciones a la distribución de carga de tipo prolato, lo cual desestabiliza estos estados respecto del fundamental. En muchos casos, la diferencia de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado corresponde a la energía de la  $U_{eff}$  observada en SMMs que contienen iones lantánidos. Para un ion prolato la situación es la opuesta, y es preferible un campo de ligandos en el

plano  $xy$  para minimizar la repulsión y estabilizar el estado de mayor  $M_J$ .<sup>32</sup> En este caso, los estados excitados, de menor  $M_J$ , poseen contribuciones a la distribución de carga de tipo oblato, lo cual desestabiliza estos estados respecto del fundamental.



**Figura 1-13.** Dependencia angular de la distribución de carga de los estados  $M_J$  para distintos lantánidos. A la izquierda de los términos fundamentales de cada lantánido se muestra, según sea el caso, la forma de oblato (Tb(III), Dy(III) y Ho(III)) o prolato (Er(III), Tm(III), Yb(III)) para el estado de mayor  $M_J$ .

Es importante destacar que para iones lantánidos con número impar de electrones (iones de Kramers), el campo cristalino no puede romper la degeneración entre estados con igual  $\pm M_J$ .<sup>33</sup> Por lo tanto, los sistemas de Kramers poseen dobletes degenerados bajo cualquier campo cristalino, y la biestabilidad está asegurada. Esta situación no ocurre para iones lantánidos con número par de electrones (iones no Kramers), en donde el campo cristalino puede generar pseudo-dobletes (estados con energías cercanas) y singuletes. En estos casos se requieren campos cristalinos fuertemente axiales para asegurar la biestabilidad y la máxima cercanía de energías entre pares de pseudo-dobletes. Se ha mencionado que la optimización de  $U_{eff}$  requiere de un estado fundamental doblemente degenerado con el mayor momento magnético posible, por lo tanto, el ion Dy(III) (cuyo término fundamental es  $^6H_{15/2}$ ) es un excelente

candidato para exhibir comportamiento SMM,<sup>34</sup> ya que es un ion de Kramers y posee un valor elevado de  $J$ . Debido a que su estado de mayor  $M_J$  corresponde a una distribución de carga tipo oblato, requiere de campos cristalinos axiales para estabilizar este estado.

Para un ion de Kramers, cuando el campo cristalino es el adecuado para estabilizar el estado de mayor  $M_J$ , de forma que puede ser descripto por una auto-función pura  $|\pm M_J\rangle$ , el tensor  $g$  de dicho estado es fuertemente axial. En este caso, los valores principales del tensor  $g$  satisfacen que  $g_z \gg g_x, g_y$ , y, en el caso de máxima axialidad se cumple que  $g_x = g_y = 0$  (límite de Ising). Por otra parte, para un ion no-Kramers, cuando el campo cristalino es el adecuado, el par de pseudo-dobletes fundamentales posee energías prácticamente iguales. Para estos iones, el teorema de Griffith asegura la axialidad del tensor  $g$ .<sup>35</sup> Se verá que la axialidad de los dobletes o la igualdad de las energías entre pares de pseudo-dobletes (según se trate de un ion de Kramers o de no-Kramers), que resultan del desdoblamiento de campo cristalino, es fundamental en la observación del comportamiento SMM en compuestos que contienen iones lantánidos.

### 1.2.8. Hamiltoniano de campo cristalino

Según el formalismo de Stevens,<sup>36</sup> el hamiltoniano asociado al campo cristalino se puede expresar como una suma de operadores de momento angular según:

$$\hat{H}_{CF} = \sum_{k=2,4,6} \rho^k \sum_{q=-k}^k A_k^q \langle r^k \rangle \hat{\mathbf{O}}_k^q \quad (1.37)$$

Donde  $k = 2,4,6$ ,  $q$  es el rango del operador ( $-k < q < k$ ),  $A_k^q \langle r^k \rangle$  es un parámetro a determinar y  $\rho^k$  es un número que depende de la configuración f<sup>n</sup> y los valores de  $k$ . Además,  $\hat{\mathbf{O}}_k^q$  es un operador que se expresa como polinomios de  $\hat{J}_+, \hat{J}_-$  y  $\hat{J}_z$ . Los operadores  $\hat{\mathbf{O}}_k^0$  son determinantes en el ordenamiento de los estados  $M_J$ , mientras que los operadores  $\hat{\mathbf{O}}_k^q$  ( $q \neq 0$ ) mezclan las funciones de onda de estados con distinto  $M_J$ . Estos últimos están vinculados a la ocurrencia del tuneleo cuántico de la magnetización.

### 1.2.9. Acoplamiento entre iones 4f-4f y 4f-3d

Se ha discutido que un ion lantánido bajo un campo cristalino apropiado puede estabilizar el doblete o pseudo-doblete fundamental, y desestabilizar los excitados. Cuando la diferencia de energía entre el estado fundamental y los excitados es lo suficientemente grande como para que sólo el estado fundamental esté térmicamente poblado, el sistema puede considerarse como un espín efectivo  $\tilde{s} = 1/2$ . Esto se conoce como la aproximación de pseudo-espín, y, en general, es válida a bajas temperaturas.<sup>33</sup>

La fuerte anisotropía del doblete o pseudo-doblete fundamental hace que el acoplamiento entre iones 4f-4f o 4f-3d sea altamente anisotrópico. El acoplamiento entre dos dobletes o pseudo-dobletes en el límite ideal de axialidad, o entre un doblete o pseudo-doblete en el límite ideal de axialidad y un espín isotrópico, se denomina acoplamiento de tipo Ising,<sup>37</sup> y tiene la forma:

$$\hat{H}_{Ising} = -2J_{tot}\tilde{s}_{1z_1}\tilde{s}_{2z_2} \quad (1.38)$$

$$\hat{H}_{Ising} = -2J_{tot}\tilde{s}_{1z_1}S_{2z_1} \quad (1.39)$$

Donde  $\tilde{s}_i$  es el pseudo-espín 1/2 que describe el doblete o pseudo-doblete del sitio  $i$ ,  $S_2$  es el espín isotrópico del sitio 2, y  $z_i$  es la proyección del pseudo-espín o del espín isotrópico sobre el eje magnético principal del doblete o pseudo-doblete del sitio  $i$ . La constante de acoplamiento  $J_{tot}$  incluye dos componentes: el acoplamiento dipolar ( $J_{dip}$ ) y el acoplamiento de intercambio ( $J_{exc}$  o  $J$  a lo largo de esta Tesis), de forma que  $J_{tot} = J_{dip} + J_{exc}$ . El tratamiento del acoplamiento de intercambio requiere, por lo general, de cálculos *ab-initio* y se discute en la sección 1.5. Cuando se discutió el acoplamiento entre iones 3d (sección 1.2.3) el acoplamiento dipolar no fue mencionado, ya que la magnitud de los desdoblamientos que origina es mucho menor que la de los desdoblamientos causados por el acoplamiento de intercambio 3d-3d. Sin embargo, en el caso del acoplamiento 4f-4f, el desdoblamiento debido al acoplamiento de intercambio es comparable, e incluso menor, al del acoplamiento dipolar, que resulta del orden de  $\sim 1$  cm<sup>-1</sup>.<sup>38-42</sup> El débil acoplamiento de intercambio 4f-4f se origina en el pobre solapamiento

entre los orbitales 4f, debido a su carácter interno.

El acoplamiento dipolar es una interacción de largo alcance entre momentos magnéticos, y su hamiltoniano se expresa como:

$$\hat{H}_{dip} = -\frac{\hat{\mu}_1 \cdot \hat{\mu}_2 - 3(\hat{\mu}_1 \cdot \vec{n}_{12})(\hat{\mu}_2 \cdot \vec{n}_{12})}{r_{12}^3} \quad (1.40)$$

donde  $r_{12}$  es la distancia entre los momentos magnéticos y  $\vec{n}_{12}$  es el vector unidad sobre el eje que los conecta. En la aproximación de pseudo-espín, el momento magnético del ion lantánido está determinado por el momento magnético del estado fundamental, y, por lo tanto, está dado por los valores principales del tensor  $g$  del estado fundamental ( $g_z \gg g_x, g_y \approx 0$ ). Para dos iones 4f, el momento magnético del sitio  $i$  está dado por  $\vec{\mu}_i = -\mu_B g_{z_i}^{(i)} \tilde{s}_{iz_i} \vec{e}_{z_i}$  ( $i = 1, 2$ ). Al reemplazar esto último en la ecuación (1.40) se obtiene:

$$J_{dip} = \mu_B^2 g_{z_1}^{(1)} g_{z_2}^{(2)} \frac{\cos \theta_{12} - 3 \cos \theta_{1n} \cos \theta_{2n}}{r_{12}^3} \quad (1.41)$$

donde  $\theta_{12}$  es el ángulo entre los ejes magnéticos principales de los iones lantánido, y  $\theta_{in}$  ( $i = 1, 2$ ) entre el eje magnético principal del lantánido en el sitio  $i$  y el vector  $\vec{n}_{12}$  que conecta los dos iones lantánidos.

### 1.3. Mecanismos de relajación de la magnetización

Hasta ahora se ha explorado el origen de la barrera de inversión de la magnetización en metales 3d y en lantánidos, así como los factores que determinan su magnitud. Durante las últimas décadas, se ha dedicado un enorme esfuerzo sintético al desarrollo de SMMs con barreras de inversión de la magnetización elevadas, pues idealmente una barrera más alta podría implicar una relajación de la magnetización más lenta y, por lo tanto, una temperatura de bloqueo más alta. Sin embargo, la relación entre  $U_{eff}$  y  $T_B$  no es directa, y se han reportado compuestos con valores muy elevados de  $U_{eff}$  que poseen  $T_B$  bajas.<sup>43-45</sup> Esto puede entenderse al considerar los diversos mecanismos

de relajación de la magnetización y su relación con el tiempo característico de relajación,  $\tau$ . La mayoría de estos mecanismos implican un intercambio de energía entre los centros magnéticos y los fonones (vibraciones colectivas) de la red, fenómeno conocido como acoplamiento espín-fonón. El tiempo característico que le lleva al sistema llegar al estado de equilibrio está dado por la suma de las contribuciones de estos mecanismos. Cada uno tiene una dependencia con la temperatura y el campo magnético aplicado según:

$$\tau^{-1} = AH^{n_1}T + C \left( \frac{1 + C_1 H^2}{1 + C_2 H^2} \right) T^{n_2} + \tau_0^{-1} \exp \left( -\frac{U_{eff}}{k_B T} \right) + \left( \frac{B_1}{1 + B_2 H^2} \right) \quad (1.42)$$

Donde  $n_1 = 4$  para sistemas de Kramers y  $n_1 = 2$  para sistemas de no Kramers y  $3 < n_2 < 12$ . En la ecuación (1.42),  $A, C, C_1, C_2$  y  $\tau_0$  son parámetros que están relacionados al acoplamiento espín-fonón y, dado que su determinación mediante fundamentos teóricos es muy difícil, se suelen utilizar como parámetros de ajuste. A continuación, se comentan los procesos asociados a cada uno de los términos de la ecuación (1.42).

#### *-Mecanismo de relajación Orbach*

El mecanismo de Orbach es un proceso de dos fonones en el cual el sistema absorbe un fonón ( $\hbar\omega_1$ ) de igual energía a la requerida para la excitación entre dos microestados (p. ej.  $-1 \rightarrow -2$ , Figura 1-14), y luego emite un fonón ( $\hbar\omega_2$ ) de igual energía a la requerida para la relajación entre dos microestados (p. ej.  $-2 \rightarrow 1$ ). En el caso de los 3d SMMs, durante el proceso de relajación Orbach el sistema absorbe fonones sucesivamente desde el estado fundamental  $M_S = \pm S$  hasta el estado  $M_S = 0$  y luego emite fonones sucesivamente desde el estado  $M_S = 0$  hasta el estado  $M_S = \mp S$ . En el caso de 4f SMMs el mecanismo de Orbach no ocurre, en general, a través de los estados excitados de alta energía, sino que ocurre a través del primer o segundo estado excitado.

*-Mecanismo de relajación de Raman*

El mecanismo de Raman (Figura 1-14) es un proceso de dos fonones en el que el sistema absorbe un fonón ( $\hbar\omega_3$ ) dando lugar a un estado virtual excitado y luego relaja emitiendo un fonón ( $\hbar\omega_4$ ). Este proceso ocurre de forma concertada, y la diferencia de energía entre los fonones corresponde a la energía entre dos microestados. En el mecanismo Orbach se ocupan microestados reales del sistema que actúan como intermediarios, mientras que en el mecanismo Raman el estado virtual no corresponde a un estado real.

*-Mecanismo de relajación directo*

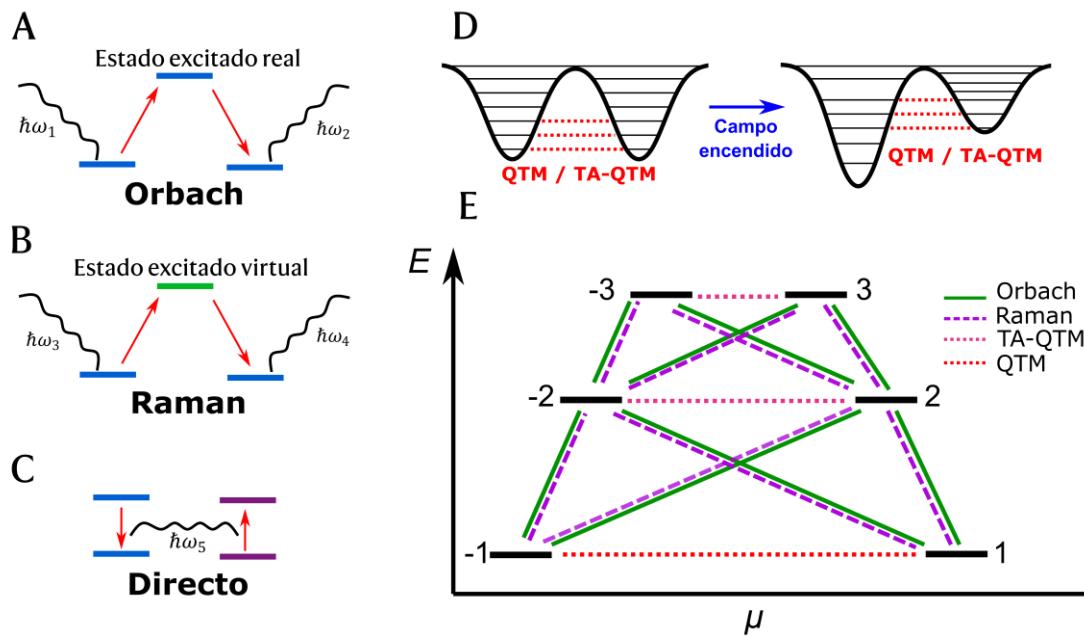
El mecanismo directo (Figura 1-14) es un proceso de un sólo fonón en el cual el sistema absorbe un fonón ( $\hbar\omega_5$ ) el cual posee la energía necesaria para la excitación entre dos microestados.

*-Mecanismo de tuneleo cuántico (QTM)*

A diferencia de los casos anteriores, el mecanismo de QTM no depende del acoplamiento espín-fonón y resulta independiente de la temperatura. Este mecanismo es dominante a bajas temperaturas y permite la transición entre pares de dobletes o pseudo-dobletes. Cuando la transición se da en el doblete fundamental el mecanismo se denomina QTM, mientras que si la transición se da entre dobletes excitados el mecanismo se denomina TA-QTM (tuneleo de la magnetización asistido o activado térmicamente, del inglés “thermally assisted”). Este fenómeno crea un atajo a la barrera de inversión de la magnetización y afecta la magnitud de la temperatura de bloqueo, por lo que resulta conveniente desarrollar estrategias que permitan suprimirlo.

Dado que el tuneleo de la magnetización se manifiesta entre pares de estados quasi-degenerados, el mismo puede inhibirse al aplicar un campo magnético, ya que el efecto Zeeman rompe la degeneración entre estados. Sin embargo, a determinados valores de campo aplicado, los niveles de energía a ambos lados del pozo de doble

potencial pueden cruzarse y dar lugar al tuneleo. En la Figura 1-14 se ve que, al aplicar un campo magnético en la dirección del eje fácil de magnetización,  $H_z$ , el pozo de la izquierda del doble pozo de potencial se estabiliza en energía, mientras que el pozo de la derecha de desestabiliza. Los  $H_z$  específicos donde los niveles de lados opuestos de la barrera se cruzan permiten que se active el mecanismo de relajación por tuneleo, dando lugar a la observación de saltos en las curvas de histéresis.



**Figura 1-14.** Representación esquemática del mecanismo de relajación de la magnetización Orbach (A), Raman (B), Directo (C), QTM (D) y combinación entre todos los mecanismos para dar lugar al pozo de doble potencial (E).

### 1.3.1. Origen del tuneleo cuántico de la magnetización (QTM)

En un sistema de Kramers completamente aislado, la acción del campo cristalino (en el caso de lantánidos) o del acoplamiento espín-órbita (en el caso de metales 3d) da lugar a la formación de dobletes degenerados. Las auto-funciones  $|\pm n\rangle$  que describen cada uno de los microestados de un doblete son ortogonales entre sí, lo que significa que no se solapan (el elemento de matriz entre ellos es nulo). Sin embargo, los sistemas reales no están completamente aislados y están sujetos a distintos fenómenos que rompen la ortogonalidad entre las auto-funciones, dando lugar a su solapamiento y

removiendo la degeneración energética. En un sistema de no-Kramers, los pseudo-dobletes son intrínsecamente no degenerados y cada par posee una diferencia de energía intrínseca,  $\Delta_{int}$ .

La posibilidad de observar el tuneldeo cuántico de la magnetización depende del grado de solapamiento entre las funciones de onda asociadas a un doblete. Este solapamiento puede ocurrir debido a la existencia de campos magnéticos internos transversales originados, por ejemplo, a partir de acoplamiento hiperfino o del acoplamiento dipolar. La diferencia de energía entre los dos microestados de un mismo doblete, causada por el solapamiento de sus funciones de onda, se denomina desdoblamiento de tuneldeo,  $\Delta_{tun}$ . Se sabe que la probabilidad de tuneldeo es proporcional a  $\Delta_{tun}^2$ .<sup>46,47</sup> En dobletes de Kramers de lantánidos,  $\Delta_{tun}$  viene dado por:

$$2\Delta_{tun} = \mu_B [g_x^2 H_x^2 + g_y^2 H_y^2]^{1/2} \quad (1.43)$$

$$g_{x,y} = 2 \langle -n | \hat{\mu}_{x,y} | n \rangle / \mu_B \quad (1.44)$$

Donde  $\hat{\mu}_i = -g_J \mu_B \hat{J}_i$  ( $i = x, y$ ), además  $g_x$ ,  $g_y$  y  $H_x$ ,  $H_y$  son las componentes en  $x$  e  $y$  (componentes transversales) del tensor  $g$  y del campo magnético respectivamente. Así, el QTM se origina debido al desdoblamiento de Zeeman de primer orden inducido por campos magnéticos transversales. En el caso de dobletes de no Kramers de lantánidos  $\Delta_{tun}$  ( $\Delta_{tun} = \Delta_{int}$ ) viene dado por:

$$\Delta_{tun} = \langle -n | \hat{H}_{CF, q \neq 0} | n \rangle \quad (1.45)$$

Por lo tanto, la condición necesaria para evitar el QTM requiere de valores de  $g_x$  y  $g_y$  pequeños (en el caso de iones de Kramers) o de valores de  $\Delta_{int}$  pequeños (en el caso de iones de no-Kramers). Para observar comportamiento SMM, estas condiciones deben cumplirse, como mínimo, sobre el estado fundamental.

En dobletes de Kramers provenientes de metales 3d, el hamiltoniano de ZFS axial ( $E = 0$ ) da lugar a dobletes degenerados, donde cada término de un mismo doblete está

representado por auto-funciones  $|\pm M_S\rangle$  ortogonales. Los términos transversales ( $E \neq 0$ ) del hamiltoniano de ZFS remueven la degeneración de los dobletes, dando lugar a  $\Delta_{tun}$  y promoviendo el QTM.<sup>12,46</sup>

### 1.3.2. Supresión del QTM

Dado que el tuneleo de la magnetización actúa como un atajo a la barrera de inversión y anula o empobrece el desempeño de los SMMs, resulta necesario desarrollar estrategias para suprimirlo.<sup>48,49</sup> Entre estas estrategias se incluye el control de la simetría alrededor del ion lantánido y la utilización de la interacción de intercambio.

En lantánidos, el hamiltoniano de campo cristalino contiene términos que generan componentes transversales cuando  $q \neq 0$ . Por lo tanto, una estrategia para suprimir el QTM implica minimizar los términos transversales de los parámetros del campo cristalino. Si la distribución de carga impuesta por el campo cristalino exhibe una simetría local de tipo  $C_n$  ( $n \geq 7$ ),  $C_{5h}/D_{5h}$ ,  $S_8/D_{4d}$  o  $S_{12}/D_{6d}$ , todos los parámetros transversales del CF se anulan, siempre y cuando los ejes moleculares principales coincidan con el eje fácil de magnetización.<sup>50</sup> En esta situación ideal, cada microestado se representa mediante una auto-función  $|\pm M_J\rangle$  pura, y los ejes magnéticos principales del doblete fundamental y de los primeros estados excitados son colineales, lo que resulta en altas barreras  $U_{eff}$ .<sup>51</sup> Sin embargo, las estructuras reales muestran desviaciones de la idealidad debido a que la distribución de carga en los compuestos de coordinación no es perfectamente simétrica, lo que implica que  $g_x$ ,  $g_y$  (en dobletes de Kramers) y  $\Delta_{int}$  (en dobletes de no-Kramers) no sean estrictamente nulos. Esto conduce a que, aunque muchos compuestos presenten un estado fundamental y un primer estado excitado asociados con una auto-función  $|\pm M_J\rangle$  pura, los ejes anisotrópicos pierden la colinealidad. Esta ausencia de colinealidad activa los mecanismos de Orbach y Raman.<sup>51</sup> Mas allá de las limitaciones dadas por la no idealidad, se han reportado numerosos compuestos donde la simetría elevada dada por la distribución de carga del CF permite suprimir el QTM.<sup>52-59</sup>

En sistemas polinucleares acoplados, la relajación magnética no sólo depende de la anisotropía de los centros magnéticos individuales, sino que también depende de la

anisotropía de los estados del sistema acoplado. Los compuestos que acoplan metales 3d-4f han generado gran interés debido a sus interacciones significativas (del orden de  $10 \text{ cm}^{-1}$ ), las cuales son de magnitud mayor que las interacciones 4f-4f (ver sección 1.2.9), y que resultan en la creación de estados acoplados capaces de suprimir el QTM. Este efecto se ha mostrado, por ejemplo, en sistemas del tipo  $\{\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2\}$  y  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2\}$ .<sup>60,61</sup> En estos compuestos, el ion Dy(III) adopta una geometría de antiprisma cuadrado,  $D_{4d}$ , y en el caso del  $\{\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2\}$  (que contiene Co(III) diamagnético), el comportamiento SMM proviene principalmente del efecto del campo de ligandos sobre el ion lantánido. En cambio, en el  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2\}$  los rasgos de SMM se originan en el acoplamiento anti-ferromagnético entre los iones Cr(III) y Ln(III). Aunque ambos casos presentan barreras  $U_{eff}$  de magnitud similar, el  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2\}$  muestra una apertura del ciclo de histéresis hasta 3.5 K, mientras que el  $\{\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2\}$  no lo hace. Esto puede explicarse mediante la supresión del QTM en el estado fundamental y los estados excitados de baja energía del sistema acoplado. Esta Tesis se centra en el estudio de distintos sistemas polinucleares basados en Cr(III)-Ln(III), tomando como punto de partida el trabajo pionero mencionado previamente.

## 1.4. Medidas de la relajación magnética

### 1.4.1. Magnetometría AC y DC

Para evaluar el desempeño de un SMM específico, es fundamental identificar los mecanismos de relajación de la magnetización involucrados. En este sentido, una de las técnicas más utilizadas se basa en medidas de susceptibilidad magnética AC,<sup>62</sup> en la cual se monitorea la capacidad de una muestra para equilibrarse en un campo magnético oscilante,  $H_{a.c.}$ , variando su frecuencia. Dado que el tiempo característico de relajación de la magnetización depende de la temperatura y del campo aplicado,  $H_{d.c.}$ , (ecuación (1.42)), los experimentos de susceptibilidad AC se realizan variando el campo aplicado a temperatura constante, o a campo aplicado constante variando la temperatura.

El campo magnético oscilante aplicado tiene una magnitud pequeña (aprox. 0.5 mT) y varía sinusoidalmente con el tiempo, con una frecuencia  $\omega$  ( $\omega = 2\pi\nu$ ). Así, el

campo total,  $H$ , dentro de la muestra se expresa como:

$$H = H_{d.c} + H_{a.c} \cos(\omega t) \quad (1.46)$$

La frecuencia utilizada se encuentra típicamente en el rango  $0.1 - 10^4$  Hz, lo cual permite detectar tiempos de relajación entre  $10^{-4}$  s – 1 s. Debido a que se aplica un campo oscilante, la muestra responde con una magnetización oscilante. Por lo tanto, se define la susceptibilidad magnética oscilante:

$$\chi_{a.c} = \frac{M_{a.c}}{H_{a.c}} \quad (1.47)$$

Donde se asume una relación lineal entre  $H_{a.c}$  y  $M_{a.c}$ . Durante el experimento de susceptibilidad AC, la magnetización intenta alinearse con el campo oscilante, lo que lleva a distinguir tres situaciones dependiendo de la relación entre la frecuencia angular  $\omega$  y el tiempo de relajación  $\tau$ :

- Cuando la frecuencia del campo oscilante es demasiado baja o la relajación ocurre rápidamente ( $\omega \ll 1/\tau$ ) la magnetización puede seguir al campo oscilante, y ambos se mueven en fase. En esta situación, el sistema puede intercambiar energía con la red para alcanzar el equilibrio. La susceptibilidad obtenida se denomina susceptibilidad isotérmica,  $\chi_T$ .
- Cuando la frecuencia del campo oscilante es demasiado alta o la relajación ocurre lentamente ( $\omega \gg 1/\tau$ ) la magnetización no puede seguir al campo oscilante y el sistema no puede intercambiar energía con la red para alcanzar el equilibrio, quedando totalmente aislado. La susceptibilidad obtenida se denomina susceptibilidad adiabática,  $\chi_s$ .
- Cuando la frecuencia del campo oscilante es comparable a la escala temporal del tiempo de relajación ( $\omega \approx 1/\tau$ ) la magnetización tiene una componente en fase y otra

fueras de fase con respecto al campo oscilante. En este caso, la susceptibilidad AC se puede expresar como:

$$\chi_{a.c.} = \chi'_{a.c.} + i\chi''_{a.c.} \quad (1.48)$$

El modelo generalizado de Debye, el cual surge a partir de la teoría de la respuesta lineal, da una descripción de la relajación magnética según:

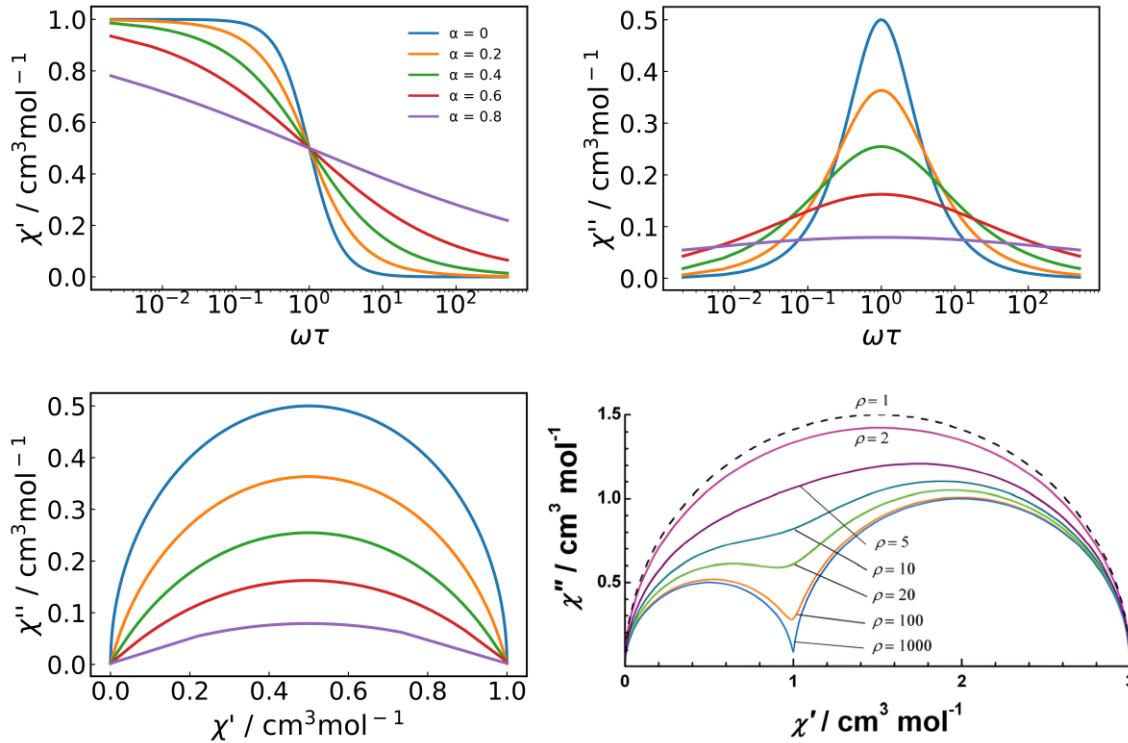
$$\chi(\omega) = \chi_s + \frac{\chi_t - \chi_s}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (1.49)$$

Donde la parte real de la ecuación (1.49) corresponde a la respuesta en fase y la parte imaginaria corresponde a la respuesta fuera de fase. Esta ecuación abarca las situaciones límite mencionadas previamente, de modo que  $\chi(0) = \chi_t$  y  $\chi(\infty) = \chi_s$ . Si  $\alpha = 0$ , entonces el sistema exhibe un único tiempo de relajación, y al realizar un gráfico de Cole-Cole ( $\chi''_{a.c.}$  vs  $\chi'_{a.c.}$ ) se obtiene un semicírculo. La frecuencia asociada al punto más alto del semicírculo corresponde al tiempo de relajación,  $\omega^{-1} = \tau$ . En los casos donde  $\alpha \neq 0$  ( $0 < \alpha < 1$ ) los gráficos de Cole-Cole aparecen como semicírculos achatados, indicando que el sistema no relaja con un único tiempo de relajación,  $\tau$ , sino con una distribución de tiempos característicos centrada en  $\tau$ . La Figura 1-15 muestra  $\chi'(\omega)$ ,  $\chi''(\omega)$  y el diagrama de Cole-Cole para distintos valores de  $\alpha$  según el modelo generalizado de Debye.

Algunos SMMs presentan múltiples centros magnéticos que relajan con diferentes tiempos característicos<sup>63-67</sup> e incluso un único centro magnético puede exhibir dos procesos de relajación diferentes.<sup>68-70</sup> Por lo tanto, en estos casos, en el gráfico de Cole-Cole se observa más de un semicírculo, o semicírculos fusionados. En estas situaciones, la relajación puede describirse mediante la suma de dos funciones generalizadas de Debye:

$$\chi_{a.c.}(\omega) = \chi_{s,tot} + \frac{\Delta\chi_1}{1 + (i\omega\tau_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{\Delta\chi_2}{1 + (i\omega\tau_2)^{1-\alpha_2}} \quad (1.50)$$

Donde  $\chi_{S,tot} = \chi_{S1} + \chi_{S2}$ ,  $\Delta\chi_1 = \chi_{T1} - \chi_{S1}$  y  $\Delta\chi_2 = \chi_{T2} - \chi_{S2}$ . En este caso la forma del gráfico de Cole-Cole está determinada por la relación entre los tiempos de relajación ( $\rho = \tau_2/\tau_1$ ), y mientras mayor sea la diferencia entre  $\tau_2$  y  $\tau_1$ , mayor será la separación de los semicírculos (Figura 1-15).



**Figura 1-15.** Susceptibilidad AC según el modelo generalizado de Debye donde  $\chi'$  es la parte real (arriba a la izquierda),  $\chi''$  es la parte imaginaria (arriba a la derecha) y  $\chi' vs \chi''$  es el diagrama de Cole-Cole (abajo a la izquierda). Abajo a la derecha se ve el diagrama de Cole-Cole para un sistema con dos procesos de relajación distintos.

Los experimentos de susceptibilidad AC pueden llevarse a cabo barriendo distintos campos externos estáticos aplicados (a temperatura constante) lo que permite determinar el perfil de  $\tau$  vs  $H$ . Análogamente, pueden realizarse barriendo distintas temperaturas (a campo externo constante) lo que permite determinar el perfil  $\tau$  vs  $T$ . El ajuste de estos perfiles según la ecuación (1.42) permite obtener los mecanismos de relajación presentes en el sistema.

La relajación de la magnetización también puede medirse mediante técnicas DC cuando  $\tau > 1$  s aproximadamente. En este caso la muestra se magnetiza bajo un campo

aplicado a temperatura constante. Luego, el campo aplicado se apaga y se mide el decaimiento de la magnetización en función del tiempo.

### 1.5. Metodologías *ab-initio*

Los métodos de cálculo *ab-initio* son una herramienta fundamental para analizar el comportamiento magnético de los SMMs. Las funciones de onda del estado fundamental y estados excitados de la mayoría de los metales de transición 3d y lantánidos son orbitalmente degeneradas, por lo que su abordaje requiere de métodos multi-configurationales de campo autoconsistente (MCSCF, por sus siglas en inglés). Dentro de estos, el método de espacio activo completo de campo autoconsistente (CASSCF) es ampliamente empleado para sistemas del tipo SMM debido a su capacidad para describir degeneraciones cercanas en los estados de menor energía. En el método CASSCF los orbitales moleculares (OMs) se dividen en tres espacios: espacio activo, espacio inactivo (OMs doblemente ocupados) y espacio virtual (OMs vacíos). Así, la función de onda CASSCF es una combinación lineal de todos los determinantes de Slater que cumplen con el esquema de la Figura 1-16.



**Figura 1-16.** Esquema CASSCF.

La energía del sistema se minimiza de forma autoconsistente con respecto a los coeficientes de los determinantes de Slater y a los OMs. En el caso de metales 3d o lantánidos, el espacio activo (más pequeño) puede asignarse a los cinco orbitales 3d o a los siete orbitales 4f ocupados por los n electrones del ion correspondiente. Por ejemplo, cuando se realiza un cálculo CASSCF para el ion Dy(III), el espacio activo queda determinado por los 9 electrones dentro de los 7 orbitales 4f (CAS(9,7)).

Los efectos relativistas son significativos en sistemas que contienen elementos pesados y/o son orbitalmente degenerados. Estos sistemas pueden calcularse exactamente resolviendo la ecuación de Dirac de forma exacta, sin embargo, esto sólo es posible sobre moléculas muy pequeñas mientras que las moléculas más grandes requieren de aproximaciones pseudo-relativistas. La aproximación regular de orden cero (ZORA, por sus siglas en inglés) no necesita resolver la ecuación de Dirac y considera los efectos relativistas mediante una contribución escalar y el acoplamiento espín-órbita. La contribución escalar se tiene en cuenta cuando se utilizan los orbitales atómicos naturales con corrección relativista (por ejemplo: ZORA-def2-TZVP) como base para la descripción de los átomos individuales. El acoplamiento espín-órbita puede tratarse de forma no perturbativa luego de obtener la función de onda CASSCF mediante el método SA-SI (interacción SOC promediada), donde la diagonalización de la matriz obtenida al aplicar el hamiltoniano de acoplamiento espín-órbita da lugar a los multipletes espín-órbita. Una vez obtenidos los multipletes espín-órbita puede utilizarse el programa SINGLE\_ANISO que permite el cálculo de hamiltonianos efectivos de espín (pseudo-espín) y el cálculo de propiedades magnéticas estáticas de compuestos mononucleares.

El cálculo puramente *ab-initio* de sistemas polinucleares es impracticable debido a su complejidad. Sin embargo, la naturaleza localizada de los orbitales magnéticos (por ejemplo: los orbitales d o f que contienen electrones desapareados) permite abordar la estructura electrónica y las propiedades magnéticas de estos sistemas de manera semi *ab-initio* en dos pasos. En primer lugar, se calcula la función de onda CASSCF/SA-SI para cada uno de los centros metálicos por separado. Este enfoque se logra dejando sólo un centro magnético activo en la molécula y sustituyendo los demás centros magnéticos por sus equivalentes diamagnéticos (fragmentación). Este paso proporciona una descripción detallada de la estructura electrónica y los estados excitados del centro metálico bajo estudio (ión aislado). En segundo lugar, se introduce el acoplamiento entre fragmentos calculados. Este acoplamiento consta de dos términos: el acoplamiento de intercambio y el acoplamiento dipolar. El acoplamiento de intercambio se trata de forma efectiva mediante el modelo de Lines,<sup>71</sup> mientras que el acoplamiento dipolar se trata de forma exacta.

Los centros magnéticos degenerados orbitalmente (en los que ocurre acoplamiento espín-órbita) exhiben una fuerte anisotropía. Debido a esta degeneración orbital, la evaluación del acoplamiento de intercambio entre pares  $(i, j)$  no puede abordarse desde el hamiltoniano fenomenológico de HDvV (sección 1.2.3). El modelo de Lines permite evaluar el acoplamiento entre pares  $(i, j)$  mediante una interacción de intercambio isotrópica de HDvV efectiva descripta por un parámetro de intercambio  $J_{ij}$ , el cual describe aproximadamente la interacción entre pares en ausencia de acoplamiento espín-órbita. Luego, la matriz de este hamiltoniano efectivo se calcula en la base de los productos de las funciones de onda de los estados de menor energía de los centros (calculados mediante fragmentación). Este modelo resulta exacto en tres casos: interacción entre dos centros isotrópicos, interacción entre dos centros de Ising e interacción entre un centro de Ising y un centro isotrópico. Dado que las funciones de onda de los fragmentos son conocidas (calculadas de forma *ab-initio*), la especificación de un valor de  $J_{ij}$  permite conocer la estructura electrónica del sistema acoplado y sus propiedades magnéticas estáticas. Así, el parámetro  $J_{ij}$  puede obtenerse como parámetro de ajuste a partir de los datos experimentales de susceptibilidad y magnetización DC.

Los parámetros de acoplamiento de intercambio pueden evaluarse mediante cálculos DFT de simetría rota (BS-DFT por sus siglas en inglés).<sup>72,73</sup> En primer lugar, se calcula la energía del sistema considerando que se encuentra acoplado ferromagnéticamente. Esta configuración se denomina configuración de alto espín (HS, por sus siglas en inglés), posee la máxima multiplicidad de espín y está descripta por una auto-función de un único determinante. En segundo lugar, se calcula la energía de las configuraciones de simetría rota (BS, por sus siglas en inglés) de menor multiplicidad. En un sistema que posee  $n$  parámetros de acoplamiento de intercambio distintos deben calcularse  $n$  estados de simetría rota. Así, pueden obtenerse los  $J_{ij}$  parámetros a partir de un sistema de ecuaciones de la forma:<sup>74</sup>

$$E_{BS_n} - E_{HS} = \sum 2J_{ij}(2S_i S_j + S_j) \text{ con } S_j < S_i \quad (1.51)$$

## 1.6. Motivación de la Tesis

Se ha mencionado anteriormente que la síntesis de compuestos que contienen metales 3d y 4f puede dar lugar a sistemas acoplados en los que el mecanismo de tuneldeo de la magnetización se encuentre suprimido. En particular, el uso del ion Cr(III) como fuente de metal 3d ha tenido un desarrollo tardío, lo cual puede deberse a: (i) su inercia cinética, (ii) su fuerte isotropía magnética, lo cual resulta en valores de  $|D| < \sim 1 \text{ cm}^{-1}$  y (iii) la tendencia al acoplamiento de intercambio anti-ferromagnético con los iones Ln(III). Hasta la fecha, se han reportado unas decenas de compuestos basados en iones Cr(III) y Ln(III) con distintas topologías y nuclearidades, siendo algunas de estas  $\{\text{CrLn}_2\}$ ,  $\{\text{Cr}_2\text{Ln}_2\}$ ,  $\{\text{Cr}_2\text{Ln}_3\}$ ,  $\{\text{Cr}_4\text{Ln}\}$ ,  $\{\text{Cr}_2\text{Ln}_4\}$ ,  $\{\text{Cr}_3\text{Ln}_3\}$ ,  $\{\text{Cr}_4\text{Ln}_4\}$ ,  $\{\text{Cr}_3\text{Ln}_6\}$ ,  $\{\text{Cr}_6\text{Ln}_6\}$  y  $\{\text{Cr}_8\text{Ln}_8\}$ .<sup>75</sup> En particular, los compuestos que presentan el motivo metálico  $\{\text{Cr}_2\text{Ln}_2\}$  han demostrado una buena performance como SMM, mostrando los campos coercitivos más altos dentro de la familia de compuestos heterometálicos 3d-4f.

Motivada por la búsqueda de nuevos compuestos basados en iones Cr(III) y Ln(III) en los que el QTM se encuentre suprimido, en la presente Tesis se presenta la preparación y caracterización magnética de distintos compuestos que contienen estos iones, y se discute el rol de acoplamiento de intercambio en el comportamiento SMM. En el Capítulo 2 se estudia un compuesto con motivo metálico  $\{\text{Cr}^{III}_2\text{Dy}^{III}_2\}$  en el cual se observa comportamiento SMM. Este comportamiento se analiza en términos del acoplamiento de intercambio Cr(III)-Dy(III), el cual da lugar a un sistema acoplado en el que se evidencia la supresión del QTM (en comparación con el compuesto isoestructural que reemplaza Cr(III) por Co(III)). Además, se presentan relaciones magnetoestructurales que vinculan la magnitud del acoplamiento de intercambio Cr(III)-Dy(III) con el desempeño como SMM. En el Capítulo 3 se presentan compuestos isoestructurales del capítulo anterior que sustituyen Dy(III) por Tb(III), Ho(III), Er(III), Tm(III) e Yb(III), lo que permite estudiar el efecto del ion Ln(III) en las propiedades SMM de esta familia de compuestos. El Capítulo 4 se centra en un compuesto  $\{\text{Cr}^{III}_3\text{Dy}^{III}_3\}$ , cuyas propiedades SMM se analizan (al igual que para los compuestos de los capítulos anteriores) en términos del acoplamiento de intercambio Cr(III)-Dy(III). Por último, en el Capítulo 5, se presenta un compuesto  $\{\text{Cr}^{III}_4\text{Dy}^{III}_2\}$ , en el cual, a diferencia de los capítulos anteriores,

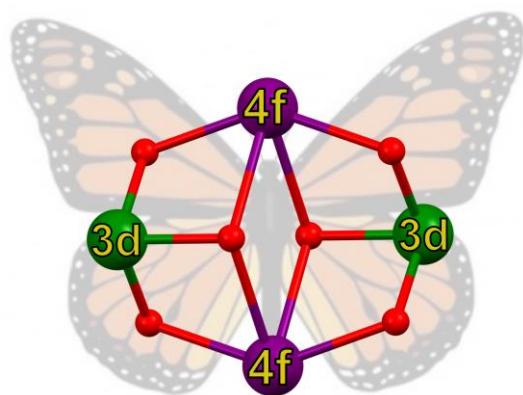
el comportamiento SMM no está dominado únicamente por el acoplamiento de intercambio Cr(III)-Dy(III), sino que también está influenciado por el acoplamiento de intercambio Cr(III)-Cr(III). Para cada familia, se estudia también el comportamiento magnético de los compuestos isoestructurales que contienen los iones Gd(III) e Y(III) en lugar de Dy(III), ya que esto permite profundizar en la naturaleza y magnitud de los acoplamientos originados en cada sistema.

## Capítulo 2. Familia $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{tea}_2\}$ ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy} / \text{Y}$ )

### 2.1. Introducción

Los compuestos de coordinación conteniendo lantánidos resultan de gran interés en el campo de los SMMs debido a su gran anisotropía magnética, la cual se refleja en la alta axialidad del doblete fundamental aún en entornos de baja simetría.<sup>51</sup> En particular, los compuestos polinucleares que acoplan lantánidos y metales de transición son extensamente estudiados, y se han reportado una amplia variedad de ellos,<sup>76-78</sup> ya que la interacción de intercambio resultante puede dar lugar a la supresión del tuneldeo cuántico de la magnetización. El ordenamiento energético de los estados que resultan del acoplamiento entre los centros metálicos depende de la naturaleza del metal de transición y de la orientación relativa de los ejes magnéticos principales de los lantánidos.

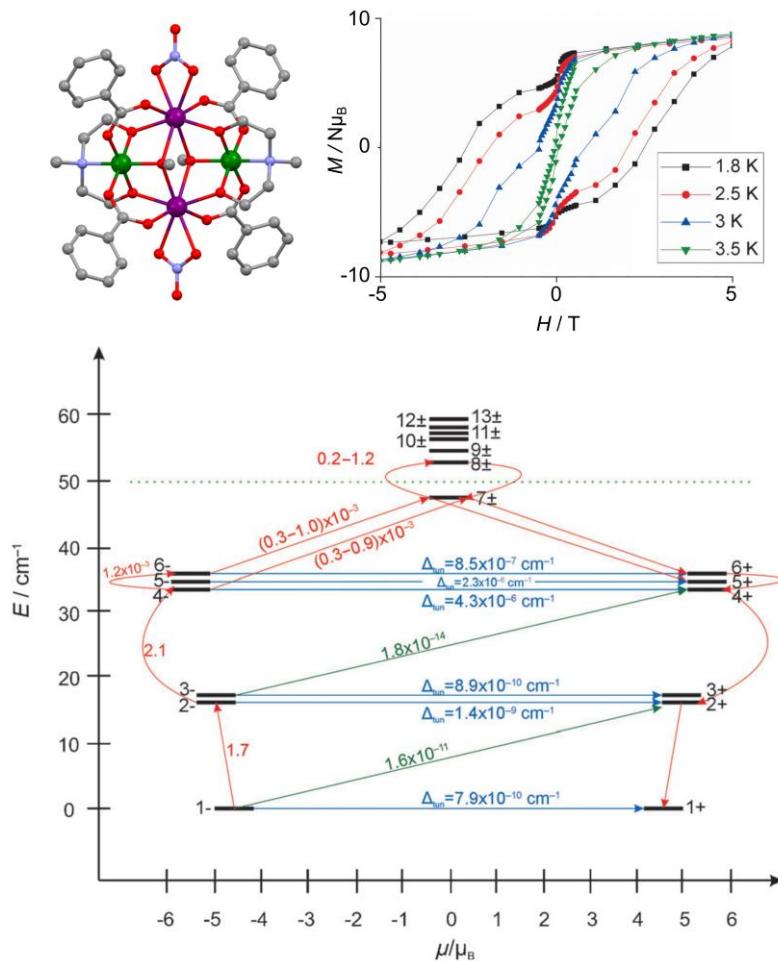
Dentro de los sistemas 3d-4f más estudiados se encuentran los compuestos con centros tetranucleares tipo mariposa  $\{\text{MT}_2\text{Ln}_2\}$  de tipo II ( $\text{MT} = \text{metal de transición}$ ), donde los iones 3d ocupan la posición de las alas y los iones 4f ocupan la posición del cuerpo (Figura 2-1).<sup>79,80</sup>



**Figura 2-1.** Motivo metálico característico de un compuesto mariposa de tipo II.

Se han reportado numerosos ejemplos de arreglos mariposa del tipo {Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>} en los que el carácter diamagnético del ion Co(III) permite evaluar los efectos del acoplamiento dipolar y del débil acoplamiento de intercambio entre iones 4f sobre la relajación de la magnetización.<sup>60,67,81-85</sup> Las propiedades de SMM de estos compuestos provienen exclusivamente de la anisotropía del Dy(III).

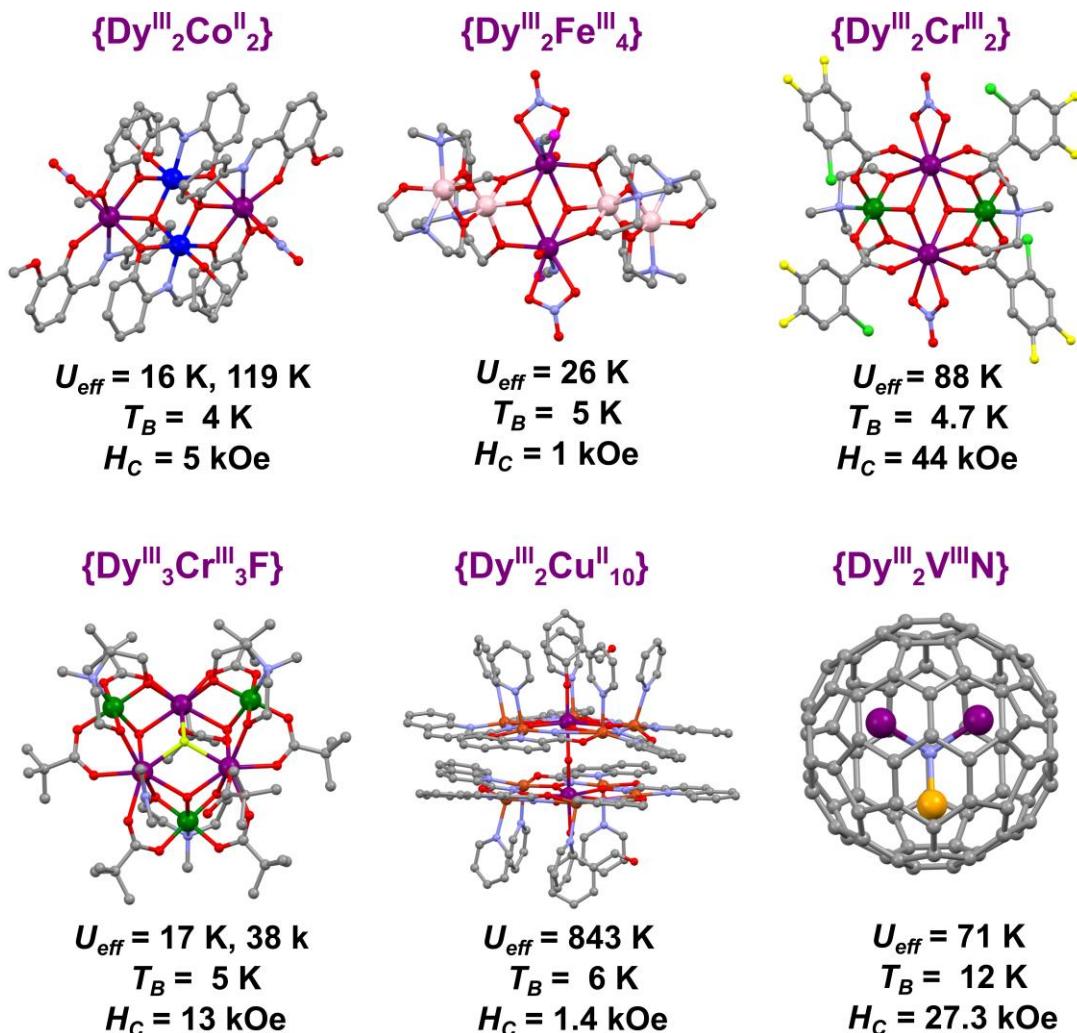
Cuando el ion 3d es paramagnético y la magnitud del acoplamiento 3d-4f es considerable, las propiedades de SMM provienen del sistema acoplado. Uno de los ejemplos más relevantes es el compuesto [Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>(OMe)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>4</sub>(mdea)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Figura 2-2) en el cual se observa un acoplamiento anti-ferromagnético Cr(III)-Dy(III) con  $J_{CrDy} = -1.8 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>61</sup> La magnitud de este acoplamiento en combinación con la axialidad del doblete fundamental del Dy(III) dan lugar a un sistema acoplado en el que los pseudo-dobletes de menor energía poseen valores de desdoblamiento de tuneleo ( $\Delta_{tun}$ ) muy bajos, los cuales pueden asociarse a la supresión del mecanismo de QTM. Como resultado de esta supresión se observa la apertura del ciclo de histéresis hasta 3.5 K y una barrera de inversión de la magnetización con  $U_{eff} = 54 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 2-2). Además, se observa que el mecanismo de relajación de tipo Orbach es dominante en todo el rango de temperaturas exploradas en las medidas de susceptibilidad magnética AC. La efectividad de la supresión del mecanismo QTM es la característica central de los compuestos mariposa basados en Cr(III)-Dy(III), y los que los vuelve de gran interés para su estudio. Todos los compuestos reportados contienen aminoalcoholes (AA) como ligandos que dan lugar a estructuras del tipo {Cr<sub>2</sub><sup>III</sup>Dy<sub>2</sub><sup>III</sup>(AA)<sub>2</sub>(OR)<sub>2</sub>} (R= -CH<sub>3</sub>, H) y se completan con carboxilatos o acetilacetonatos como ligandos auxiliares. Se ha estudiado el efecto de distintos aminoalcoholes y carboxilatos sobre la barrera efectiva y la temperatura de bloqueo,<sup>86-88</sup> y se ha mostrado que el compuesto [Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup>(OMe)<sub>1.4</sub>(OH)<sub>0.6</sub>(2-Cl-4,5-F-O<sub>2</sub>CPh)<sub>4</sub>(mdea)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Figura 2-3) posee la mejor performance como SMM dentro de la familia, exhibiendo  $U_{eff} = 61 \text{ cm}^{-1}$  y apertura del ciclo de histéresis hasta 4.7 K.



**Figura 2-2.** Arriba a la izquierda: Estructura molecular del compuesto  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{mdea})_2(\text{NO}_3)_2]$ . Arriba a la derecha: Su ciclo de histéresis a distintas temperaturas. Abajo: Las flechas rojas indican la vía de relajación de la magnetización para el compuesto.

Motivado por el satisfactorio desempeño como SMM de los compuestos mariposa Cr(III)-Dy(III) de tipo II, este capítulo presenta la preparación y caracterización magnética del compuesto  $[\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{OCH}_3)_2(\text{Htea})_2(\text{piv})_6]$ . Además de extender la familia  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2\}$ , se establecen correlaciones magneto-estructurales dentro de la misma que permiten clarificar los factores que pueden dar lugar a SMMs con barreras efectivas y temperaturas de bloqueo mayores. Paralelamente, se presenta la preparación y caracterización magnética de los compuestos isoestructurales que contienen Gd(III) (isotrópico) e Y(III) (diamagnético).

Es importante mencionar que dentro de la amplia variedad de SMMs heterometálicos 3d-4f, los compuestos mariposa Cr(III)-Dy(III) se caracterizan por exhibir ciclos de histéresis que no colapsan bajo campo magnético nulo, con los campos coercitivos más altos reportados para este tipo de sistemas. En la Figura 2-3 se muestran los SMMs más destacados basados en iones 3d-4f.<sup>88-93</sup>



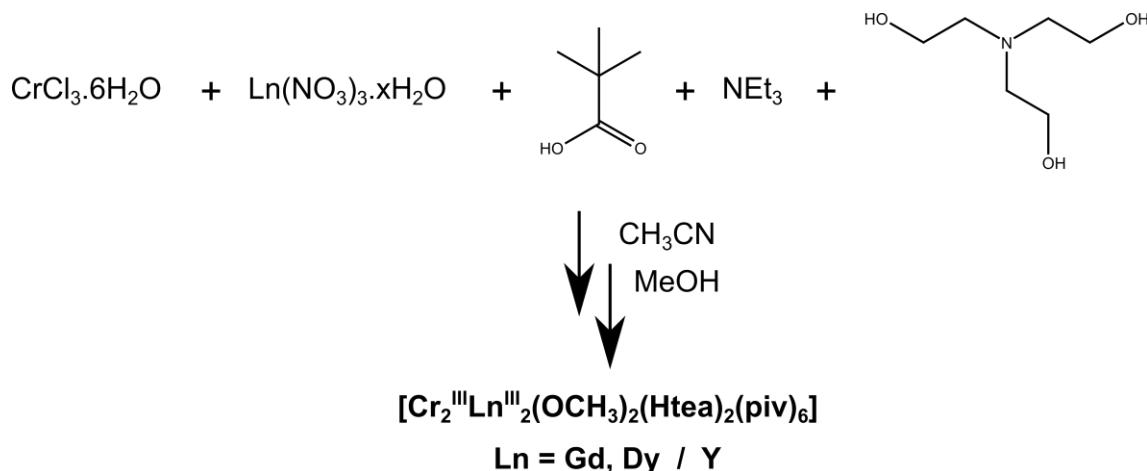
**Figura 2-3.** Estructuras de SMMs heterometálicos 3d-4f destacados. Código de colores: Dy (violeta), Cr (verde oscuro), Fe (rosa), Co (azul), Cu (naranja), V (amarillo mostaza), O (rojo), N (celeste), Cl (verde lima), F (amarillo), C (gris). Los átomos de H han sido omitidos para mayor claridad.

## 2.2. Resultados y discusión

### 2.2.1. Estrategia sintética

Los sistemas que contienen Cr(III)-Ln(III) resultan menos frecuentes en bibliografía cuando se los compara con el resto de los sistemas polinucleares 3d-4f. En parte, esto puede atribuirse a la configuración electrónica 3d<sup>3</sup> del ion Cr(III) que lo hace cinéticamente inerte frente al intercambio de ligandos.<sup>94,95</sup> Sin embargo, el CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O ha resultado ser un precursor muy útil a la hora de sintetizar compuestos mariposa, posibilitando su síntesis en condiciones de reacción suaves.

Al combinar CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O y Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O en acetonitrilo con el posterior agregado de trietanolamina (ligando), ácido piválico (ligando auxiliar) y trietilamina (base), se obtiene un sólido policristalino color rosa que, al ser recristalizado en metanol, resulta en cristales rosas del compuesto mariposa [Cr<sub>2</sub><sup>III</sup>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Htea)<sub>2</sub>(piv)<sub>6</sub>] (Figura 2-5) donde Ln = Gd, Dy. De la misma forma, utilizando el nitrato de Y(III) en lugar del nitrato de Ln(III), puede obtenerse el compuesto isoestructural que contiene Y(III). La reacción se realiza a temperatura ambiente y en condiciones aeróbicas. El procedimiento sintético detallado puede encontrarse en la sección 7.2.1. La nomenclatura empleada en esta Tesis para estos compuestos es **1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**.

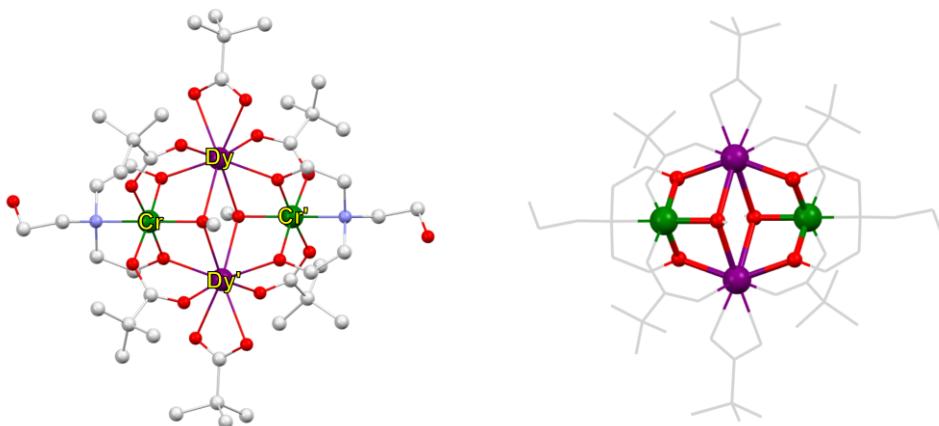


**Figura 2-4.** Esquema sintético de los compuestos estudiados en este capítulo.

## 2.2.2. Caracterización y descripción estructural

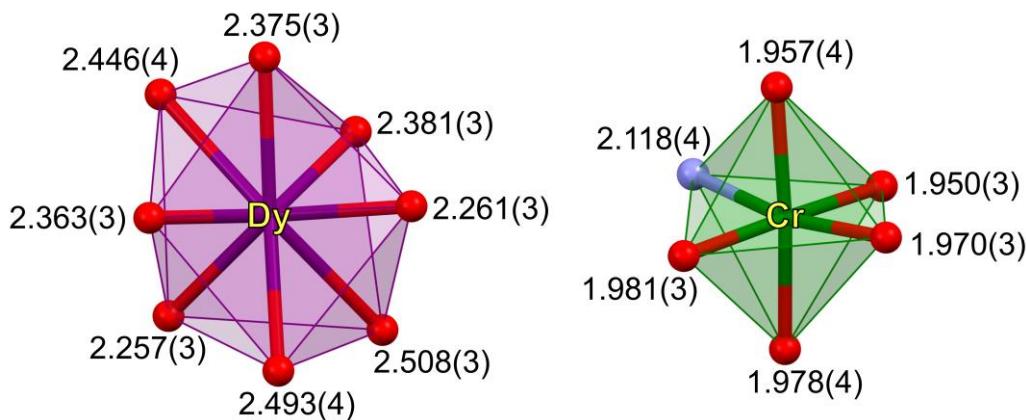
La calidad de los cristales de los compuestos **1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** permitió su caracterización estructural mediante difracción de rayos X de monocristal (Tabla 1-AI), lo cual confirmó que son isoestructurales. Estos cristalizan en una celda triclínica ( $a \neq b \neq c$  y  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ ) y pertenecen al grupo espacial  $P_{-1}$ , cuyo único elemento de simetría es un centro de inversión. Este elemento está localizado en el centro de la molécula, haciendo así que los iones del mismo tipo, ya sean Ln(III) o Cr(III), sean estructuralmente equivalentes entre sí (idénticos entornos de coordinación). Por esta razón es suficiente con la descripción individual de uno de los Ln(III) y uno de los Cr(III).

El motivo metálico tetranuclear consiste en un arreglo mariposa donde los iones Ln(III) se encuentran en el cuerpo y los iones Cr(III) se encuentran en las alas (Figura 2-5). Estos compuestos contienen dos grupos  $\mu_3$ -metóxido, que actúan como puente entre dos iones Ln(III) y un ion Cr(III). Además, cada par Ln(III)-Cr(III) se encuentra puenteado mediante un pivalato, en modo  $\mu_2$ -*syn-syn*, y un alcóxido proveniente de la H<sub>3</sub>tea desprotonada (H<sup>+</sup>tea<sup>2-</sup>). El entorno de coordinación del Cr(III) se completa con el átomo de N de la alcohol-amina, y el del Ln(III) lo hace al coordinarse con un  $\kappa_2$ -pivalato. De esta forma, el Cr(III) se encuentra hexacoordinado y el Ln(III) se encuentra octacoordinado.



**Figura 2-5.** Izquierda: Estructura molecular del compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**. Código de colores: C (gris claro), N (celeste), O (rojo), Cr (verde) y Dy (violeta). Los átomos de H se omiten para mayor claridad. Derecha: arreglo metálico de los compuestos donde se remarcó el motivo mariposa.

La geometría alrededor de cada ion puede evaluarse mediante el programa SHAPE,<sup>96</sup> el cual calcula el parámetro numérico CShM (*continuous shape measurement*, por sus siglas en inglés) en relación con los vértices de poliedros ideales. Un valor de CShM = 0 implica que el entorno alrededor del ion coincide totalmente con el poliedro comparado, mientras que valores entre 0 y 3 corresponden a distorsiones moderadas respecto del poliedro ideal. Al comparar los valores de CShM asociados a los distintos poliedros posibles para un número de coordinación específico, el valor más bajo de CShM corresponde a la geometría que mejor representa el entorno geométrico del ion en cuestión. Los valores mínimos de CShM indican una geometría distorsionada octaédrica (Oh) en el caso de los iones Cr(III) y de antíprisma cuadrado (SAP) en el caso de los iones Ln(III) (Figura 2-6, Tabla 2-1). Se ha reportado en literatura el compuesto isoestructural de **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** que contiene Co(III) en lugar de Cr(III),<sup>67</sup> observándose la misma geometría alrededor del ion Dy(III). Este compuesto {Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>} posee un valor de CShM = 1.889 para el Dy(III), lo cual evidencia una mayor distorsión de la geometría ideal en **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**.



**Figura 2-6.** Izquierda: Entorno de coordinación del ion Dy(III). Derecha: Entorno de coordinación de ion Cr(III). Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

**Tabla 2-1.** Valores mínimos de CShM calculados para los iones Cr(III) (NC = 6) y Ln(III) (NC = 8) de los compuestos estudiados.

	1-Cr <sub>2</sub> Gd <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>		2-Cr <sub>2</sub> Dy <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>		3-Cr <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>	
	Cr	Gd	Cr	Dy	Cr	Y
<b>CShM (SAP)</b>	-	1.966	-	1.946	-	1.931
<b>CShM (Oh)</b>	0.372	-	0.388	-	0.399	-

Las distancias de enlace Cr(III)-O y Cr(III)-N (Tabla 2-2, Tabla 2-AI) son similares en los compuestos estudiados, por lo que no se ven afectadas por la identidad del ion Ln(III). En contraparte, las distancias de enlace Ln(III)-O (Tabla 2-2, Tabla 2-AI) en el compuesto que contiene Dy(III) son más cortas que las observadas en el compuesto con Gd(III), debido a su menor radio. En los tres compuestos, se observa que las distancias de enlace Ln(III)-O más cortas son las asociadas a los átomos  $\mu_2$ -O de los ligandos Htea<sup>2-</sup>. Estos dos enlaces Ln(III)-O se ubican de forma opuesta dentro de la esfera de coordinación del ion Ln(III). Esta misma característica ha sido observada en otros compuestos mariposa {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>} y {Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>}. En el caso de los compuestos que contienen Co(III), se ha observado que el eje principal de magnetización prácticamente coincide con la orientación molecular que contiene estos enlaces Ln(III)-O.<sup>80</sup>

**Tabla 2-2.** Distancias de enlace M(III)-O más cortas y largas (M = Cr o Ln) y distancia de enlace Cr(III)-N dentro de los compuestos estudiados.

	1-Cr <sub>2</sub> Gd <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>		2-Cr <sub>2</sub> Dy <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>		3-Cr <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>	
	Cr	Gd	Cr	Dy	Cr	Y
<b>Dist. mín. M(III)-O / Å</b>	1.950(3)	2.291(3)	1.950(3)	2.257(3)	1.949(3)	2.245(3)
<b>Dist. máx. M(III)-O / Å</b>	1.984(3)	2.524(2)	1.981(3)	2.508(3)	1.977(4)	2.495(3)
<b>Dist. media M(III)-O / Å</b>	1.967(3)	2.410(3)	1.967(3)	2.385(3)	1.964(3)	2.369(3)
<b>Dist. Cr(III)-N / Å</b>	2.115(4)	-	2.118(4)	-	2.117(4)	-

El vínculo entre la orientación del eje principal de la magnetización y aspectos métricos de la esfera de coordinación del ion Ln(III) induce a mirar con detalle las distancias de enlace dentro de la familia de compuestos mariposa {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>}. El valor medio de la distancia más corta Dy(III)-O en esta familia se encuentra entre 2.242-2.275

Å, este es un intervalo acotado con menos del 2% de diferencia. Por su parte, las medias en las distancias de enlace más largas Dy(III)-O se encuentran entre 2.445-2.591 Å, lo cual indica una variación de aproximadamente 6% entre las cotas del rango. Estos resultados muestran una variación mayor en la media del enlace Dy(III)-O más largo, mientras que las distancias más cortas parecen estar más preservadas. Cabe mencionar que cuando se evalúan las distancias de enlace promedio globales Dy(III)-O se encuentra que estas varían entre 2.367-2.383 Å (diferencia menor al 1%). El ángulo O-Dy(III)-O que contiene los átomos  $\mu_2$ -O de ligandos Htea<sup>2-</sup> opuestos varía entre 143.3°-148.9°, indicando una variación del 4% dentro de la familia. Estas métricas pueden encontrarse en la Tabla 3-AI.

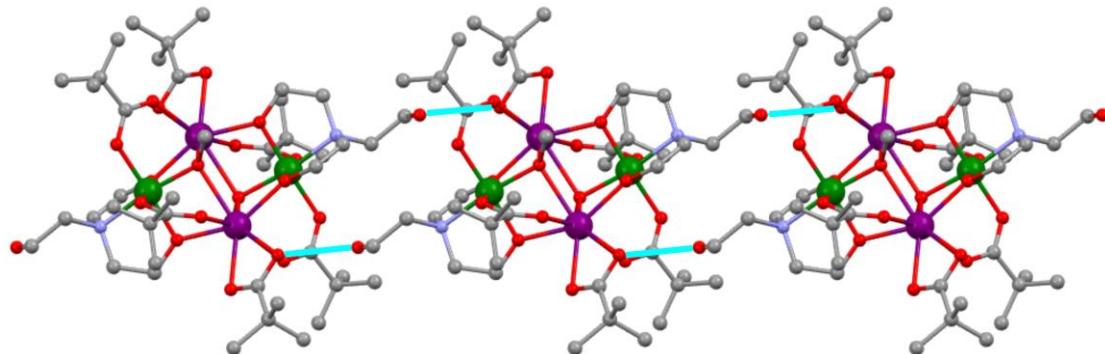
**Tabla 2-3.** Distancias de enlace M(III)-M(III) (M = Cr, Ln) intra-moleculares en los compuestos estudiados.

	1-Cr <sub>2</sub> Gd <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>	2-Cr <sub>2</sub> Dy <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>	3-Cr <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>
<b>Dist. Ln-Cr / Å</b>	3.3340(7)	3.3106 (7)	3.2951(7)
<b>Dist. Ln-Cr' / Å</b>	3.3565(7)	3.3305(7)	3.3149(7)
<b>Dist. Ln-Ln / Å</b>	4.2472(4)	4.2192(4)	4.2052(6)
<b>Dist. Cr-Cr / Å</b>	5.1696(8)	5.1286(8)	5.1000(8)

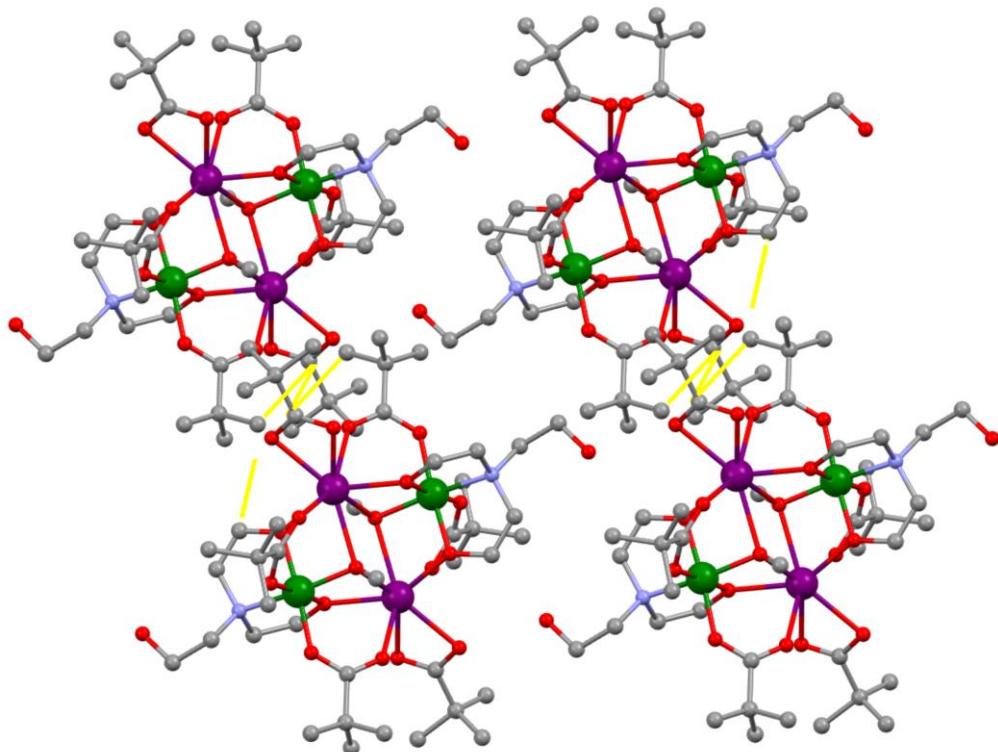
Las distancias metal-metal intra-moleculares se muestran en la Tabla 2-3. Estas distancias están moduladas por la identidad del ion Ln(III), de forma que el compuesto que contiene Dy(III) muestra distancias más cortas que el compuesto Gd(III) debido a su menor radio.

El empaquetamiento cristalino en los compuestos muestra la formación de cadenas a lo largo del eje *c* de la celda unidad, las cuales se forman debido a la interacción de puente de hidrógeno entre el grupo -OH libre de la Htea<sup>2-</sup> y el  $\kappa_2$ -pivalato que coordina el ion Ln(III) de la molécula vecina (Figura 2-7). Además, la interacción entre cadenas es mediada por interacciones C-H...C-H entre los grupos *tert*-butilo de los pivalatos y los grupos metileno de los ligandos Htea<sup>2-</sup> (Figura 2-8). Las distancias metal-metal inter-moleculares más cortas que derivan de este empaquetamiento se encuentran en la Tabla 4-AI. Con excepción de las distancias inter-moleculares Cr(III)-Cr(III), el resto de las distancias intermoleculares metal-metal son más del doble de

largas que las distancias intramoleculares. Esto sugiere que las especies moleculares están suficientemente aisladas en la estructura cristalina.



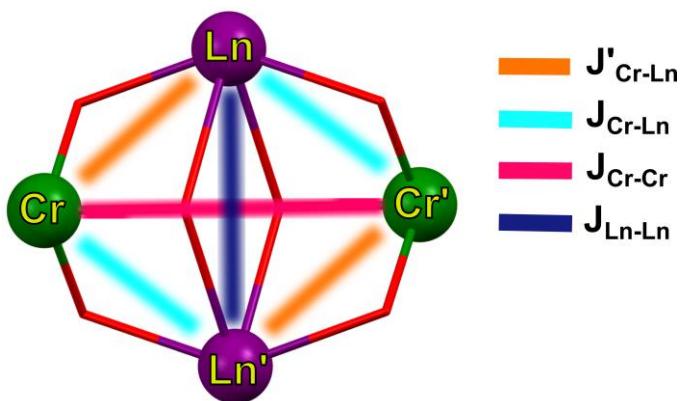
**Figura 2-7.** Formación de cadenas a lo largo del eje *c* de la celda unidad debido a las interacciones de puente de hidrógeno (mostradas en color turquesa).



**Figura 2-8.** Interacciones C-H...C-H (en color amarillo) en el compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**.

### 2.2.3. Propiedades magnéticas DC

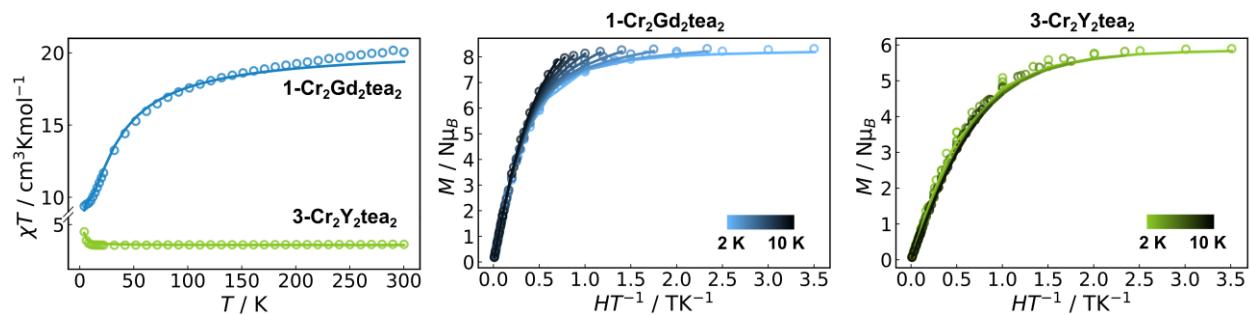
El análisis de las propiedades magnéticas estáticas (o DC) permite tener información acerca de la interacción entre centros magnéticos y la población de niveles de energía al disminuir la temperatura o variar el campo magnético. Además de discutir las propiedades magnéticas DC del compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, se analizan las de los compuestos isoestructurales **1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**. El Gd(III) posee un comportamiento magnético isotrópico, lo cual se evidencia en su término fundamental  $^8S_{7/2}$  (es decir momento angular nulo), por lo que el análisis de la interacción de intercambio con Cr(III) (también isotrópico, con término electrónico fundamental  $^4A_{1g}$  en entorno octaédrico y momento angular nulo) puede ser abordada directamente desde el hamiltoniano de HDvV (sección 1.2.3). El Y(III) es diamagnético ( $S = 0$ , o capa cerrada) y permite eliminar el efecto del Ln(III) sobre el comportamiento magnético de la molécula y estudiar de forma separada la posible interacción de intercambio entre los centros de Cr(III). Estas características de los iones Gd(III) e Y(III) hacen que **1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** no sean relevantes desde el punto de vista SMM, sin embargo, el estudio de su comportamiento magnético DC permite comprender a fondo las interacciones dentro del motivo metálico polinuclear mariposa. La Figura 2-9 presenta el esquema de acoplamiento en el sistema {Cr<sup>III</sup>Ln<sup>III</sup>tea<sub>2</sub>}.



**Figura 2-9.** Esquema de acoplamiento dentro del motivo mariposa estudiado.

### 2.2.3.1 Sistemas isotrópicos: 1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub> y 3-Cr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>

Para el compuesto **1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, el valor de  $\chi T$  observado a temperatura ambiente es de 20.0 cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup>. Este es coincidente con el valor de  $\chi T$  esperado a temperatura ambiente, según la ley de Curie ( $\chi T = C$ ), para dos iones Cr(III) ( $S = 3/2, g = 2.0, C_{Cr^{III}} = 1.87 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ) y dos iones Gd(III) ( $S = 7/2, g = 2.0, C_{Gd^{III}} = 7.88 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ) no interactuantes. Para este compuesto, al disminuir la temperatura se observa que  $\chi T$  decrece continuamente hasta llegar a un *plateau* a 10 K con un valor de 9.4 cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup> (Figura 2-10), indicando la presencia de interacciones anti-ferromagnéticas dominantes. De acuerdo con el esquema de acoplamiento de la Figura 2-9, se espera que el acoplamiento Cr(III)-Cr(III) sea de muy pequeña magnitud debido a la distancia entre los iones y la ausencia de un ligando puente directo entre ambos. Además, se espera que la interacción de intercambio Gd(III)-Gd(III) sea débil debido al carácter interno de los orbitales magnéticos 4f y el consecuente pobre solapamiento entre ellos. Por lo tanto, la interacción aparentemente anti-ferromagnética se encuentra asociada al acoplamiento Cr(III)-Gd(III).



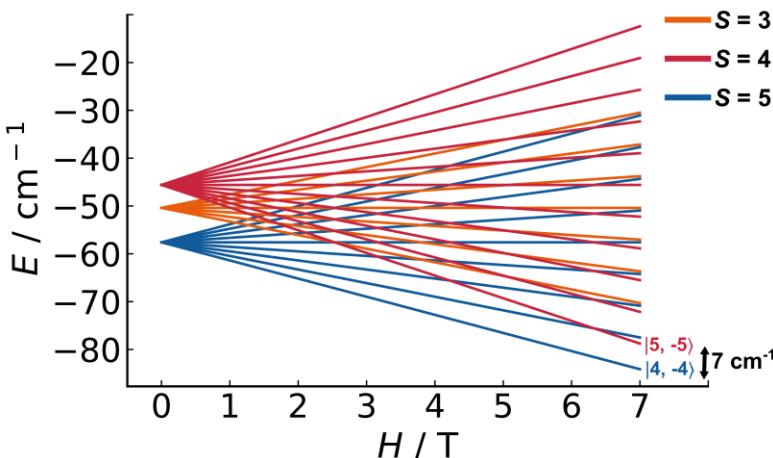
**Figura 2-10.** Gráficos de  $\chi T$  vs  $T$  (izquierda) y de  $M$  vs  $HT^{-1}$  de los compuestos **1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (centro) y **3-Cr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (derecha). Los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas corresponden a las simulaciones de los datos según distintos modelos especificados en el texto.

El gráfico de  $M$  vs  $H/T$  de **1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** muestra que no hay superposición de las isotermas (Figura 2-10), sugiriendo la presencia de estados excitados de baja energía. Tanto para Gd(III) y Cr(III) se tienen factores  $g \approx 2.0$ , por lo que se espera  $M_{sat} \approx 2S$  para el sistema acoplado. A 2 K se observa saturación de la magnetización a  $8.3 N\mu_B$ , lo cual se corresponde con un estado fundamental  $S = 4$ . Este resultado es consistente con

el acoplamiento anti-ferromagnético esperado Cr(III)-Gd(III). La naturaleza isotrópica de este sistema hace apropiado el uso del hamiltoniano de espín:

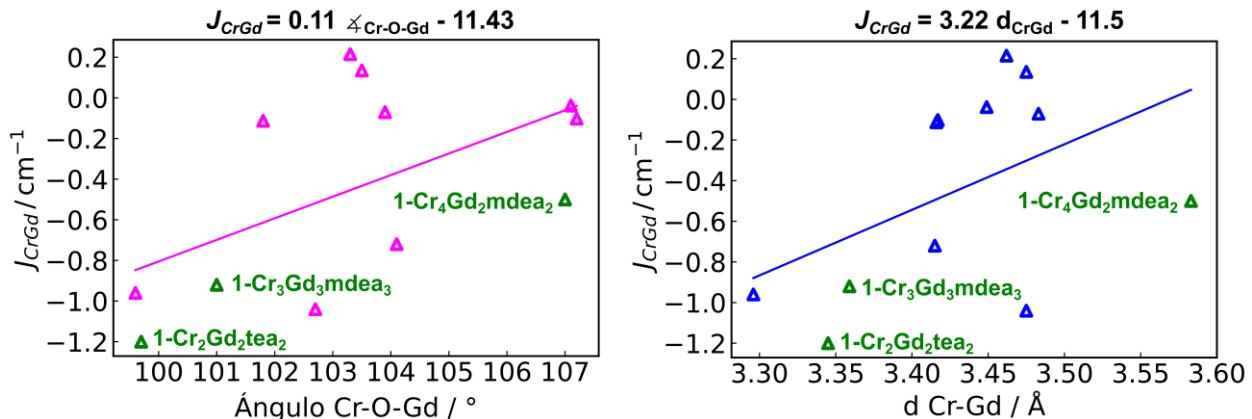
$$\begin{aligned}\hat{H} = & g\mu_B H \sum_{i=1-1'} (\hat{S}_{Cr_i} + \hat{S}_{Gd_i}) \\ & - 2J_{GdCr} (\hat{S}_{Cr_1} \hat{S}_{Gd1} + \hat{S}_{Cr_1} \hat{S}_{Gd1} + \hat{S}_{Cr_1} \hat{S}_{Gd1'} + \hat{S}_{Cr_1'} \hat{S}_{Gd1'})\end{aligned}\quad (2.1)$$

A partir esta ecuación se ajustaron en simultáneo los datos de susceptibilidad magnética y magnetización, resultando en  $g = 2.04(1)$  y  $J_{GdCr} = -1.2(1) \text{ cm}^{-1}$  (Figura 2-10), lo cual corrobora la presencia del acoplamiento anti-ferromagnético Cr(III)-Gd(III). Estos parámetros resultan en un estado fundamental  $S = 4$ , y en estados excitados  $S = 3$  y  $S = 5$  a  $7 \text{ cm}^{-1}$  y  $12 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente. En la Figura 2-11 se muestra el desdoblamiento de estos estados al aplicar un campo magnético. A 2 K, entre 4 T y 7 T, la distribución de Boltzmann indica que el estado fundamental,  $|S = 4, M_S = -4\rangle$ , se encuentra poblado entre un 93% y 97%, respectivamente, lo cual se corresponde con el régimen de saturación observado a esa temperatura y en ese rango de campos magnéticos. A 4 K y 7 T, el primer estado excitado,  $|S = 5, M_S = -5\rangle$ , se encuentra poblado en un 11%. El aporte significativo de un estado de mayor  $S$  hace que el valor de magnetización observado a 4 K sea mayor que el observado a 2 K, dando lugar a la no superposición de las isotermas de magnetización. Lo mismo puede extenderse a temperaturas más altas, donde la población de estados de distinto  $S$  es aún más marcada.



**Figura 2-11.** Desdoblamiento de Zeeman para los estados de menor energía del compuesto **1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**.

Al evaluar la familia de compuestos basados en iones Cr(III) y Gd(III) puenteados por distintos grupos que contienen O (Tabla 5-AI), como -OH o -OR, puede verse que el valor obtenido de  $J_{GdCr}$  para el compuesto **1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** es el de mayor magnitud (en módulo). Para este tipo de compuestos no se han realizado estudios que relacionen parámetros puramente estructurales con el signo y la magnitud de la constante de acoplamiento isotrópico Cr(III)-Gd(III), a diferencia de lo que se ha hecho para compuestos que contienen otros metales 3d.<sup>97,98</sup> Por lo tanto, se investigaron estas relaciones a partir de las estructuras moleculares y los valores de  $J_{GdCr}$  reportados para compuestos que poseen al menos un puente Cr(III)-O-Gd(III) (Tabla 5-AI).<sup>99-107</sup> Aunque este análisis es simplificado, pues contempla compuestos con distintas topologías y distintos tipos de puentes Cr(III)-O-Gd(III), se observa que la disminución del ángulo Cr(III)-O-Gd(III) y de la distancia Cr(III)-Gd(III) parece promover el acoplamiento de intercambio anti-ferromagnético (Figura 2-12). Esta tendencia es similar a la observada para los ángulos M-O-Gd(III) de otros metales 3d,<sup>98</sup> y es opuesta a la tendencia observada para los ángulos Cr(III)-F-Gd(III).<sup>108,109</sup> En este último caso, el aumento del comportamiento anti-ferromagnético con el aumento del ángulo Cr(III)-F-Gd(III) se ha asociado a una combinación entre el solapamiento entre los orbitales 3d del Cr(III) y 4f del Gd(III) (que favorece el acoplamiento anti-ferromagnético) y la ortogonalidad entre los orbitales 3d del Cr(III) y 5d del Gd(III) (que desfavorece el acoplamiento ferromagnético).



**Figura 2-12.** Relación entre el ángulo Cr-O-Gd y  $J_{CrGd}$  (izquierda) y entre la distancia Cr-Gd y  $J_{CrGd}$  (derecha) para la familia de compuestos que posee al menos un puente Cr-O-Gd. En el caso de que exista más de un ángulo o distancia, se toma el promedio. Se resaltan en color verde los datos correspondientes a los compuestos **1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** y **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** estudiados en los capítulos 2, 4 y 5 (respectivamente) de la presente Tesis.

Dado que el acoplamiento de intercambio Cr(III)-Gd(III) en el compuesto **1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** es el predominante, no se pudo extraer información experimental acerca de la naturaleza del acoplamiento de intercambio Gd(III)-Gd(III), el cual es de menor magnitud debido a mayor internalización de los orbitales 4f en comparación a los orbitales 3d. Sin embargo, este parámetro se calculó mediante BS-DFT, obteniéndose  $J_{CrGd} = 0.093$  cm<sup>-1</sup> (Tabla 2-7). Se han reportado distintas relaciones magnetoestructurales que vinculan la distancia Gd(III)-Gd(III) ( $d_{GdGd}$ ) y el ángulo Gd(III)-O-Gd(III) ( $\angle_{GdOGd}$ ) en dímeros de Gd(III) puenteados por dos átomos de O (que corresponden a grupos  $\mu$ -OH y/o  $\mu$ -OR) con la magnitud de  $J_{GdGd}$ ,<sup>110,111</sup> de forma tal que:

$$J_{GdGd} = 1.987 d_{GdGd}^4 - 33.002 d_{GdGd}^3 + 204.5 d_{GdGd}^2 - 560 d_{GdGd} + 571.86 \quad (2.2)$$

$$J_{GdGd} = 0.0123 \angle_{GdOGd} - 1.364 \quad (2.3)$$

Al aplicar estas relaciones sobre las métricas del compuesto **1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, se espera que el acoplamiento de intercambio Gd(III)-Gd(III) sea de naturaleza ferromagnética con valores de 0.064 cm<sup>-1</sup> (según la ecuación (2.2)) y de 0.052 cm<sup>-1</sup> (según la ecuación (2.3)). Estos valores concuerdan con el valor de  $J_{GdGd}$  hallado mediante BS-DFT.

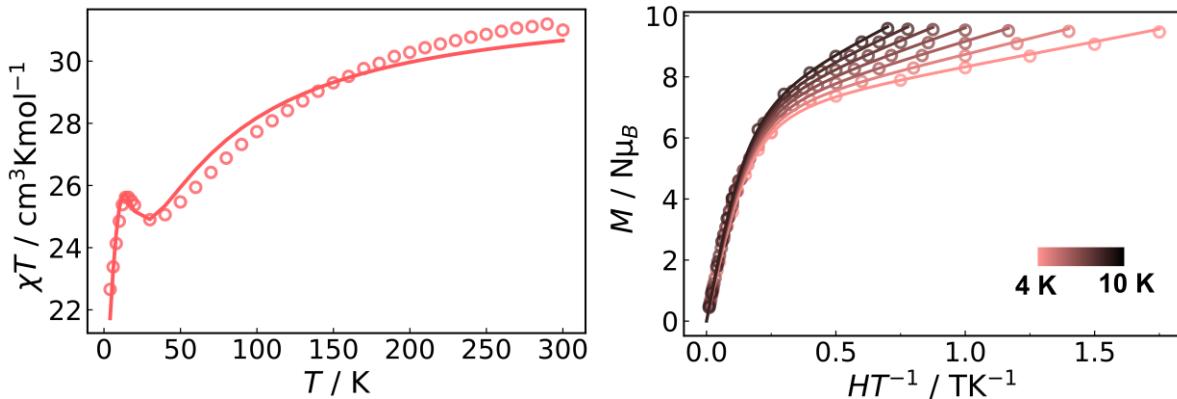
El compuesto **3-Cr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** muestra un valor de  $\chi T$  de  $3.6 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  a temperatura ambiente, el cual es muy cercano al valor de  $3.7 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  esperado, según la ley de Curie, para dos iones Cr(III) ( $S = 3/2, g = 2.0, C_{Cr^{III}} = 1.87 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ) que no interactúan. Para este compuesto se observan desviaciones de la ley de Curie por debajo de 10 K (Figura 2-10), donde  $\chi T$  aumenta hasta  $4.6 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  a 2K, lo cual indica un débil acoplamiento ferromagnético entre los iones Cr(III). Los gráficos de  $M$  vs  $H/T$  (Figura 2-10) muestran superposición de las isotermas, evidenciando la isotropía del sistema (y el consecuente comportamiento según Brillouin). Los datos de susceptibilidad magnética y magnetización de este compuesto pueden ajustarse en simultáneo (Figura 2-10) teniendo en cuenta el hamiltoniano de espín para dos espines acoplados:

$$\hat{H} = g\mu_B H(\hat{S}_{cr1} + \hat{S}_{cr1'}) - 2J_{crCr}\hat{S}_{cr1}\hat{S}_{cr1'} \quad (2.4)$$

obteniéndose  $g = 1.95(1)$  y  $J_{crCr} = 0.1(1) \text{ cm}^{-1}$ . Este resultado avala la suposición previa del débil acoplamiento ferromagnético Cr(III)-Cr(III).

### 2.2.3.2 Sistema anisotrópico: 2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>

Para el compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, el valor de  $\chi T$  a temperatura ambiente es  $31.0 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ , el cual es similar al valor de  $31.9 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  esperado, según la ley de Curie, para dos iones Cr(III) ( $S = 3/2, g = 2.0, C_{Cr^{III}} = 1.87 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ) y dos iones Dy(III) ( $J = 15/2, g = 4/3, C_{Dy^{III}} = 14.17 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ) no interactuantes. Para este compuesto se observa que los valores de  $\chi T$  disminuyen de forma continua entre 300 K y 30 K, seguido de un incremento hasta 15 K y una posterior disminución hasta  $22.6 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  a 4 K (Figura 2-13). Este comportamiento podría indicar un acoplamiento Cr(III)-Dy(III) ferromagnético.



**Figura 2-13.** Gráfico de  $\chi T$  vs  $T$  (izquierda) y de  $M$  vs  $HT^{-1}$  (derecha) del compuesto 2- $\text{Cr}_2\text{Dy}_2\text{tea}_2$ . Los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas corresponden a las simulaciones de los datos según el modelo de Lines (ver texto).

Los gráficos de  $M$  vs  $H/T$  no muestran saturación de la magnetización ni superposición de las isotermas (Figura 2-13), lo cual puede atribuirse a la existencia de estados excitados de baja energía dados por la interacción de intercambio Cr(III)-Dy(III). La importante contribución orbital al momento magnético del ion Dy(III) impide la utilización del hamiltoniano de espín, por lo que para clarificar la naturaleza del acoplamiento Cr(III)-Dy(III) una alternativa es la utilización de métodos *ab-initio*.

El cálculo *ab-initio* sobre el ion Cr(III) (Tabla 2-4) revela un estado fundamental  $S = 3/2$  con valores prácticamente iguales de  $g_x$ ,  $g_y$  y  $g_z$ , como se espera para un comportamiento isotrópico (estado fundamental  ${}^4A_{1g}$  en simetría Oh). Además, se obtiene un parámetro  $D$  de ZFS muy pequeño, del orden de  $1 \text{ cm}^{-1}$ , habitual para el ion Cr(III).<sup>11</sup>

**Tabla 2-4.** Parámetros *ab-initio* computados localmente para el ion Cr(III).

$g (g_x, g_y, g_z)$	1.967, 1.967, 1.963
$D / \text{cm}^{-1}$	-0.34
$ E/D $	0.07

En contraparte, los cálculos sobre el ion Dy(III) aislado, verifican su carácter fuertemente anisotrópico, reflejado en la axialidad de su doblete fundamental ( $g_x = 0.03$ ,  $g_y = 0.01$ ,  $g_z = 19.85$ ), la cual puede atribuirse al carácter casi puro de las auto-

funciones asociadas al doblete fundamental (98%  $M_J = \pm 15/2$ ). El primer doblete de Kramers (KD) excitado se encuentra a 78.5 cm<sup>-1</sup> y muestra pérdida de la axialidad ( $g_x = 0.71$ ,  $g_y = 1.58$ ,  $g_z = 16.51$ ) debido a la mezcla de auto-funciones que constituyen el doblete (82%  $M_J = \pm 13/2$ , 8%  $M_J = \pm 11/2$  y 6%  $M_J = \pm 9/2$ ). Las energías y composición en términos de  $M_J$  asociadas al Dy(III) se encuentran en la Tabla 6-A1. El mismo nivel de cálculo para el compuesto isoestructural {Co<sup>III</sup>2Dy<sup>III</sup>2tea<sub>2</sub>} muestra un doblete fundamental con  $g_z = 19.94$  (99%  $M_J = 15/2$ ), y el primer doblete excitado a 60.8 cm<sup>-1</sup> con  $g_z = 16.62$  (88%  $M_J = \pm 13/2$ , 5%  $M_J = \pm 11/2$  y 2%  $M_J = \pm 9/2$ ).<sup>85</sup> La sutil diferencia entre **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y su análogo con Co(III) podría explicarse por la mayor distorsión de la geometría SAP en **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**. Esta diferencia parece no tener impacto en la orientación del eje magnético principal del doblete fundamental del ion Dy(III) aislado, ya que en ambos compuestos se encuentra aproximadamente en la dirección de los enlaces Dy(III)-O más cortos (Figura 2-14), correspondientes a átomos de O de grupos alcóxido opuestos pertenecientes a los ligandos Htea<sup>2-</sup>.

La diferencia de energía entre el KD fundamental y el primer KD excitado indica que a temperaturas bajas se encuentra poblado solamente el doblete fundamental del Dy(III), comportándose como un espín efectivo  $\tilde{s} = 1/2$  (aproximación de pseudo-espín). Por lo tanto, el sistema acoplado puede describirse mediante la interacción de intercambio entre un espín (efectivo) fuertemente axial, Dy(III), y un espín isotrópico, Cr(III), permitiendo la aplicación del modelo de Lines para determinar las constantes de acoplamiento (sección 1.5). En el esquema de la Figura 2-9 se distinguen dos constantes de acoplamiento de intercambio Cr(III)-Dy(III) distintas. Sin embargo, no es posible discriminarlas a partir de los datos magnéticos DC, por lo que se consideró un único  $J_{CrDy}$  para evitar la sobre-parametrización del modelo empleado. Además, se fijó  $J_{CrCr} = 0$  debido a la pequeña magnitud hallada para este parámetro en el compuesto **3-Cr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**. De esta forma, las curvas de susceptibilidad magnética y magnetización pueden ajustarse satisfactoriamente, obteniéndose  $J_{DyDy} = -0.1(1)$  cm<sup>-1</sup> y  $J_{CrDy} = -1.5(1)$  cm<sup>-1</sup> (Figura 2-13). Se observa que la naturaleza del acoplamiento Cr(III)-Dy(III) es anti-ferromagnética y es la de mayor magnitud, por lo que puede esperarse que sea la que domina el comportamiento magnético DC de la molécula.

Una vez determinados los parámetros de acoplamiento es posible obtener las energías y el tensor  $g$  de los estados del sistema acoplado. Dado que el sistema acoplado del compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** es un sistema no-Kramers, sus estados corresponden a pseudo-dobletes. Cada par de pseudo-dobletes posee una diferencia de energía dada por  $\Delta_{tun}$  y se caracteriza por tener  $g_x = g_y = 0$ . El esquema de acoplamiento dentro del motivo metálico {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>} da lugar a 64 ( $(2(1/2) + 1)^2(2(3/2) + 1)^2$ ) microestados, siendo suficiente el estudio de los primeros 14 para la descripción de las propiedades magnéticas del compuesto. El ordenamiento de energías para el sistema acoplado del compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** muestra la aparición de estados diamagnéticos por encima de 40 cm<sup>-1</sup>. Por debajo de esta energía se encuentran pseudo-dobletes con valores de  $\Delta_{tun}$  muy pequeños, especialmente en los tres pseudo-dobletes de menor energía (Tabla 2-5).

**Tabla 2-5.** Energías, valores principales del tensor  $g$  y desdoblamiento de tuneleo asociados a los dobles del sistema acoplado.

$E/\text{cm}^{-1}$	$g_x$	$g_y$	$g_z$	$\Delta_{tun}$
<b>0.000</b>	0.00	0.00	27.92	$6.40 \times 10^{-9}$
<b>0.000</b>				
<b>15.565</b>	0.00	0.00	31.85	$2.06 \times 10^{-7}$
<b>15.565</b>				
<b>15.588</b>	0.00	0.00	31.85	$4.18 \times 10^{-6}$
<b>15.588</b>				
<b>30.833</b>	0.00	0.00	35.77	$5.09 \times 10^{-4}$
<b>30.833</b>				
<b>30.834</b>	0.00	0.00	35.77	$5.70 \times 10^{-4}$
<b>30.834</b>				
<b>31.136</b>	0.00	0.00	35.77	$8.12 \times 10^{-4}$
<b>31.137</b>				
<b>40.129</b>	0.00	0.00	0.00	$1.94 \times 10^{-5}$
<b>40.129</b>				
<b>40.479</b>	0.00	0.00	0.00	$6.80 \times 10^{-5}$
<b>40.479</b>				
<b>40.545</b>	0.00	0.00	0.00	$4.32 \times 10^{-5}$
<b>40.545</b>				

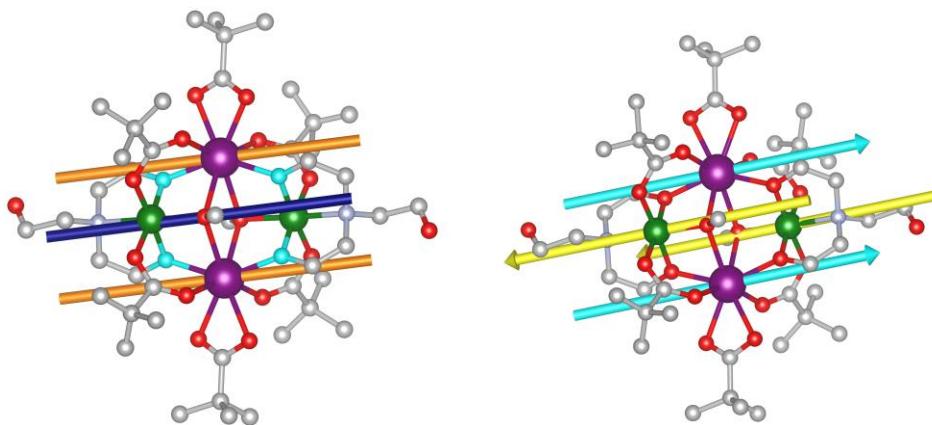
En la aproximación de pseudo-espín para el Dy(III), el estado de menor energía es el único poblado a temperaturas bajas y, por lo tanto, se describe como un  $\tilde{s} = 1/2$ . Dado que el doblete fundamental del ion Dy(III) aislado es fuertemente axial, el tensor  $g$

del pseudo-espín es un tensor axial. Resulta necesario determinar el valor principal (efectivo) del tensor  $g$  axial asociado al KD fundamental del Dy(III) aislado. Para ello, puede utilizarse la equivalencia entre sus energías de Zeeman:

$$-g_{eff,z}\mu_B H \frac{1}{2} = -g_J\mu_B H M_J \quad (2.5)$$

$$g_{eff,z} = 2g_J M_J \quad (2.6)$$

En este caso, el estado de menor energía está representado por  $M_J = \pm 15/2$  y  $g_J = 4/3$ , por lo tanto, se obtiene  $g_{effDy,z} = 20$ . Teniendo en cuenta que el estado de menor energía de los iones Cr(III) corresponde a  $M_S = \pm 3/2$  (ya que  $D < 0$ ) y que  $g_{Cr} = 2.0$ , puede utilizarse el mismo criterio sobre dichos iones, obteniéndose  $g_{effCr,z} = 2g_{Cr}M_S = 6$ . Si se consideran dos iones Dy(III) colineales ( $g_{effDy,z} = 40$ ) y dos iones Cr(III) colineales ( $g_{effCr,z} = 12$ ), se espera que el acoplamiento anti-ferromagnético resulte en  $g_z = 40 - 12 = 28$  si todos los ejes principales de magnetización del sistema son colineales. Este valor es coincidente con el de  $g_z = 27.92$  obtenido para el doblete fundamental (Tabla 2-5).



**Figura 2-14.** Izquierda: Orientación del eje principal local del ion Dy(III) (líneas naranjas) y orientación del tensor  $g$  del doblete fundamental del sistema acoplado (línea azul, colocado arbitrariamente sobre el átomo de O del grupo  $-OCH_3$ ). Se señalan en color turquesa los átomos de O correspondientes a las distancias Dy(III)-O más cortas. Derecha: Momentos magnéticos locales sobre los iones Cr(III) (vectores amarillos) y los iones Dy(III) (vectores turquesa) asociados al doblete fundamental del sistema acoplado.

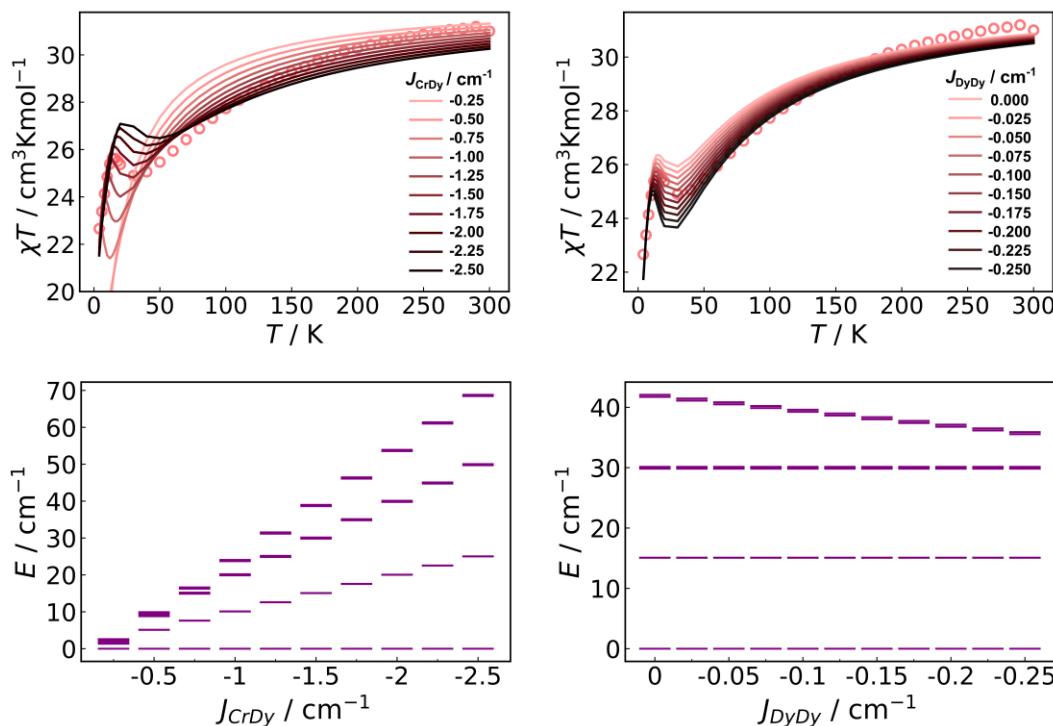
En lo que sigue  $g_{z,Dy}$  indica la orientación del eje principal del doblete fundamental del ion Dy(III) aislado y  $g_{z,2-Cr_2Dy_2tea_2}$  indica la orientación del eje principal de los distintos estados del sistema acoplado. La Figura 2-14 muestra los momentos magnéticos locales del doblete fundamental acoplado, evidenciándose la colinealidad de estos. Además, se observa que la orientación de  $g_{z,2-Cr_2Dy_2tea_2}$  del pseudo-doblete fundamental coincide con la del  $g_{z,Dy}$ . Esta coincidencia se mantiene en los estados excitados  $\pm 2$  a  $\pm 6$ , donde el ángulo entre  $g_{z,Dy}$  y  $g_{z,2-Cr_2Dy_2tea_2}$  se encuentra entre  $0.3^\circ$  y  $0.6^\circ$  (Tabla 2-6). De forma análoga, la fuerte anisotropía del ion Dy(III) alinea el momento magnético del Cr(III) (que en ausencia del acoplamiento exhibiría un comportamiento isotrópico) a lo largo de su eje principal. La colinealidad entre los momentos magnéticos locales es completa para el estado fundamental, y disminuye gradualmente en los estados excitados (Tabla 2-6). Es importante mencionar que el centro de inversión, que garantiza la equivalencia entre los iones Dy(III), es el que impone la completa alineación de sus ejes principales, y hace posible, entonces, la colinealidad de los momentos magnéticos locales de la molécula.

**Tabla 2-6.** Ángulo entre los momentos locales del Dy(III) y Cr(III) en los estados de menor energía (columna izquierda) y entre  $g_{z,Dy}$  y  $g_{z,2-Cr_2Dy_2tea_2}$  de los estados de menor energía del sistema acoplado (columna derecha).

Estado	$M_{Dy}$ y $M_{Cr}$ / °	$g_{z,Dy}$ y $g_{z,2-Cr_2Dy_2tea_2}$ / °
$\pm 1$	179.9	0.1
$\pm 2$	178.7	0.3
$\pm 3$	178.6	0.3
$\pm 4$	178.5	0.2
$\pm 5$	178.5	0.2
$\pm 6$	174.7	0.6

La influencia de la magnitud del acoplamiento de intercambio Cr(III)-Dy(III) puede evaluarse al simular el comportamiento del sistema acoplado para diferentes valores de  $J_{CrDy}$ . En la Figura 2-15 se observa que la variación de  $J_{CrDy}$  tiene un impacto significativo en el perfil de la curva de  $\chi T$  y en la distribución de energía de los pseudo-dobletes. Se observa que al aumentar la magnitud de  $J_{CrDy}$  se incrementa la diferencia de energía entre dobles (Figura 2-15). Esta observación junto con los pequeños

valores de  $\Delta_{tun}$  muestran que un aumento en  $J_{CrDy}$  puede mejorar el comportamiento como SMM de los compuestos mariposa Cr(III)-Dy(III), pues podrían conseguirse barreras térmicas de mayor magnitud con supresión del QTM entre sus dobletes (ver sección 1.3.2). Por otro lado, al evaluar la influencia del acoplamiento de intercambio Dy(III)-Dy(III), barriendo distintos valores de  $J_{DyDy}$ , se observa que este no afecta significativamente los valores de  $\chi T$  ni la diferencia de energía entre dobletes (Figura 2-15). Esto respalda la idea de que el acoplamiento de intercambio Cr(III)-Dy(III) es el que domina el perfil de susceptibilidad magnética y la diferencia de energía entre los pseudo-dobletes del compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**.



**Figura 2-15.** Arriba izquierda: Simulación de la curva de  $\chi T$  vs  $T$  del compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** fijando  $J_{DyDy} = -0.1 \text{ cm}^{-1}$  y variando  $J_{CrDy}$ . Abajo izquierda: Acomodamiento energético de los 8 dobletes de menor energía para cada  $J_{CrDy}$ . Arriba derecha: Simulación de la curva de  $\chi T$  vs  $T$  del mismo compuesto fijando  $J_{CrDy} = -1.5 \text{ cm}^{-1}$  y variando  $J_{DyDy}$ . Abajo derecha: Acomodamiento energético de los 8 dobletes de menor energía para cada  $J_{DyDy}$ . Los círculos vacíos corresponden a los datos experimentales y las líneas corresponden a las simulaciones descriptas según el modelo especificado en el texto.

Los valores de  $J_{CrLn}$ ,  $J_{LnLn}$  y  $J_{CrCr}$  de todos los compuestos fueron calculados mediante la metodología BS-DFT (Tabla 2-7). Con excepción del parámetro de acoplamiento de intercambio Dy(III)-Dy(III), se encuentra una buena coincidencia entre los parámetros obtenidos experimentalmente y los obtenidos mediante BS-DFT. El signo de  $J_{DyDy}$  indica un acoplamiento anti-ferromagnético según los ajustes realizados bajo el modelo de Lines. En contraste, el cálculo BS-DFT sugiere un acoplamiento de intercambio Dy(III)-Dy(III) ferromagnético. La diferencia encontrada puede asociarse a que el perfil de susceptibilidad magnética está gobernado por el acoplamiento de intercambio Cr(III)-Dy(III), lo cual dificulta la determinación del parámetro de acoplamiento de intercambio Dy(III)-Dy(III) o a una falla del método BS-DFT empleado para capturar correctamente la naturaleza de la interacción isotrópica.

**Tabla 2-7.** Valores (en cm<sup>-1</sup>) obtenidos experimentalmente (a partir de los modelos descriptos en el texto) y mediante BS-DFT para las constantes de acoplamiento de intercambio de los compuestos estudiados.

	$J_{CrLn}$		$J_{CrCr}$		$J_{LnLn}$	
	<i>exp</i>	<i>BS-DFT</i>	<i>exp</i>	<i>BS-DFT</i>	<i>exp</i>	<i>BS-DFT</i>
<b>1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	-1.2(1)	-2.16 -1.94	-	0.44	-	0.093
<b>2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	-1.5(1)	-1.40 -1.76	-	0.093	-0.1(1)	0.020
<b>3-Cr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	-	-	0.1(1)	0.10	-	-

En el compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** se observa que el acoplamiento dipolar Dy(III)-Dy(III) es dominante sobre el Cr(III)-Dy(III) (Tabla 2-8), y su componente isotrópica es de -0.74 cm<sup>-1</sup>. Puede verse que la componente isotrópica del acoplamiento Dy(III)-Dy(III) es de naturaleza anti-ferromagnética, pues  $J_{tot,DyDy} = J_{DyDy} + J_{dip,DyDy} = -0.13$  cm<sup>-1</sup> (expresada en términos de  $S = 5/2$  para Dy(III)). Sin embargo, la componente isotrópica del acoplamiento dipolar Dy(III)-Dy(III) es menor que la del acoplamiento de intercambio Cr(III)-Dy(III), siendo este último el que determina la orientación paralela de los momentos magnéticos locales de los iones Dy(III) en los estados de menor energía

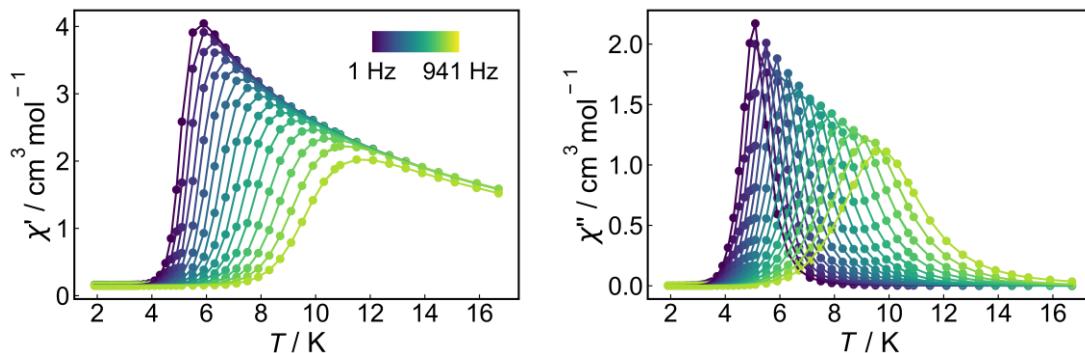
del sistema acoplado.

**Tabla 2-8.** Valores principales calculados *ab-initio* ( $J_z$  asignado al valor máximo) de la interacción dipolar en el compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**. La interacción Dy(III)-Dy(III) corresponde a los sitios  $\tilde{s} = 1/2$  y la interacción Cr(III)-Dy(III) a los sitios  $S = 3/2$  y  $\tilde{s} = 1/2$ .

$J_{dip}$ Dy(III)-Dy(III) ( $x, y, z$ ) / cm <sup>-1</sup>	0, 0, -2.23
$J_{dip}$ Cr(III)-Dy(III) ( $x, y, z$ ) / cm <sup>-1</sup>	0, -0.09, 0.19

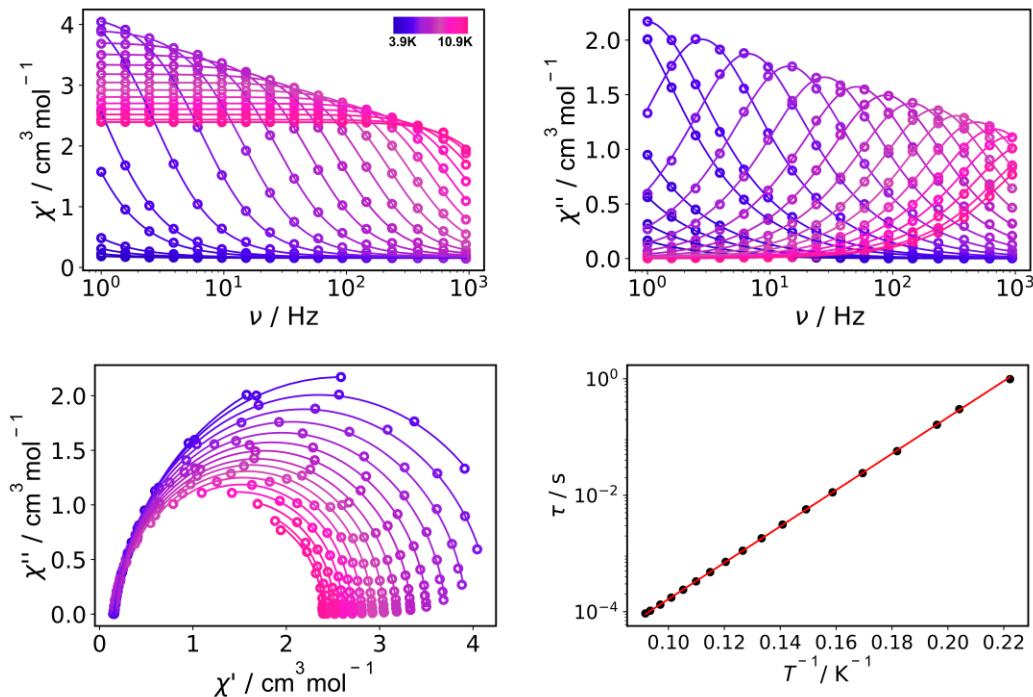
#### 2.2.4. Dinámica de la magnetización mediante magnetometría DC y AC

Debido a la isotropía magnética de los compuestos **1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, no se espera que exhiban comportamiento SMM. Lo contrario ocurre en el compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, por lo que se investigó la relajación de la magnetización mediante medidas de susceptibilidad magnética AC (sección 1.4.1), observándose señal fuera de fase dependiente de la frecuencia y de la temperatura entre 4 K y 14 K a campo magnético estático nulo (Figura 2-16). En el gráfico de  $\chi''$  vs  $T$  a las distintas frecuencias barridas (entre 1 Hz y 941 Hz) se visualiza un único máximo, indicativo de un único proceso de relajación. Además, la señal fuera de fase disminuye a cero en la región de baja temperatura, lo cual indica la supresión del tuneleo de la magnetización. Esta supresión se evidencia también en los gráficos de  $\chi'$  y  $\chi''$  en función de la frecuencia, donde se observa independencia de la respuesta AC bajo distintos campos magnéticos estáticos aplicados (Figura 1-AI).



**Figura 2-16.** Susceptibilidad en fase (izquierda) y fuera de fase (derecha) en función de la temperatura para el compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** ( $H_{DC} = 0$  Oe).

Los gráficos de  $\chi''$  y  $\chi'$  en función de la frecuencia pueden ajustarse según el modelo generalizado de Debye para un único proceso (Figura 2-17, Tabla 8-AI) con una distribución estrecha de tiempos de relajación ( $0 < \alpha < 0.088$ ), obteniéndose un valor de  $\tau$  para cada temperatura.



**Figura 2-17.** Susceptibilidad en fase (arriba izquierda), fuera de fase (arriba derecha) vs frecuencia y diagrama de Cole-Cole (abajo izquierda) para el compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas corresponden al ajuste según el modelo generalizado de Debye. Dependencia del tiempo característico de relajación (en escala logarítmica) con la temperatura (abajo derecha). Los puntos corresponden a los datos experimentales y la recta roja corresponde al ajuste usando el mecanismo de Orbach.

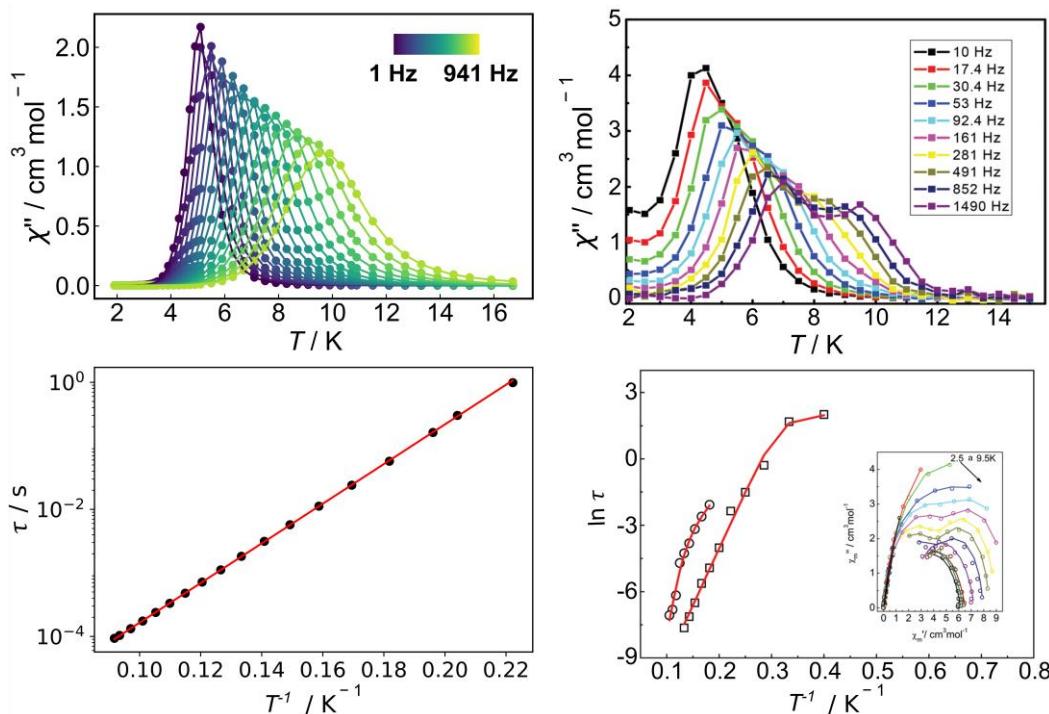
El perfil de  $\ln \tau$  vs  $T^{-1}$  muestra una dependencia lineal en todo el rango de temperaturas evaluadas, y puede ajustarse según el mecanismo de relajación de Orbach (Figura 2-17):

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{U_{eff}}{kT}\right) \quad (2.7)$$

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{1}{kT} U_{eff} \quad (2.8)$$

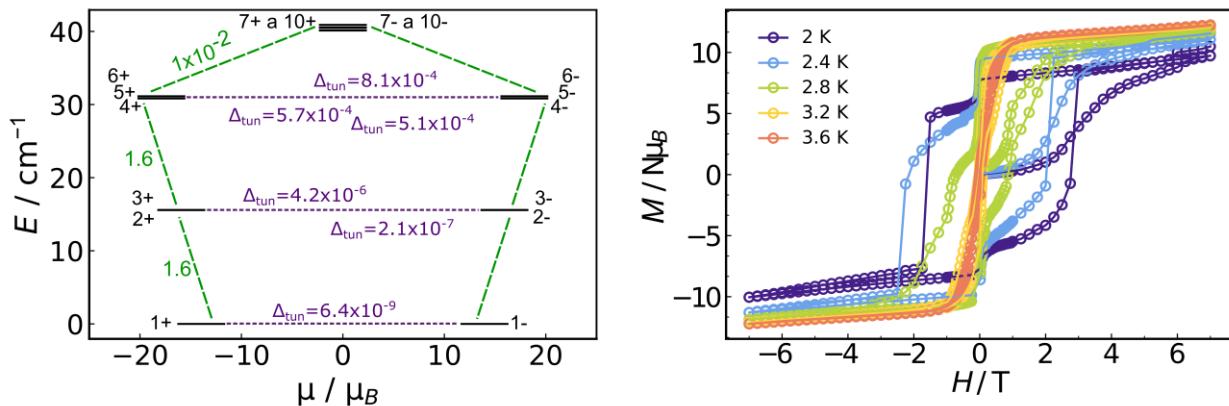
Los parámetros obtenidos del ajuste son  $U_{eff} = 50(1) \text{ cm}^{-1}$  y  $\tau_0 = 1.2 \times 10^{-7} \text{ s}$  ( $\log[\tau_0(\text{s})] = -6.9(1)$ ). La predominancia del mecanismo Orbach sobre otros mecanismos de relajación de la magnetización es una característica que ha sido observada para el resto de los compuestos mariposa {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>}, reportándose barreras efectivas entre 24 cm<sup>-1</sup> - 61 cm<sup>-1</sup> (Tabla 2-9).

Es importante destacar que el compuesto isoestructural {Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>} presenta una barrera efectiva similar a la de **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**. Sin embargo, los mecanismos de relajación de la magnetización involucran una combinación de mecanismos de Orbach, Raman y QTM.<sup>67</sup> Al comparar los datos de susceptibilidad AC del compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** con los del compuesto {Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>} puede atribuirse (en la escala temporal de la técnica AC) la supresión del QTM a la interacción de intercambio Cr(III)-Dy(III). En la Figura 2-18 se muestran, a modo comparativo, los gráficos de  $\chi'' vs T$  y  $\ln \tau vs T^{-1}$  de los compuestos **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y {Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>}



**Figura 2-18.** Arriba: Gráfico de  $\chi'' vs T$  del compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (izquierda) y del compuesto {Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>} (derecha). Abajo: Gráfico de  $\tau$  (en escala logarítmica) vs  $T^{-1}$  del compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (izquierda) y gráfico de  $\ln \tau vs T^{-1}$  del compuesto {Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>} (derecha).

Como se mencionó en la sección 1.1.6, el desempeño de un SMM puede ser evaluado a partir de las figuras de mérito  $U_{eff}$  y  $T_B$ , por lo que se midieron los ciclos de histéresis del compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** a distintas temperaturas, utilizando la máxima velocidad de barrido del magnetómetro DC utilizado ( $0.007\text{ Ts}^{-1}$ ) (Figura 2-19). Se observa que el campo coercitivo es máximo a 2 K, con un valor de 2.9 T, siendo el segundo más alto observado dentro de la familia {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>} (Tabla 2-9). Al aumentar la temperatura se ve una disminución de la apertura del ciclo, en concordancia con el mecanismo Orbach de relajación de la magnetización. Si bien los ciclos no colapsan a campo nulo, se puede observar histéresis escalonada cerca de este punto, característica del QTM. Aunque no se observó QTM a partir de la técnica de susceptibilidad AC, este sí puede observarse en las medidas de histéresis magnética. Esto indica que el tiempo de relajación del QTM es lo suficientemente lento como para ser explorado por la técnica de susceptibilidad magnética AC (en la cual pueden sondearse tiempos de relajación aproximadamente entre  $10^{-4}$  - 1 s) y deben aplicarse otras técnicas para poder determinarlo. Cabe mencionar que a 2 K y en ausencia del QTM, el tiempo de relajación asociado al mecanismo de Orbach sería de 20 años ( $\tau = 1.2 \times 10^{-7}\text{ s} \exp(50\text{ cm}^{-1}/0.69\text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}2\text{ K}) = 6.5 \times 10^8\text{ s} = 20\text{ años}$ ), por lo que el mecanismo de tuneldeo es el dominante a esa temperatura. Por lo tanto, con la finalidad de conocer  $\tau_{QTM}$ , se estudió a 2 K (temperatura a la cual es dominante el mecanismo de tuneldeo) la relajación de la magnetización mediante la técnica DC (sección 1.4.1), donde se magnetizó la muestra y se la dejó relajar al equilibrio. El perfil de magnetización en función del tiempo obtenido (Figura 2-AI) puede ajustarse con un decaimiento exponencial doble con  $\tau_1 = 26\text{ s}$  y  $\tau_2 = 284\text{ s}$ , los cuales pueden ser atribuidos al QTM. El compuesto {Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>} posee  $\tau_{QTM} = 7\text{ s}$ , evidenciándose la supresión del QTM al reemplazar Co(III) por Cr(III).



**Figura 2-19.** Izquierda: Diagrama de energías en función del momento magnético para los dobletes de menor energía de **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**. Las líneas punteadas violetas corresponden a transiciones de tuneleo entre pseudo-dobletes y las líneas punteadas verdes corresponden a transiciones espín-fonón. Derecha: Ciclos de histéresis de **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** entre 2-3.6 K.

Con la finalidad de establecer la vía más probable de relajación de la magnetización se utilizaron los valores del momento de transición entre estados y los valores de  $\Delta_{tun}$  entre pares de pseudo-dobletes que surgen del cálculo *ab-initio*. Valores grandes del momento de transición entre dos estados indican una probabilidad alta para la transición, mientras que valores grandes de  $\Delta_{tun}$  indican una probabilidad alta del tuneleo de la magnetización entre pseudo-dobletes. En el compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, las transiciones entre estados  $\pm n \rightarrow \mp n$  están fuertemente desfavorecidas, mientras que las transiciones  $+n \rightarrow n + 1$  ( $0 - n \rightarrow -n - 1$ ) son mucho más probables (Figura 2-19). Por otro lado, los valores de  $\Delta_{tun}$  en los tres dobletes de menor energía están en el rango de  $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-9}$ , lo que hace que el tuneleo resulte poco probable. Por lo tanto, una vía probable de relajación parece ser la que involucra una barrera de pasos múltiples desde el estado fundamental hasta los primeros estados diamagnéticos  $\pm(7-10)$ , que aparecen a aproximadamente 40 cm<sup>-1</sup> (Figura 2-19). Este valor se asemeja al valor experimental hallado a partir de las medidas AC. La otra vía probable de relajación de la magnetización implica el TA-QTM en los dobletes  $\pm(4-6)$  que poseen  $\Delta_{tun}$  del orden de  $1 \times 10^{-4}$  (al menos dos órdenes de magnitud mayor que los dobletes de menor energía). Dado que estos dobletes se encuentran a 30 cm<sup>-1</sup>, esta vía muestra menos coincidencia con el valor experimental hallado para la barrera térmica. El mismo análisis se realizó sobre el {Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>}, donde se encontró  $\Delta_{tun} = 7.1 \times 10^{-6}$  para el doblete de menor energía.

Este valor es 3 órdenes de magnitud mayor que el encontrado en el estado fundamental de **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**. Además, en el compuesto con Co(III) las transiciones  $+n \rightarrow n + 1$  ( $-n \rightarrow -n - 1$ ) (asociadas a mecanismos Raman y Orbach) están mucho más favorecidas que en el compuesto con Cr(III).

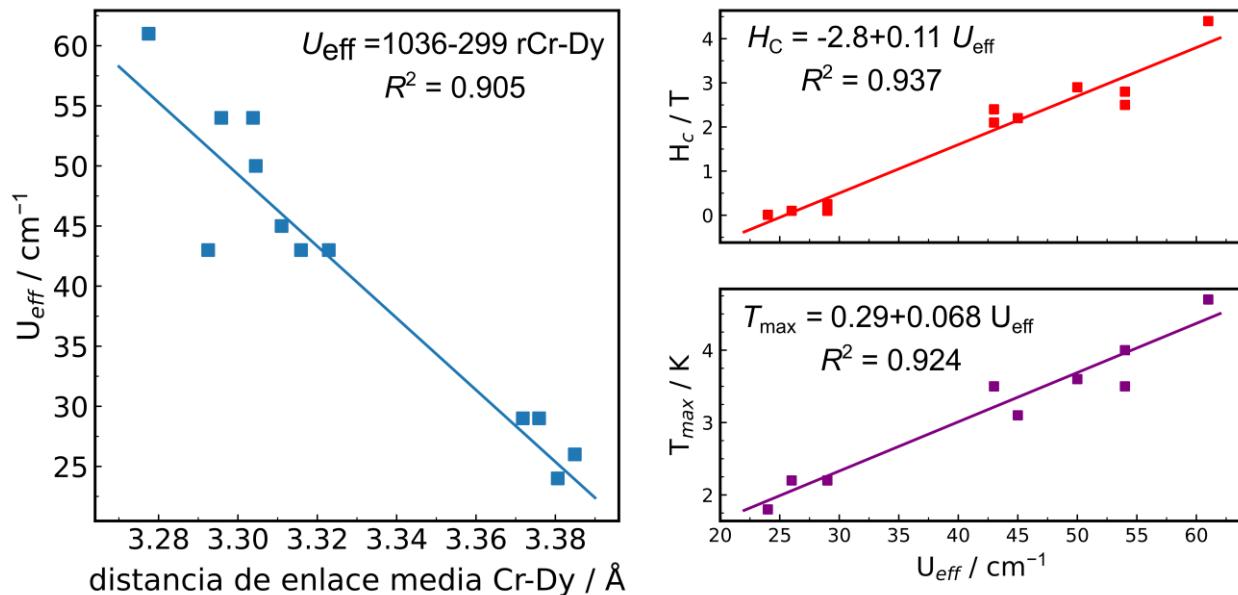
**Tabla 2-9.** Figuras de mérito SMM, parámetros de acoplamiento de intercambio Cr(III)-Dy(III) y distancia de enlace media Cr(III)-Dy(III) para compuestos de la familia {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>}. Los valores de  $U_{eff}$  y  $J_{CrDy}$  están en cm<sup>-1</sup>, los de  $T_{max}$  en K, los de  $H_C$  en T y los de  $d_{CrDy}$  en Å.

	$U_{eff}$	$T_{max}$ $H_C$	$J_{CrDy}$	$d_{CrDy}$ (media)	Ref.
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>1.4</sub> (OH) <sub>0.6</sub> (2-Cl-4,5-F-O <sub>2</sub> CPh) <sub>4</sub> (mdea) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	61	4.7 4.4	-	3.2775	88
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> (mdea) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	54	3.5 2.8	-2.0 -1.7	3.2958	61
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe)(OH)(O <sub>2</sub> CPh) <sub>4</sub> (edea) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	54	4.0 2.5	-	3.3038	86
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub> (teaH) <sub>2</sub>	50	3.6 2.9	-1.5	3.3205	Este cap.
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe)(OH)(4-tBu-O <sub>2</sub> CPh) <sub>4</sub> (tBudea) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	45	3.1 2.2	-	3.311	88
[Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>4</sub> (dea) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	43	3.5 2.1	-	3.2925	86
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>4</sub> (bdea) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	43	3.5 2.4	-	3.3229	86
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>4</sub> (teaH) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>2</sub>	43	3.5 2.4	-	3.3159	86
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> (edea) <sub>2</sub> (acac) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	29	2.2 0.1	-1.2 -0.8	3.3759	87
Cr <sub>2</sub> <sup>III</sup> Dy <sub>2</sub> <sup>III</sup> (OMe) <sub>2</sub> (mdea) <sub>2</sub> (hfacac) <sub>6</sub>	29	2.2 0.25	-	3.3718	112
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> (bdea) <sub>2</sub> (acac) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	26	2.2 0.1	-1.1 -0.7	3.3849	87
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> (mdea) <sub>2</sub> (acac) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	24	1.8 0.01	-1.1 -0.8	3.3806	87

En los compuestos mariposa {Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>} el comportamiento SMM depende de pequeñas distorsiones alrededor del entorno de coordinación del ion Dy(III), mientras que en los compuestos mariposa {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>} el comportamiento SMM está controlado por la magnitud del acoplamiento de intercambio Cr(III)-Dy(III). Esto sugiere que la síntesis de compuestos mariposa Cr(III)-Dy(III) con constantes de acoplamiento de mayor magnitud podría resultar en SMMs de mejor performance. Se ha mostrado que

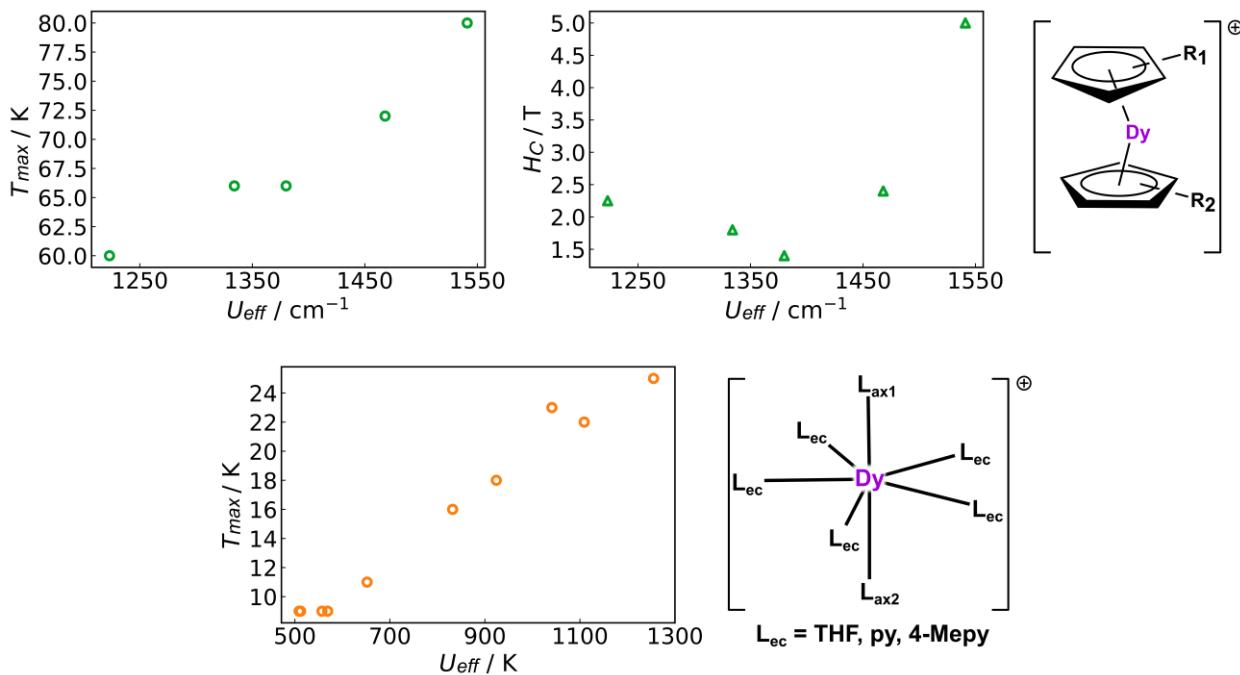
$J_{CrDy}$  impacta directamente en la diferencia de energía entre los pseudo-dobletes y, consecuentemente, en la magnitud de  $U_{eff}$  (Figura 2-15). Por lo tanto, puede hacerse uso de los valores de  $U_{eff}$  reportados en literatura para intentar relacionar su magnitud con algún parámetro estructural de la familia {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>} (Tabla 2-9).

Cuando se examina un gráfico de la distancia de enlace promedio Cr(III)-Dy(III) en función de  $U_{eff}$  para los distintos compuestos de esta familia, se observa una correlación lineal (Figura 2-20). Esta relación indica que a medida que la distancia Cr(III)-Dy(III) disminuye, aumenta  $U_{eff}$ . Además, cuando se grafican  $U_{eff}$  en función de  $T_{max}$  (temperatura máxima en la que se observa apertura del ciclo de histéresis) y  $U_{eff}$  en función de  $H_c$  (campo coercitivo máximo) se hallan correlaciones lineales (Figura 2-20). Esto muestra que mayores valores de  $U_{eff}$  están asociados con temperaturas más altas de apertura del ciclo de histéresis y con campos coercitivos más grandes.



**Figura 2-20.** Izquierda: Correlación entre la distancia de enlace media Cr(III)-Dy(III) y la magnitud de la barrera térmica en la familia de compuestos mariposa {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>} reportados en literatura. Derecha: Correlación entre la magnitud de la barrera térmica y la temperatura a la cual ocurre la apertura máxima del ciclo de histéresis (abajo) o el campo coercitivo asociado a esta temperatura (arriba).

Las relaciones observadas muestran que al aumentar  $U_{eff}$  aumenta la temperatura operativa del compuesto, lo cual indica que el control de las distancias de enlace Cr(III)-Dy(III) podría dar lugar a una mejora en el comportamiento SMM. Las relaciones encontradas en la familia de compuestos mariposa Cr(III)-Dy(III) son particularmente destacables, ya que en otras familias de SMMs el aumento de la magnitud de la barrera térmica no siempre se asocia a un aumento en la magnitud de la temperatura de bloqueo y del campo coercitivo. Esto último puede ilustrarse con dos familias de SMMs de alta performance, la de metalocenos de Dy(III) fuertemente axiales y la de compuestos de Dy(III) con geometría de bipirámide pentagonal (BP).<sup>10,55,113,114</sup> En la familia de metalocenos, donde los anillos de ciclopentadienilo se encuentran sustituidos por distintos grupos alquilo, parece haber una correlación entre  $U_{eff}$  y  $T_{max}$ , sin embargo, la correlación entre  $U_{eff}$  y  $H_C$  no parece ser tan evidente (Figura 2-21). Aunque las temperaturas de bloqueo dentro de esta familia son considerablemente superiores a las de la familia {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>}, los campos coercitivos en ambas familias son similares. En la familia de compuestos de Dy(III) con geometría BP, donde los grupos axiales varían entre alcóxidos, silíxidos y halogenuros, parece haber una relación lineal entre  $U_{eff}$  y  $T_{max}$  (Figura 2-21), sin embargo, la mayoría de estos compuestos exhibe una curva de histéresis que colapsa a 0 Oe debido al mecanismo de QTM. Cabe mencionar que dentro de estas familias el mecanismo Raman juega un papel crucial en la relajación de la magnetización, y las relaciones entre  $U_{eff}$  y  $T_{max}$  parecen mantenerse cuando el parámetro  $n$  del mecanismo es similar dentro de los compuestos de las familias.<sup>114</sup> En los ejemplos mostrados,  $2 < n < 3$  para la familia de metalocenos y  $n \approx 4$  para la familia BP.



**Figura 2-21.** Arriba: Estructura general para la familia de metalocenos de Dy(III) (derecha), y relación entre  $U_{eff}$  y  $T_{max}$  (izquierda) y entre  $U_{eff}$  y  $H_C$  (centro) para dicha familia. Abajo: Estructura general para la familia compuestos de Dy(III) con geometría BP (derecha) y relación entre  $U_{eff}$  y  $T_{max}$  (izquierda) para dicha familia.

### 2.3. Conclusiones parciales

A lo largo de este capítulo se estudió el comportamiento magnético, tanto DC como AC, del compuesto  $[Cr_2^{III}Dy^{III}_2(OCH_3)_2(Htea)_2(piv)_6]$  y de sus compuestos iso-estructurales con Gd(III) e Y(III). El compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** es el único relevante desde el punto de vista SMM, mientras que la caracterización magnética de **1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** permitió comprender en profundidad las interacciones de intercambio dentro del motivo metálico tetranuclear del tipo mariposa. El compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** muestra comportamiento de SMM a 0 Oe, y, al igual que en el resto de los compuestos de la familia  $\{Cr^{III}_2Dy^{III}_2\}$ , el mecanismo Orbach predomina en el proceso de relajación de la magnetización. Al comparar este compuesto con el compuesto iso-estructural que posee Co(III), se encuentran barreras térmicas similares en ambos casos. Sin embargo, **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** exhibe una mayor supresión del mecanismo de tuneleo de la magnetización. Esta diferencia puede atribuirse al considerable acoplamiento anti-ferromagnético Cr(III)-Dy(III), el cual modula la diferencia de energía entre los pseudo-dobletes de

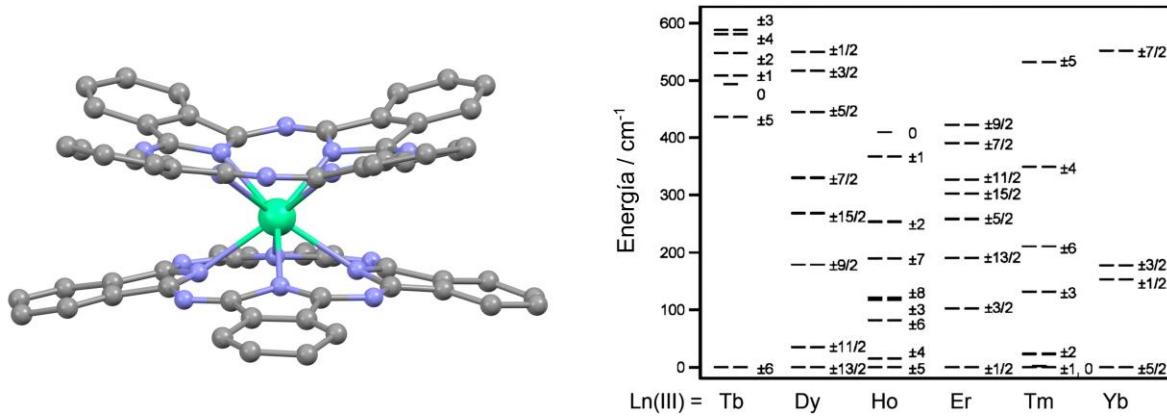
menor energía, y, por lo tanto, la magnitud de la barrera térmica. El estudio computacional *ab-initio* del compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** permitió comprender que los momentos magnéticos locales del sistema acoplado son colineales en el pseudo-doblete fundamental, y muy cercanos a la colinealidad en los pseudo-dobletes excitados de menor energía. Los estados de menor energía poseen pequeños valores de  $\Delta_{tun}$  y del momento de transición asociado a procesos espín-fonón (entre estados signo opuesto), lo que resulta en una vía multinivel de relajación de la magnetización similar a las observadas en SMMs basados en metales de transición.

Dentro de la familia {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>}, los valores reportados de  $J_{CrDy}$  son limitados, pero los valores  $U_{eff}$  no lo son. Por lo tanto, se ha buscado establecer una correlación entre algún parámetro estructural de la familia y la magnitud de la barrera térmica. Se encontró que la distancia de enlace Cr(III)-Dy(III) media está directamente relacionada con  $U_{eff}$ . Además, se halló una relación entre  $U_{eff}$  y la temperatura máxima a la cual se observa apertura del ciclo de histéresis, así como con la magnitud del campo coercitivo asociado a dicha temperatura. Estos hallazgos sugieren que la performance como SMM dentro de esta familia podría evaluarse utilizando parámetros puramente estructurales.

## Capítulo 3. Familia {Cr<sub>2</sub><sup>III</sup>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>} (Ln = Tb, Ho, Er, Tm, Yb)

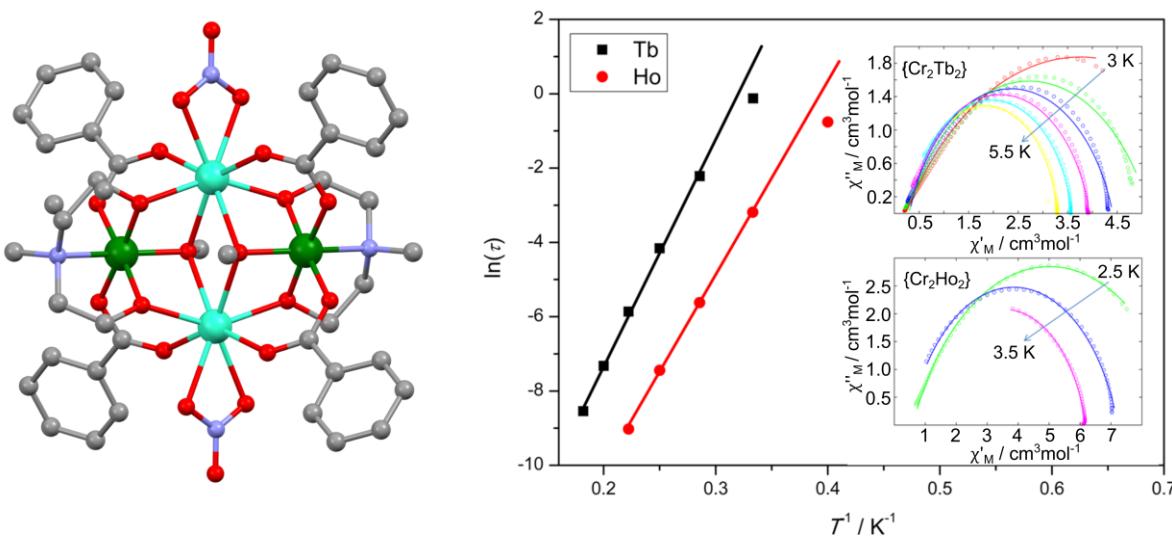
### 3.1. Introducción

Se ha discutido ya que el ordenamiento de los niveles de energía de los estados electrónicos de un ion lantánido se ve fuertemente afectado por la simetría de la distribución de carga del campo cristalino alrededor de este (sección 1.2.7). De esta forma, el estado fundamental de mayor  $M_J$  de un ion Ln(III) con distribución de carga tipo oblato puede estabilizarse bajo simetrías axiales. Contrariamente, el estado fundamental de mayor  $M_J$  de un ion Ln(III) con distribución de carga tipo prolato puede estabilizarse bajo simetrías ecuatoriales. Este fenómeno puede ilustrarse con la familia de las ftalocianinas de doble piso [Ln<sup>III</sup>Pc]<sup>-</sup> (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) (Figura 3-1), en las cuales la simetría axial del campo cristalino conduce a estados fundamentales con distribución de carga tipo oblato.<sup>22</sup> Para Ln = Tb, Dy y Ho el estado fundamental corresponde al de mayor  $M_J$ , mientras que para Ln = Er, Tm e Yb el estado fundamental es el de menor  $M_J$  (Figura 3-1).<sup>115</sup> Dentro de esta familia, sólo los compuestos que contienen Tb(III) y Dy(III) presentan comportamiento SMM. A partir de estas consideraciones, puede esperarse que la dinámica de la relajación de la magnetización de un ion lantánido bajo un campo cristalino dependa de la identidad del ion Ln(III), por lo que resulta interesante estudiar cómo varían las propiedades SMM en familias de compuestos según la identidad del Ln(III).



**Figura 3-1.** Izquierda: Estructura del compuesto [Tb<sup>III</sup>Pc]<sup>-</sup>. Derecha: Desdoblamiento del término fundamental por el efecto del campo cristalino para los compuestos [Ln<sup>III</sup>Pc]<sup>-</sup>.

En el Capítulo 2 se presentaron los compuestos mariposa de tipo II  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2\}$ , en el que los iones Dy(III) se encuentran en la posición del cuerpo y los iones Cr(III) se encuentran en la posición de las alas. Se han reportado en bibliografía algunas decenas de compuestos mariposa conteniendo la combinación Cr(III)-Dy(III). Esta cantidad es mucho más acotada cuando se consideran otros iones Ln(III). De hecho, a la fecha se encuentra un único trabajo donde se investiga sistemáticamente el efecto de la variación del ion Ln(III) en las propiedades magnéticas dinámicas a lo largo de una familia  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2\}$ .<sup>99</sup> Dentro de esta familia,  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{mdea})_2(\text{NO}_3)_2]$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho} \text{ y } \text{Er}$ ) (Figura 3-2), se encuentra comportamiento de SMM para los compuestos que poseen Tb(III) y Ho(III) en ausencia de campo magnético estático aplicado, obteniéndose  $U_{\text{eff}} = 44 \text{ cm}^{-1}$  y  $U_{\text{eff}} = 32 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente (Figura 3-2). El compuesto que contiene Er(III) muestra indicios de comportamiento SMM, con tiempos de relajación demasiado cortos que no permiten establecer los mecanismos involucrados mediante técnica de magnetometría AC. No se reportaron para esta familia de compuestos análisis detallados acerca de la anisotropía de ion aislado, la naturaleza y magnitud del acoplamiento de intercambio, y el ordenamiento de energías del sistema acoplado.



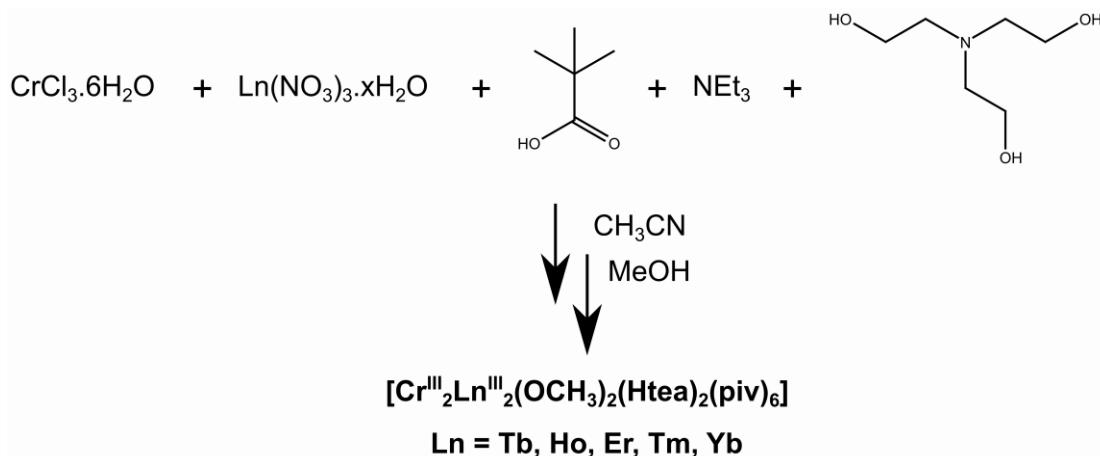
**Figura 3-2.** Izquierda: Estructura molecular del compuesto  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2(\text{OMe})_2(\text{O}_2\text{CPh})_4(\text{mdea})_2(\text{NO}_3)_2]$ . Derecha: comportamiento dinámico AC para los compuestos que contienen Tb(III) y Ho(III). Código de colores: Cr (verde), Tb (cian), O (rojo), N (celeste), C (gris). Los átomos de H se han omitido para mayor claridad.

En este capítulo se analiza la familia discutida en el Capítulo 2, extendiéndola a la serie de los iones Ln(III) más pesados, [Cr<sub>2</sub>III Ln<sub>2</sub>III<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Htea)<sub>2</sub>(piv)<sub>6</sub>] donde Ln = Tb, Ho, Er, Tm e Yb, y se estudia el efecto del ion Ln(III) en las propiedades SMM. Además, se comparan las propiedades magnéticas estáticas de estos compuestos con las reportadas para los compuestos isoestructurales [Co<sub>2</sub>III Ln<sub>2</sub>III<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Htea)<sub>2</sub>(piv)<sub>6</sub>].<sup>67,85,116</sup> La naturaleza diamagnética del ion Co(III) elimina el acoplamiento de intercambio 3d-4f, por lo que el comportamiento SMM de los compuestos {Co<sub>2</sub>III Ln<sub>2</sub>III<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>} está gobernado por la anisotropía del ion Ln (III) aislado y el débil acoplamiento de intercambio Ln(III)-Ln(III).

## 3.2. Resultados y discusión

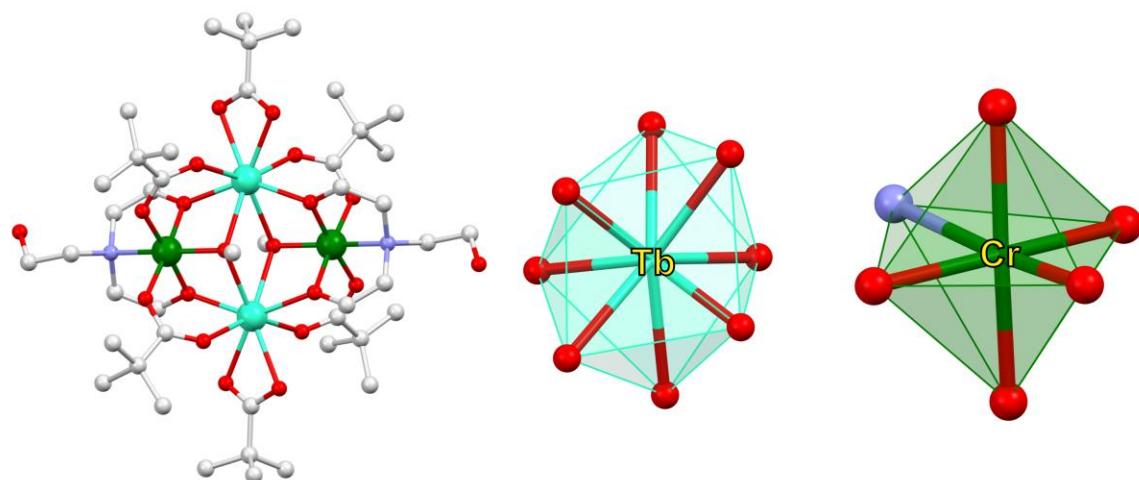
### 3.2.1. Estrategia sintética

La estrategia sintética utilizada (Figura 3-3) para la síntesis de la familia {Cr<sub>2</sub>III Ln<sub>2</sub>III tea} (Ln = Tb, Ho, Er, Tm, Yb) es análoga a la de los compuestos que contienen Gd(III), Dy(III) e Y(III) (sección 2.2.1). La combinación de CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O y Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O en acetonitrilo, con el posterior agregado de trietanolamina, ácido piválico y trietilamina resulta en un sólido policristalino de color rosa. Este se re-disuelve en metanol, y la evaporación lenta del solvente da lugar a la formación de cristales rosas correspondientes a los compuestos mariposa [Cr<sub>2</sub>III Ln<sub>2</sub>III<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Htea)<sub>2</sub>(piv)<sub>6</sub>] donde Ln = Tb, Ho, Er, Tm e Yb. El detalle del procedimiento sintético puede encontrarse en la sección 7.2.1. La nomenclatura utilizada en esta Tesis para estos compuestos es **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**.

**Figura 3-3.** Esquema sintético de los compuestos.

### 3.2.2. Caracterización y descripción estructural

Los compuestos **n-Cr<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** ( $n = 4-8$ ) son isoestructurales y cristalizan en el grupo espacial  $P_{-1}$ , al igual que los compuestos del capítulo anterior. Con excepción del compuesto que contiene Tm(III), se han reportado las estructuras de los compuestos isoestructurales que contienen Co(III) en lugar de Cr(III),<sup>116</sup> mostrando parámetros de celda similares a los de **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**. Los datos cristalográficos de estos compuestos se encuentran en la Tabla 1-AII.



**Figura 3-4.** Izquierda: Estructura molecular del compuesto **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**. Código de colores: Tb (cian), Cr (verde), O (rojo), N (celeste), C (gris claro). Los átomos de H se han omitido para mayor claridad. Centro: Entorno de coordinación del ion Ln(III). Derecha: Entorno de coordinación del ion Cr(III).

La descripción detallada de la estructura de estos compuestos es idéntica a la realizada para los compuestos del capítulo anterior, por lo cual no se reitera en esta sección. Se utilizó el programa SHAPE para determinar la geometría que describe mejor el entorno de coordinación de cada ion (ver sección 2.2.2).<sup>96</sup> Los valores mínimos de CShM para los iones Ln(III) corresponden a una geometría de antíprisma cuadrado distorsionado (Figura 3-4, Tabla 3-1). Estos valores son mayores a los reportados para los compuestos análogos {Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>}, lo cual puede atribuirse a una distorsión moderadamente mayor en el entorno de coordinación del Ln(III) en la familia {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>}. Por su parte, los iones Cr(III) se encuentran hexa-coordinados en una geometría octaédrica levemente distorsionada (Figura 3-4) según indican los valores mínimos de CShM (Tabla 3-1).

**Tabla 3-1.** Valores mínimos de CShM calculados para los iones Cr(III) (NC = 6) y Ln(III) (NC = 8) de los compuestos estudiados.

	4-Cr <sub>2</sub> Tb <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>		5-Cr <sub>2</sub> Ho <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>		6-Cr <sub>2</sub> Er <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>		7-Cr <sub>2</sub> Tm <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>		8-Cr <sub>2</sub> Yb <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>	
	Cr	Tb	Cr	Ho	Cr	Er	Cr	Tm	Cr	Yb
CShM (SAP)	-	1.952	-	1.916	-	1.968	-	1.933	-	1.972
CShM (Oh)	0.383	-	0.387	-	0.394	-	0.418	-	0.420	-

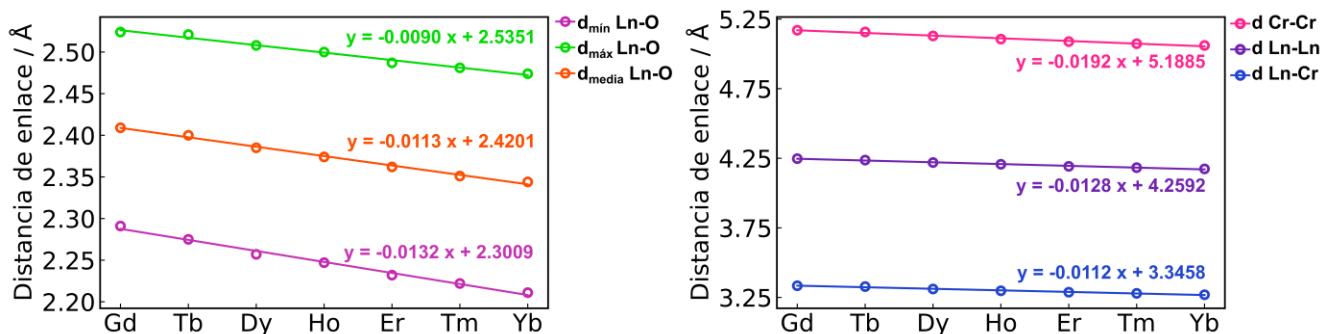
Las distancias de enlace Cr(III)-O y las Cr(III)-N, son similares en todos los compuestos (Tabla 3-3, Tabla 2-AII), por lo que no parecen estar afectadas por la identidad del ion Ln(III). Por su parte, las distancias Ln(III)-O (Tabla 3-3, Tabla 2-AII), así como las distancias intra-moleculares Ln(III)-Cr(III), Ln(III)-Ln(III) y Cr(III)-Cr(III) (Tabla 3-2) siguen la tendencia  $d_{Gd} > d_{Tb} > d_{Dy} > d_{Ho} > d_{Er} > d_{Tm} > d_{Yb}$  de acuerdo con la contracción lantánida (Figura 3-5).

**Tabla 3-2.** Distancias de enlace M(III)-M(III) (M = Cr, Ln) intra-moleculares en los compuestos estudiados. Los valores se expresan en Å.

	4-Cr <sub>2</sub> Tb <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>	5-Cr <sub>2</sub> Ho <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>	6-Cr <sub>2</sub> Er <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>	7-Cr <sub>2</sub> Tm <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>	8-Cr <sub>2</sub> Yb <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>
<b>Dist. Ln-Cr</b>	3.3280(8)	3.2976(7)	3.2876(8)	3.2792(7)	3.2694(8)
<b>Dist. Ln-Cr'</b>	2.3463(8)	3.3182(8)	3.3047(9)	3.2985(8)	3.2894(8)
<b>Dist. Ln-Ln</b>	4.2366(4)	4.2067(4)	4.1918(4)	4.1828(4)	4.1733(4)
<b>Dist. Cr-Cr</b>	5.157(1)	5.106(1)	5.088(1)	5.073(1)	5.060(1)

**Tabla 3-3.** Distancias de enlace (*d*) M(III)-O más cortas y largas (M = Cr o Ln) y distancia de enlace Cr(III)-N dentro de los compuestos estudiados. Los valores se expresan en Å.

	4-Cr <sub>2</sub> Tb <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>		5-Cr <sub>2</sub> Ho <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>		6-Cr <sub>2</sub> Er <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>		7-Cr <sub>2</sub> Tm <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>		8-Cr <sub>2</sub> Yb <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>	
	Cr	Tb	Cr	Ho	Cr	Er	Cr	Tm	Cr	Yb
<b><i>d</i> mín M-O</b>	1.952(3)	2.275(4)	1.947(3)	2.247(3)	1.948(3)	2.232(4)	1.949(3)	2.222(3)	1.945(3)	2.211(3)
<b><i>d</i> máx M-O</b>	1.986(3)	2.521(3)	1.982(4)	2.500(3)	1.984(4)	2.487(3)	1.983(3)	2.481(3)	1.985(4)	2.474(3)
<b><i>d</i> M-O media</b>	1.969(4)	2.400(3)	1.967(4)	2.374(3)	1.966(4)	2.362(4)	1.964(4)	2.351(3)	1.966(4)	2.344(4)
<b><i>d</i> Cr-N</b>	2.118(4)	-	2.109(5)	-	2.111(5)	-	2.112(4)	-	2.112(5)	-



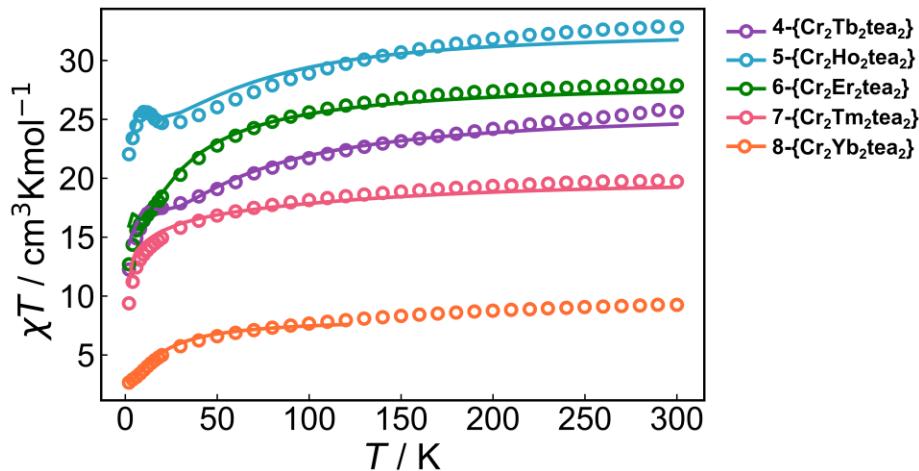
**Figura 3-5.** Tendencias en las distancias Ln(III)-O (izquierda) y en las distancias intra-moleculares Cr(III)-Ln(III), Ln(III)-Ln(III) y Cr(III)-Cr(III) (derecha) a lo largo de la familia de compuestos {Cr<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>} (Ln = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb). El eje *x* consiste en saltos en una unidad de Z entre los iones Ln estudiados.

Al igual que los compuestos del capítulo anterior, el empaquetamiento cristalino de los compuestos **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** revela la formación de cadenas, a lo largo del eje *c*, formadas por interacciones de hidrógeno entre el grupo -OH libre del ligando Htea<sup>2-</sup> y el  $\kappa_2$ -pivalato que coordina el ion Ln(III) de la molécula vecina (Figura 1-AII). Las distancias Cr(III)-Ln(III) inter-moleculares más cortas que surgen de este empaquetamiento se encuentran en la Tabla 3-AII. A diferencia de las distancias intra-moleculares, las distancias inter-moleculares no parecen estar moduladas por el tamaño del ion Ln(III).

### 3.2.3. Propiedades magnéticas DC

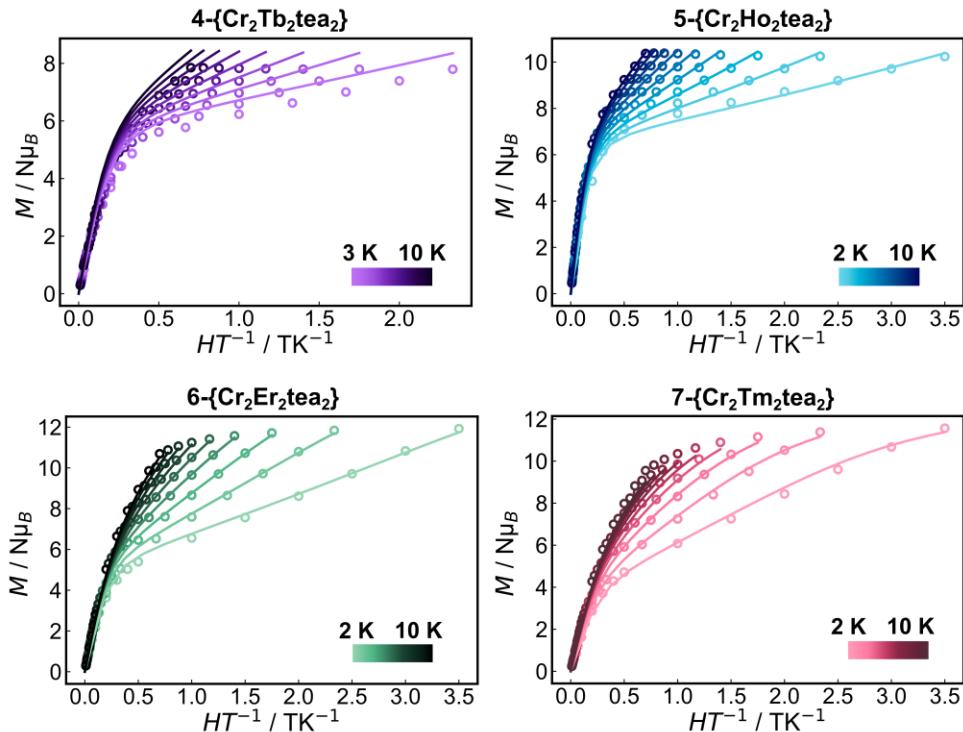
En la Figura 3-6 se muestran las curvas de  $\chi T$  vs *T* para los compuestos estudiados. Según la ley de Curie ( $\chi T = C$ ), los valores de  $\chi T$  esperados a temperatura ambiente para dos iones Cr(III) ( $S = 3/2$ ,  $g = 2$ ,  $C_{Cr^{III}} = 1.87 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ) y dos iones Tb(III) ( $C_{Tb^{III}} = 11.82 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ), Ho(III) ( $C_{Ho^{III}} = 14.07 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ), Er(III) ( $C_{Er^{III}} = 11.48 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ), Tm(III) ( $C_{Tm^{III}} = 7.15 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ) o Yb(III) ( $C_{Yb^{III}} = 2.57 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ) no interactuantes son  $27.4 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ,  $31.9 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ,  $26.7 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ,  $18.0 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  y  $8.9 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  respectivamente. Estos resultan similares a los valores de  $\chi T$  experimentales obtenidos a temperatura ambiente:  $25.6 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  (**4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**),  $32.8 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  (**5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**),  $27.9 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  (**6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**),  $19.7 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  (**7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y  $8.2 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  (**8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**). Todos los compuestos exhiben una disminución en los valores de  $\chi T$  al disminuir la temperatura, hasta aproximadamente 30 K. En **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** se observa un *plateau* entre 15 K - 25 K con un valor de  $17.5 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ , seguido por una caída hasta  $12.2 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  a 2 K. En **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, los valores de  $\chi T$  continúan disminuyendo hasta aproximadamente 25 K, seguido por un aumento hasta 10 K. Por debajo de esta temperatura, los valores de  $\chi T$  vuelven a caer hasta un valor de  $12.2 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  a 2 K. El comportamiento de las curvas de  $\chi T$  en **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** resulta similar al observado en el compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, donde se concluyó que el acoplamiento de intercambio Cr(III)-Dy(III) es de naturaleza anti-ferromagnética. En el resto de los compuestos  $\chi T$  continúa decayendo al disminuir

la temperatura hasta llegar a sus valores mínimos de 12.7 cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup> (**6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**), 9.4 cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup> (**7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y 2.7 cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup> (**8-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) a 2 K. El comportamiento de las curvas de  $\chi T$  vs T para estos compuestos podría atribuirse a la variación poblacional de los estados  $M_J$  con el descenso de la temperatura (los estados de mayor energía comienzan a despoblarse) o a interacciones de intercambio dominantes anti-ferromagnéticas, o a una combinación de ambos fenómenos.



**Figura 3-6.** Gráficos de  $\chi T$  vs T de los compuestos estudiados. Los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas corresponden a las simulaciones de los datos según distintos modelos especificados en el texto.

Ninguno de los compuestos muestra superposición ni saturación de las isotermas de  $M$  vs  $H/T$  (Figura 3-7 y Figura 3-11), lo cual puede indicar la presencia de estados excitados de baja energía originados a partir del acoplamiento de intercambio Cr(III)-Ln(III). En contraposición, los compuestos {Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>} (Ln = Tb, Ho, Er e Yb), en los que hay ausencia de la interacción de intercambio debido al carácter diamagnético del Co(III), presentan saturación de las isotermas debido a que el pseudo-doblete fundamental se encuentra aislado de los excitados a bajas temperaturas.<sup>116</sup>



**Figura 3-7.** Gráficos de  $M$  vs  $H/T$  de los compuestos indicados. Los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas corresponden a la simulación de los datos bajo el modelo de Lines (ver texto).

En esta familia resulta interesante estudiar el efecto del ion lantánido sobre la estructura electrónica del compuesto mariposa acoplado. Los iones individuales de Tb(III), Ho(III) y Tm(III) poseen un número par de electrones (iones de no-Kramers) y sus estados electrónicos corresponden a pseudo-dobletes separados en energía por  $\Delta_{int}$ . Estos pseudo-dobletes poseen  $g_x = g_y = 0$ . En contraste, los iones Er(III) e Yb(III) poseen número impar de electrones (iones de Kramers) y sus estados electrónicos se corresponden con dobles degenerados en energía. Las energías de los dobles o pseudo-dobletes resultantes, así como los valores principales de su tensor  $g$  y su composición en términos de  $M_J$  se detallan en la Tabla 4-AII.

A partir de los cálculos *ab-initio* se encuentra que los iones de no-Kramers poseen un estado fundamental cuya composición predominante es la de mayor  $M_J$ : 92 %  $M_J = \pm 6$  (**4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**), 90%  $M_J = \pm 8$  (**5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y 97%  $M_J = \pm 6$  (**7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**). Estos pseudo-dobletes exhiben valores de  $g_z$ : 17.4 (**4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**), 19.1 (**5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y 13.8 (**7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**), con valores de  $\Delta_{int}$  de 0.39 cm<sup>-1</sup>, 0.21 cm<sup>-1</sup> y 0.71 cm<sup>-1</sup>.

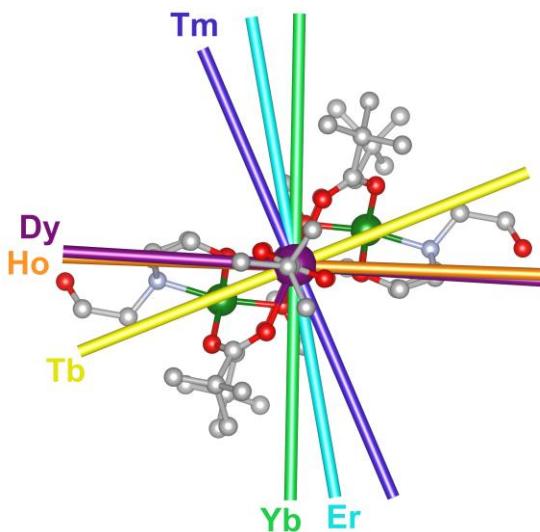
respectivamente. En estos casos, los valores de  $\Delta_{int}$  reflejan la ausencia de un entorno de coordinación perfectamente axial, siendo este efecto más marcado para el ion Tm(III). Para estos iones, el primer estado excitado se encuentra a 130 cm<sup>-1</sup> (**4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**), 95 cm<sup>-1</sup> (**5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y 280 cm<sup>-1</sup> (**7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**).

En el caso de los iones de Kramers también se encuentra que el doblete fundamental está compuesto mayoritariamente por la auto-función de mayor  $M_J$ : 69%  $M_J = \pm 15/2$  (**6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y 90%  $M_J = \pm 7/2$  (**8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**). En estos casos, las componentes transversales del tensor  $g$  no son despreciables y se obtiene:  $g_x = 0.12$ ,  $g_y = 0.58$ ,  $g_z = 16.30$  (**6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y  $g_x = 0.65$ ,  $g_y = 1.25$ ,  $g_z = 7.34$  (**8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**). El primer doblete excitado se encuentra a 48 cm<sup>-1</sup> (**6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y 250 cm<sup>-1</sup> (**8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**). Las componentes transversales del tensor  $g$  del doblete fundamental del ion Dy(III) en el compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (oblato) resultan al menos 10 veces más pequeñas que en **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (prolatos), lo que podría indicar que la simetría impuesta por el campo cristalino favorece la axialidad del tensor  $g$  del ion oblato mientras que desfavorece la de los iones prolatos.

Los valores de  $g_x = 0.03$ ,  $g_y = 0.01$  y  $g_z = 19.85$  (sección 2.2.3.2) indican que el compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** es el que presenta mayor axialidad del tensor  $g$  dentro de la familia. En este compuesto, de acuerdo con los cálculos *ab-initio*, se determinó que el eje principal de magnetización del doblete fundamental del ion Dy(III) se alinea en la dirección de los enlaces Dy(III)-O más cortos. En lo que sigue se llama  $g_{Ln,z}$  al eje principal de magnetización del doblete o pseudo-doblete fundamental del ion Ln(III) aislado de la familia {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>}. Al analizar los ángulos entre  $g_{Ln,z}$  y  $g_{Dy,z}$  (Tabla 3-4), se observa que los iones oblatos, Tb(III) y Ho(III), presentan ángulos de desviación respecto a Dy(III) más pequeños en comparación con los iones prolatos, Er(III), Tm(III) e Yb(III) (Figura 3-8). Para los iones prolatos, se observa un ángulo creciente según Tm < Yb < Er. Estos resultados muestran que  $g_{Ho,z}$  y  $g_{Tb,z}$  se orientan, al igual que  $g_{Dy,z}$ , en la dirección de los enlaces Ln(III)-O más cortos. Sin embargo, la orientación de  $g_{Ln,z}$  (Ln = Er, Tm e Yb) no está asociada a la dirección de ningún enlace Ln(III)-O en particular.

**Tabla 3-4.** Ángulos (en grados) entre  $g_{Dy,z}$  y  $g_{Ln,z}$ .

	$g_{Dy,z}$ y $g_{Ln,z} / ^\circ$
<b>Tb</b>	25
<b>Dy</b>	0
<b>Ho</b>	4
<b>Er</b>	103
<b>Tm</b>	64
<b>Yb</b>	92

**Figura 3-8.** Orientación del eje principal de magnetización de los iones Ln(III) aislados. Los vectores se colocaron arbitrariamente sobre un ion Dy(III) del compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**.

El ajuste de los datos experimentales magnéticos DC, a partir de las funciones de onda obtenidas *ab-initio* para los iones individuales y bajo la aproximación de Lines, permitió obtener las constantes de acoplamiento relevantes como únicos parámetros de ajuste. El esquema de acoplamiento es el mismo utilizado para el análisis del compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (Figura 2-9), donde se utilizó un único  $J_{CrLn}$  para evitar la sobreparametrización del modelo empleado. En los casos donde se vio que el ajuste mejoraba, respecto de considerar solamente el acoplamiento Cr(III)-Ln(III), se añadió además el término de acoplamiento  $J_{LnLn}$ . En el compuesto **3-Cr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** se demostró que el acoplamiento Cr(III)-Cr(III) era muy débil, por lo que se fijó  $J_{CrCr} = 0$  para los compuestos estudiados en este capítulo.

Para los compuestos **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, los datos de susceptibilidad magnética y magnetización pudieron ajustarse en simultáneo (Figura 3-6 y Figura 3-7). Para el compuesto **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, sólo pudieron ajustarse satisfactoriamente los datos de susceptibilidad magnética. En este caso se utilizaron los valores de  $J_{CrLn}$  y  $J_{LnLn}$  obtenidos para simular los datos de magnetización, encontrándose una buena concordancia con los datos experimentales (Figura 3-7). Para el compuesto **8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** no pudo encontrarse un set de parámetros que ajuste apropiadamente los datos de magnetización y susceptibilidad magnética de forma simultánea.

Para los compuestos **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, los valores de  $J_{CrLn}$  obtenidos según el modelo de Lines son de naturaleza anti-ferromagnética, y su magnitud es considerablemente mayor que la del acoplamiento de intercambio  $J_{LnLn}$  (Tabla 3-8) y las interacciones dipolares Ln(III)-Ln(III) y Ln(III)-Cr(III) (Tabla 5-AII). De esta forma, el acoplamiento de intercambio Cr(III)-Ln(III) predomina sobre el resto de las interacciones y es el responsable de las diferencias encontradas en los perfiles de  $M$  vs  $H/T$  entre las familias de compuestos {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>} y {Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>}. El ordenamiento energético de los sistemas acoplados, así como los valores principales del tensor  $g$  y  $\Delta_{tun}$  correspondiente a cada pseudo-doblete, se presentan en la Tabla 3-5. Los primeros estados diamagnéticos de los compuestos **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** aparecen a 37 cm<sup>-1</sup> y 28 cm<sup>-1</sup> respectivamente, mientras que en los compuestos **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** aparecen a energías considerablemente menores de 13 cm<sup>-1</sup> y 8 cm<sup>-1</sup>. Aunque los valores de  $\Delta_{tun}$  de los pseudo-dobletes de **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** son pequeños, son aún menores (entre 3 a 5 órdenes de magnitud) en **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**. Estas diferencias podrían estar asociadas al carácter oblato del estado fundamental de los iones Tb(III) y Ho(III), en contraposición a los prolatos Er(III) y Tm(III). En todos los casos, se observa que la magnitud de los valores de  $\Delta_{tun}$  aumenta al ir hacia estados excitados de mayor energía.

El cálculo *ab-initio* sobre los iones Ln(III) aislados muestra que los dobletes o pseudo-dobletes fundamentales se encuentran predominantemente poblados a bajas temperaturas (ver más adelante en esta sección). Además, en todos los casos, este estado

está principalmente compuesto por la auto-función de mayor  $M_J$ . Por lo tanto, se puede considerar que el acoplamiento Cr(III)-Ln(III) ocurre entre un ion de pseudo-espín 1/2 axial con un  $g_{eff}$  ( $g_{eff,Ln} = 2g_JM_J$ , sección 2.2.3.2) y un ion isotrópico Cr(III) ( $S = 3/2$ ). De esta forma, dos iones Ln(III) colineales bajo la aproximación de pseudo-espín 1/2 y dos iones Cr(III) colineales ( $g_{eff,Cr} = 6$ ), con acoplamiento anti-ferromagnético entre ambos, arroja valores para  $g_z$  del doblete fundamental de 24 (Tb), 28 (Ho), 24 (Er) y 16 (Tm), si todos los ejes principales de magnetización del sistema son colineales. Estos valores concuerdan con los valores de  $g_z$  calculados para el pseudo-doblete fundamental de los sistemas acoplados: 23.06 (**4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**), 26.44 (**5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y 15.81 (**7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**). El valor de  $g_z$  de 20.80 para el compuesto **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** resulta menor al esperado, posiblemente por el menor carácter axial del doblete fundamental del ion Er(III) aislado debido a las componentes transversales no depreciables del tensor  $g$ .

**Tabla 3-5.** Pseudo-dobletes de menor energía, valores principales del tensor  $g$  y  $\Delta_{tun}$  computados *ab-initio* para **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**.

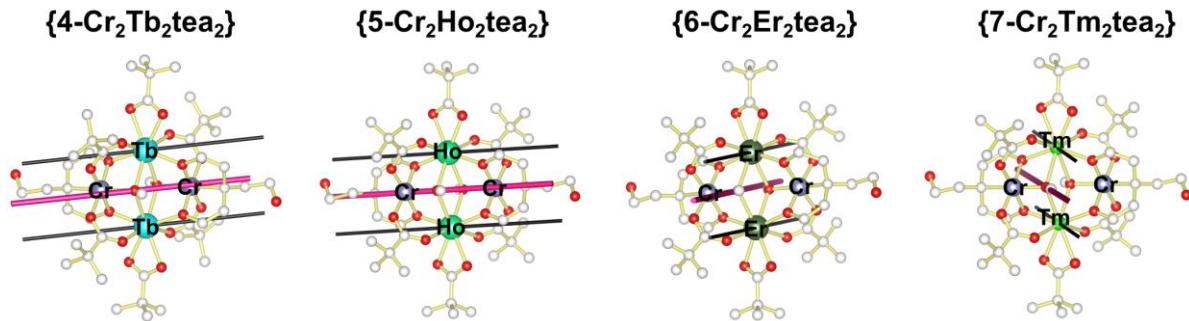
<b>4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>					<b>5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>				
<i>E / cm<sup>-1</sup></i>	<i>g<sub>x</sub></i>	<i>g<sub>y</sub></i>	<i>g<sub>z</sub></i>	$\Delta_{tun}$	<i>E / cm<sup>-1</sup></i>	<i>g<sub>x</sub></i>	<i>g<sub>y</sub></i>	<i>g<sub>z</sub></i>	$\Delta_{tun}$
<b>0.000</b>	0.00	0.00	23.06	<1 x 10 <sup>-10</sup>	<b>0.000</b>	0.00	0.00	26.44	2.0 x 10 <sup>-10</sup>
<b>0.000</b>	0.00	0.00	23.06	<1 x 10 <sup>-10</sup>	<b>0.000</b>	0.00	0.00	26.44	2.0 x 10 <sup>-10</sup>
<b>15.369</b>	0.00	0.00	26.98	1.5 x 10 <sup>-7</sup>	<b>10.554</b>	0.00	0.00	30.37	1.3 x 10 <sup>-7</sup>
<b>15.369</b>	0.00	0.00	26.98	1.5 x 10 <sup>-7</sup>	<b>10.554</b>	0.00	0.00	30.37	1.3 x 10 <sup>-7</sup>
<b>15.393</b>	0.00	0.00	26.98	1.0 x 10 <sup>-7</sup>	<b>10.570</b>	0.00	0.00	30.37	2.6 x 10 <sup>-7</sup>
<b>15.393</b>	0.00	0.00	26.98	1.0 x 10 <sup>-7</sup>	<b>10.570</b>	0.00	0.00	30.37	2.6 x 10 <sup>-7</sup>
<b>30.106</b>	0.00	0.00	30.87	6.9 x 10 <sup>-5</sup>	<b>20.761</b>	0.00	0.00	34.30	1.5 x 10 <sup>-5</sup>
<b>30.106</b>	0.00	0.00	30.87	6.9 x 10 <sup>-5</sup>	<b>20.761</b>	0.00	0.00	34.30	1.5 x 10 <sup>-5</sup>
<b>30.107</b>	0.00	0.00	30.87	5.3 x 10 <sup>-5</sup>	<b>20.762</b>	0.00	0.00	34.30	6.0 x 10 <sup>-6</sup>
<b>30.107</b>	0.00	0.00	30.87	5.3 x 10 <sup>-5</sup>	<b>20.762</b>	0.00	0.00	34.30	6.0 x 10 <sup>-6</sup>
<b>30.742</b>	0.00	0.00	30.87	8.4 x 10 <sup>-5</sup>	<b>21.095</b>	0.00	0.00	34.30	5.8 x 10 <sup>-5</sup>
<b>30.742</b>	0.00	0.00	30.87	8.4 x 10 <sup>-5</sup>	<b>21.095</b>	0.00	0.00	34.30	5.8 x 10 <sup>-5</sup>
<b>36.774</b>	0.00	0.00	0.00	5.3 x 10 <sup>-3</sup>	<b>28.188</b>	0.00	0.00	0.00	4.1 x 10 <sup>-3</sup>
<b>36.780</b>	0.00	0.00	0.00	5.3 x 10 <sup>-3</sup>	<b>28.192</b>	0.00	0.00	0.00	4.1 x 10 <sup>-3</sup>
<b>36.948</b>	0.00	0.00	0.00	2.6 x 10 <sup>-4</sup>	<b>28.519</b>	0.00	0.00	0.00	6.7 x 10 <sup>-4</sup>
<b>36.948</b>	0.00	0.00	0.00	2.6 x 10 <sup>-4</sup>	<b>28.520</b>	0.00	0.00	0.00	6.7 x 10 <sup>-4</sup>
<b>36.984</b>	0.00	0.00	0.00	1.0 x 10 <sup>-2</sup>	<b>28.586</b>	0.00	0.00	0.00	7.4 x 10 <sup>-3</sup>
<b>36.984</b>	0.00	0.00	0.00	1.0 x 10 <sup>-2</sup>	<b>28.593</b>	0.00	0.00	0.00	7.4 x 10 <sup>-3</sup>
<b>37.174</b>	0.00	0.00	0.00	6.9 x 10 <sup>-3</sup>	<b>28.900</b>	0.00	0.00	0.00	7.6 x 10 <sup>-3</sup>
<b>37.181</b>	0.00	0.00	0.00	6.9 x 10 <sup>-3</sup>	<b>28.907</b>	0.00	0.00	0.00	7.6 x 10 <sup>-3</sup>

6-Cr <sub>2</sub> Er <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>					7-Cr <sub>2</sub> Tm <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>				
E / cm <sup>-1</sup>	g <sub>x</sub>	g <sub>y</sub>	g <sub>z</sub>	Δ <sub>tun</sub>	E / cm <sup>-1</sup>	g <sub>x</sub>	g <sub>y</sub>	g <sub>z</sub>	Δ <sub>tun</sub>
<b>0.000</b>	0.00	0.00	20.80	2.4 x 10 <sup>-5</sup>	<b>0.000</b>	0.00	0.00	15.81	3.0 x 10 <sup>-6</sup>
<b>6.732</b>	0.00	0.00	24.69	2.3 x 10 <sup>-3</sup>	<b>4.104</b>	0.00	0.00	19.69	6.0 x 10 <sup>-4</sup>
<b>6.734</b>	0.00	0.00	24.69	2.3 x 10 <sup>-3</sup>	<b>4.104</b>	0.00	0.00	19.69	6.0 x 10 <sup>-4</sup>
<b>6.760</b>	0.00	0.00	24.72	5.2 x 10 <sup>-5</sup>	<b>4.127</b>	0.00	0.00	19.69	4.6 x 10 <sup>-4</sup>
<b>6.760</b>	0.00	0.00	24.72	5.2 x 10 <sup>-5</sup>	<b>4.127</b>	0.00	0.00	19.69	4.6 x 10 <sup>-4</sup>
<b>13.356</b>	0.00	0.00	26.08	1.3 x 10 <sup>-1</sup>	<b>8.220</b>	0.00	0.00	23.31	3.7 x 10 <sup>-3</sup>
<b>13.490</b>	0.00	0.00	26.08	1.3 x 10 <sup>-1</sup>	<b>8.224</b>	0.00	0.00	23.31	3.7 x 10 <sup>-3</sup>
<b>13.642</b>	0.00	0.00	0.00	6.1 x 10 <sup>-2</sup>	<b>8.609</b>	0.00	0.00	0.00	3.3 x 10 <sup>-4</sup>
<b>13.702</b>	0.00	0.00	0.00	6.1 x 10 <sup>-2</sup>	<b>8.609</b>	0.00	0.00	0.00	3.3 x 10 <sup>-4</sup>
<b>13.752</b>	0.00	0.00	0.00	6.4 x 10 <sup>-4</sup>	<b>8.610</b>	0.00	0.00	0.00	4.2 x 10 <sup>-5</sup>
<b>13.753</b>	0.00	0.00	0.00	6.4 x 10 <sup>-4</sup>	<b>11.888</b>	0.00	0.00	0.00	6.4 x 10 <sup>-2</sup>
					<b>11.952</b>	0.00	0.00	0.00	

En todos los casos, la orientación del tensor  $g$  del pseudo-doblete fundamental del sistema acoplado está prácticamente alineada a la orientación de  $g_{z,Ln}$  (Tabla 3-6, Figura 3-9). Esta alineación respecto al eje principal de magnetización del estado fundamental del Ln(III) aislado se mantiene a lo largo de los estados magnéticos excitados del sistema acoplado (Tabla 3-6). Este comportamiento es análogo al observado en el compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, lo que confirma que la anisotropía del ion Ln(III) determina la orientación del tensor  $g$  de los pseudo-dobletes del sistema acoplado, y los alinea en la dirección de  $g_{z,Ln}$ .

**Tabla 3-6.** Ángulo (en grados) entre el eje principal de magnetización del estado fundamental del Ln(III) aislado ( $g_{z,Ln}$ ) y el eje principal de magnetización de los estados de menor energía del sistema acoplado ( $g_{z,i-Cr_2Ln_2tea_2}$ ).

Estado	$g_{z,Tb}$ Y	$g_{z,Ho}$ Y	$g_{z,Er}$ Y	$g_{z,Tm}$ Y
	$g_{z,4-Cr_2Tb_2tea_2} / ^\circ$	$g_{z,5-Cr_2Ho_2tea_2} / ^\circ$	$g_{z,6-Cr_2Er_2tea_2} / ^\circ$	$g_{z,7-Cr_2Tm_2tea_2} / ^\circ$
<b>+1</b>	0.3	0.1	0.4	1.0
<b>±2</b>	0.2	0.5	0.5	0.2
<b>±3</b>	0.2	0.5	0.5	0.1
<b>±4</b>	0.1	0.2	1.4	0.9
<b>±5</b>	0.1	0.2	-	-
<b>±6</b>	0.3	0.9	-	-

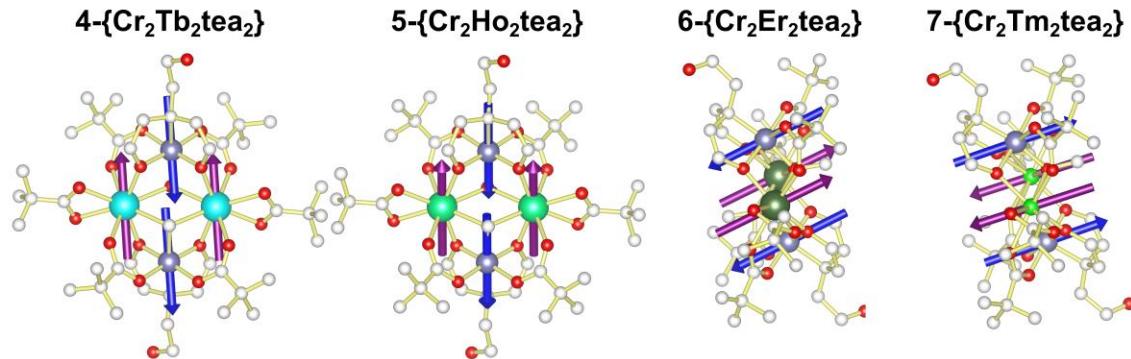


**Figura 3-9.** Eje principal de magnetización del estado fundamental del sistema acoplado (línea negra) y del estado fundamental del Ln(III) aislado (línea rosa arbitrariamente colocada sobre un átomo de O puente).

En todos los casos, la disposición de los momentos magnéticos locales dentro del pseudo-doblete fundamental son altamente colineales, lo cual se evidencia en los ángulos entre los momentos magnéticos locales en los iones Cr(III) y Ln(III) (Tabla 3-7, Figura 3-10). Esta colinealidad se pierde levemente al ir hacia estados excitados de mayor energía (Tabla 3-7).

**Tabla 3-7.** Ángulo (en grados) entre los momentos magnéticos locales de los iones Cr(III) y los iones Ln(III) de los compuestos estudiados.

Estado	$M_{Tb}$ y $M_{Cr}$ / °	$M_{Ho}$ y $M_{Cr}$ / °	$M_{Er}$ y $M_{Cr}$ / °	$M_{Yb}$ y $M_{Cr}$ / °
±1	179.4	179.9	179.3	178.7
±2	179.3	178.2	178.4	179.6
±3	179.3	178.1	178.6	179.6
±4	179.2	177.8	170.1	174.9
±5	179.2	177.8	-	-
±6	177.9	172.4	-	-

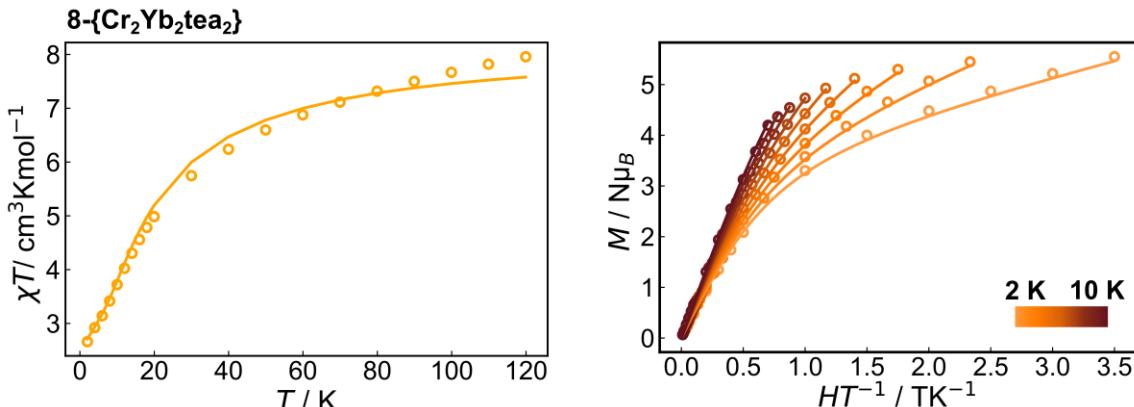


**Figura 3-10.** Orientación de los momentos magnéticos locales, que componen el pseudo-doblete fundamental, sobre los iones Cr(III) (vectores azules) y Ln(III) (vectores violetas) de los compuestos indicados.

Para el compuesto **8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** los datos de magnetismo DC no pudieron ajustarse en simultáneo utilizando el modelo de Lines. Si bien pudo ajustarse el perfil de susceptibilidad magnética, los parámetros obtenidos a partir de dicho ajuste no lograron reproducir los datos de magnetización del compuesto. Alternativamente, se utilizó un modelo de pseudo-espín, teniendo en cuenta que para el ion Yb(III) aislado la población de dobletes excitados es despreciable (5%) en comparación al doblete fundamental hasta aproximadamente 120 K (Tabla 4-AII). De esta forma, se ajustaron en simultáneo los datos de susceptibilidad y magnetización DC (Figura 3-11) a partir del siguiente Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \mu_B H \sum_{i=1-1'} (g_{Cr} \hat{S}_{Cri} + g_{x,Yb}^{eff} \hat{S}_{x,Ybi}^{eff} + g_{y,Yb}^{eff} \hat{S}_{y,Ybi}^{eff} + g_{z,Yb}^{eff} \hat{S}_{z,Ybi}^{eff}) - 2J_{YbCr} \sum_{i < j=1-1'} (\hat{S}_{Cri} \hat{S}_{Ybj}^{eff}) \quad (3.1)$$

Los parámetros obtenidos a partir del ajuste son  $g_{Cr} = 2.00(1)$ ,  $g_{x,Yb} = 0.5(1)$ ,  $g_{y,Yb} = 2.2(1)$ ,  $g_{z,Yb} = 8.15(3)$  y  $J_{CrYb} = -4.0(1) \text{ cm}^{-1}$ . La inclusión de términos de intercambio Yb(III)-Yb(III) o Cr(III)-Cr(III) no mejoró la calidad del ajuste.



**Figura 3-11.** Gráfico de  $\chi T$  vs  $T$  (izquierda) y de  $M$  vs  $H/T$  (derecha) del compuesto **8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**. Los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas corresponden a las simulaciones de los datos según el modelo de espín efectivo 1/2 (ver texto).

La aproximación de  $\tilde{s} = 1/2$  se aplicó también para ajustar en simultáneo los datos de susceptibilidad y magnetización de los compuestos **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (Figura 2-AII). De acuerdo con la distribución de Boltzmann, los dobletes o pseudo-dobletes fundamentales se encuentran predominantemente poblados hasta aproximadamente 30 K (**2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**), 60 K (**4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**), 50 K (**5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**), 20 K (**6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y 140 K (**7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**). En estos casos se fijaron las componentes transversales y axiales del tensor  $g_{eff}$  de acuerdo con las halladas según el cálculo *ab-initio*. Debido a la naturaleza axial de los dobletes o pseudo-dobletes fundamentales, se contempló solamente la componente principal ( $J_z$ ) de la interacción de intercambio Cr(III)-Ln(III), según se indica en el hamiltoniano:

$$\hat{H} = \mu_B H \sum_{i=1-1'} (g_{Cr} \hat{S}_{Cri} + g_{x,Ln}^{eff} \hat{S}_{x,Lni}^{eff} + g_{y,Ln}^{eff} \hat{S}_{y,Lni}^{eff} + g_{z,Ln}^{eff} \hat{S}_{z,Lni}^{eff}) - 2J_{z,CrLn}^{eff} \sum_{i < j=1-1'} (\hat{S}_{Cri} \hat{S}_{z,Lnj}^{eff}) \quad (3.2)$$

En estos casos, al igual que en el compuesto **8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, la inclusión de términos de acoplamiento de intercambio Cr(III)-Cr(III) y Ln(III)-Ln(III) no mejoró la calidad de los ajustes. Los parámetros hallados según la aproximación  $\tilde{s} = 1/2$  (Tabla 3-8) indican que el acoplamiento de intercambio Cr(III)-Ln(III) es de naturaleza anti-ferromagnética,

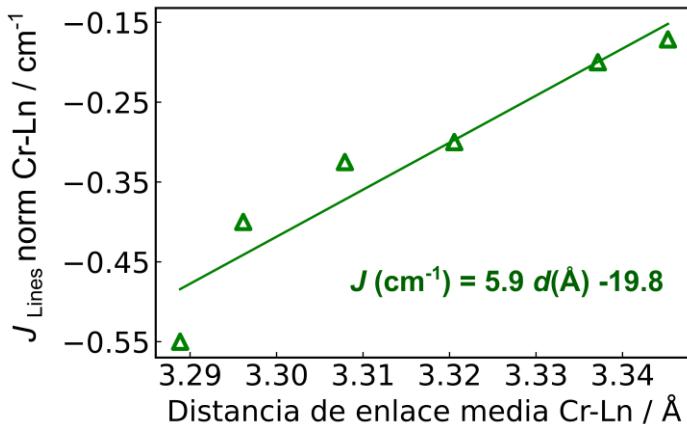
respaldando los resultados obtenidos mediante el modelo de Lines.

Además de los modelos descriptos previamente, los valores de  $J_{CrLn}$ ,  $J_{LnLn}$  y  $J_{CrCr}$  fueron calculados mediante BS-DFT (Tabla 3-8). En el caso de  $J_{CrLn}$  se observa una buena concordancia con los valores obtenidos experimentalmente, mientras que la situación resulta más errática en el caso de  $J_{LnLn}$ .

**Tabla 3-8.** Valores del acoplamiento de intercambio M(III)-M(III) (en cm<sup>-1</sup>) hallados experimentalmente (modelo de espín efectivo 1/2 y modelo de Lines) o mediante BS-DFT para los compuestos estudiados.

	$J_{CrLn}$			$J_{LnLn}$		$J_{CrCr}$	
	<i>Lines</i>	<i>BS-DFT</i>	<i>Ln(III) s = 1/2</i>	<i>Lines</i>	<i>BS-DFT</i>	<i>BS-DFT</i>	
<b>4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	-1.3(1)	-1.6 -2.0	-3.0(1)	-0.2(1)	0.0	0.1	
<b>5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	-1.4(1)	-1.1 -1.3	-1.5(1)	-0.2(1)	0.4	0.2	
<b>6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	-1.2(1)	-0.6 -0.5	-0.9(1)	-0.8(1)	-0.5	-1.1	
<b>7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	-1.1(1)	-1.5 -0.9	-0.7(1)	-0.6(1)	0.7	-1.2	
<b>8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	-	-5.1 -3.5	-4.0(1)	-	0.1	0.1	

Los valores de  $J_{Lines}$  hallados para el acoplamiento de intercambio Cr(III)-Ln(III) fueron normalizados según el número de orbitales magnéticos disponibles en cada ion Ln(III), considerando que  $J$  se compone de las interacciones individuales de a pares entre orbitales magnéticos.<sup>117</sup> Por lo tanto, se calculó  $J_{Lines\,norm} = J_{Lines}/m$ , donde  $m$  es el número de orbitales magnéticos. Dado que la familia {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>} es isoestructural, se buscó una posible conexión entre los parámetros estructurales de la familia y  $J_{Lines\,norm}$ , encontrándose una buena correlación entre esta magnitud y las distancias promedio Cr(III)-Ln(III) (Figura 3-12).

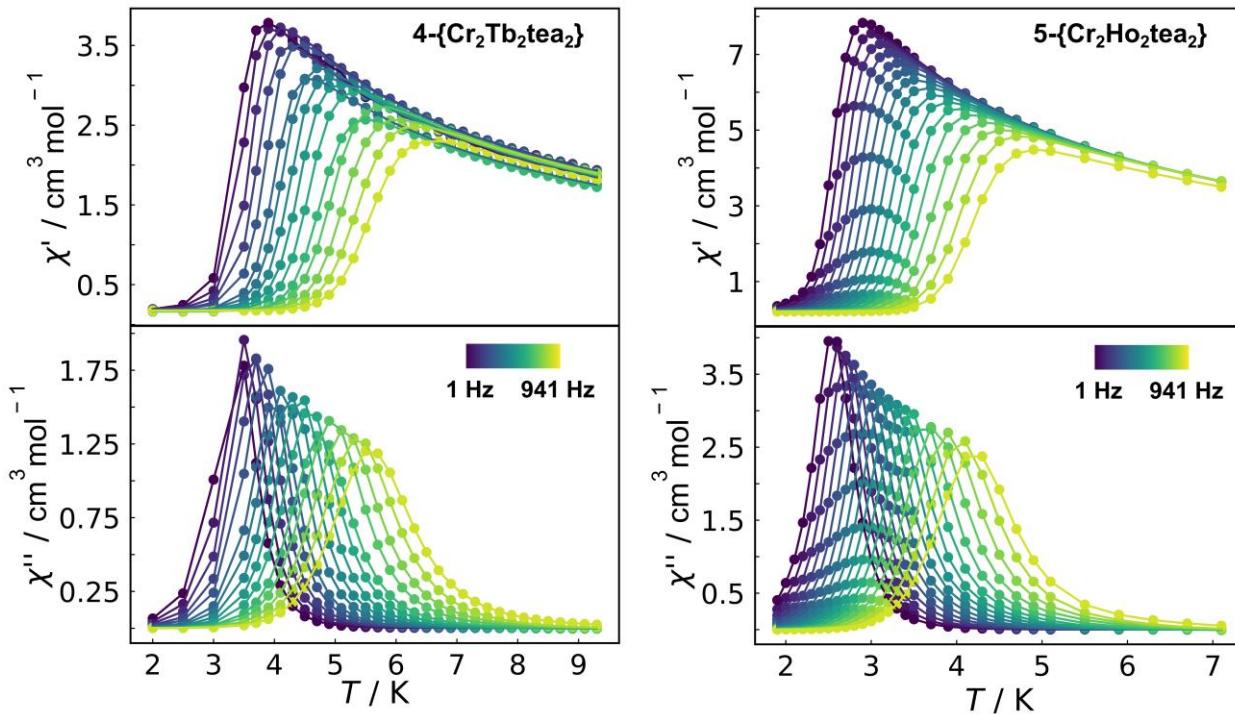


**Figura 3-12.** Correlación entre los valores experimentales de  $J_{CrLn}$  obtenidos a partir del modelo de Lines y las distancias de enlace Cr(III)-Ln(III) dentro de la familia Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub> (sin el compuesto con Yb).  $J_{Lines\ norm} = J_{Lines}/m$  con  $m$  = número de orbitales magnéticos disponibles para los iones Ln(III).

### 3.2.4. Dinámica de la magnetización mediante magnetometrías AC y DC

En la sección anterior se observó que la diferencia de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado es mayor en los compuestos que contienen iones lantánidos con una distribución de carga tipo oblato, en comparación con aquellos que tienen distribución de carga tipo prolato. Además, los valores de  $\Delta_{tun}$  de los pseudo-dobletes son menores en los iones de tipo oblato en comparación con los del tipo prolato. Es interesante conocer si estas diferencias se reflejan en el proceso de relajación de la magnetización. Para ello, se realizaron medidas de susceptibilidad AC sobre todos los compuestos a campo estático y temperatura variable. Las medidas a campo estático variable se hicieron a 2 K, barriendo campos entre 0-3000 Oe, lo cual permitió encontrar el campo óptimo de 0 Oe (**4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**), 1400 Oe (**6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y 600 Oe (**7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) en el que se efectuaron las medidas a temperatura variable. El compuesto **8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** no mostró comportamiento SMM (señal fuera de fase nula).

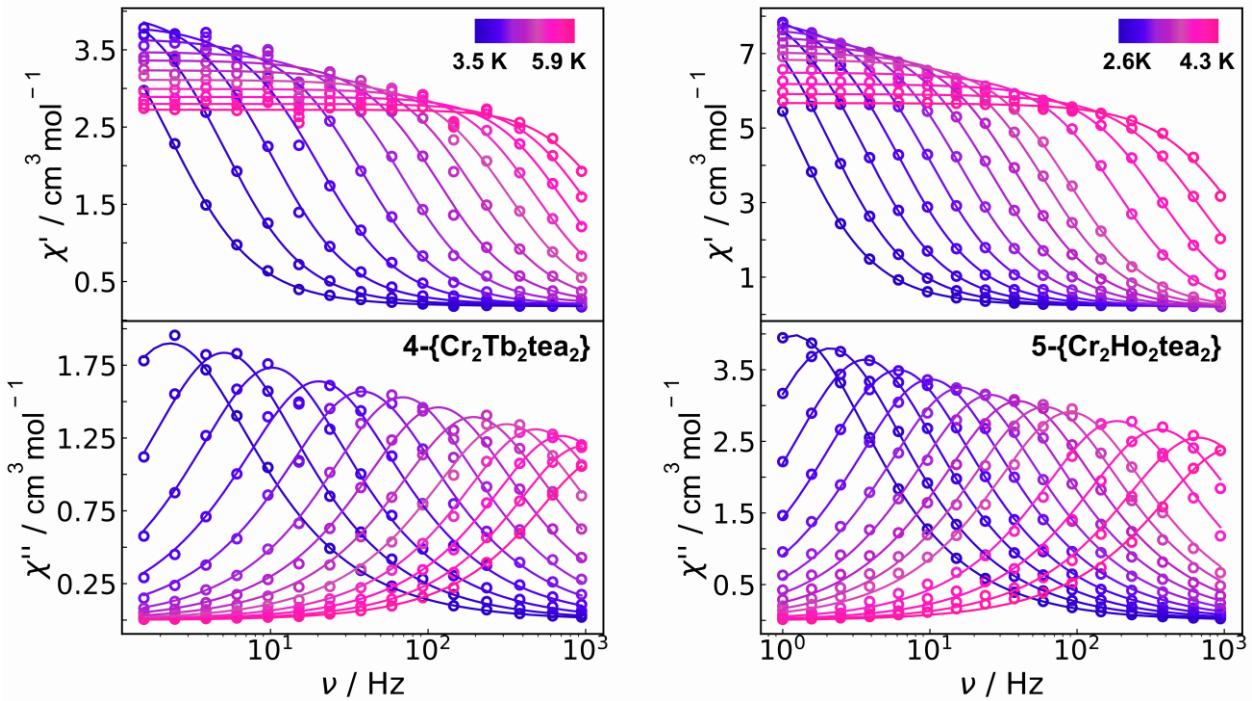
Los gráficos de susceptibilidad magnética en fase ( $\chi'$ ) y fuera de fase ( $\chi''$ ) en función de la temperatura a campo estático nulo muestran comportamiento SMM en **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (Figura 3-13).



**Figura 3-13.** Susceptibilidad magnética AC en fase (arriba) y fuera de fase (abajo) en función de la temperatura para **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (izquierda) y **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (derecha) medidas a campo nulo y frecuencias entre 1-941 Hz. Los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas son una guía visual.

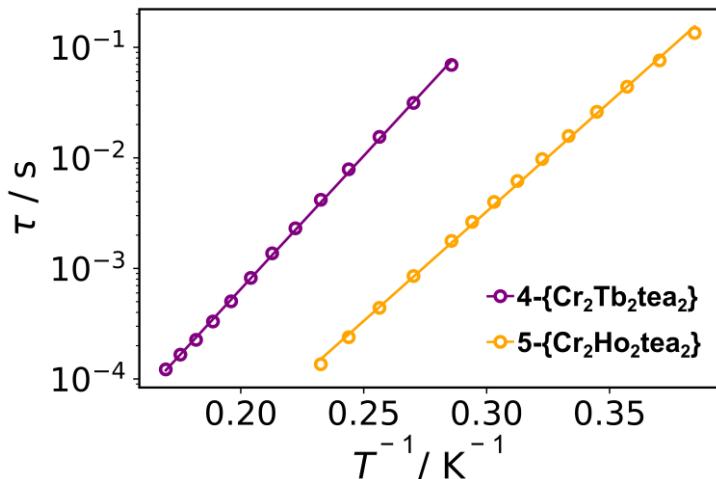
En ambos casos, la caída a cero de la señal fuera de fase en la región de baja temperatura de los perfiles de  $\chi''$  vs  $T$  indican una supresión efectiva del mecanismo de tuneleo de la magnetización en la escala temporal del experimento AC. En estos gráficos se observa un único máximo, evidenciando un único proceso de relajación, que se encuentra en el rango 3.5-5.9 K (**4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y 2.6-4.6 K (**5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**), al variar la frecuencia entre 1-941 Hz.

Los gráficos de  $\chi''$  en función de la frecuencia,  $\nu$ , muestran que el máximo,  $\chi_{max}''$ , se desplaza hacia frecuencias mayores al aumentar la temperatura, indicando un proceso térmicamente activado. Los datos de  $\chi'$  y  $\chi''$  vs  $\nu$  a temperatura variable (medidos a campo estático nulo) se ajustaron según el modelo generalizado de Debye con una distribución estrecha de tiempos de relajación ( $0 < \alpha < 0.09$ ) (**4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y ( $0.09 < \alpha < 0.1$ ) (**5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) (Figura 3-14, Figura 4-AII y Tabla 6-AII), obteniéndose un valor de  $\tau$  para cada temperatura.



**Figura 3-14.** Susceptibilidad AC en fase (arriba) y fuera de fase (abajo) de **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (izquierda) y **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (derecha) en función de la frecuencia (a campo nulo y temperatura variable). Los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas corresponden al modelado de los datos según el modelo generalizado de Debye (ver texto).

El gráfico de  $\ln(\tau)$  en función de  $T^{-1}$ , al igual de lo que ocurre en el compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, muestra una relación lineal en todo el rango de temperaturas empleadas en el ajuste, característica del mecanismo de relajación de Orbach. Cabe mencionar que por debajo de 3.5 K (**4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y 2.6 K (**5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) los datos AC en función de la frecuencia se vuelven demasiado ruidosos y no pudieron ser ajustados. Los parámetros obtenidos a partir del ajuste son  $U_{eff} = 39 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tau_0 = 1.0 \times 10^{-8} \text{ s}$  (**4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y  $U_{eff} = 32 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tau_0 = 4.0 \times 10^{-9} \text{ s}$  (**5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) (Figura 3-15). Las incertezas asociadas a los parámetros ajustados se encuentran en la Tabla 3-9

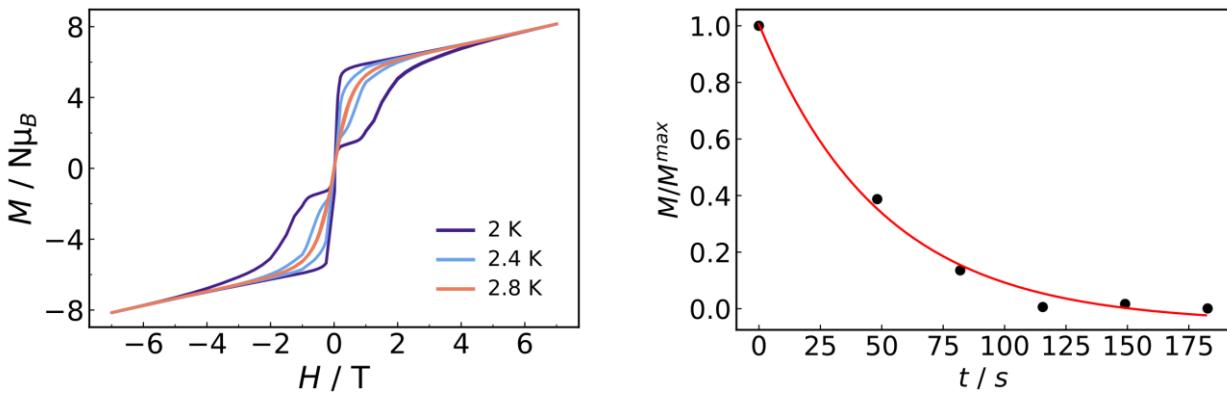


**Figura 3-15.** Dependencia de los tiempos de relajación (en escala logarítmica) de **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** en función de  $T^{-1}$ . Los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas corresponden al modelado de los datos según el mecanismo de Orbach.

En los compuestos **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, los valores de  $\chi'$  y  $\chi''$  vs  $\nu$  a campo estático variable (medidos a 2 K) se tornan independientes del campo por encima de aproximadamente 100 Hz (Figura 5-AII). Entre 1-100 Hz se observa una dependencia con el campo aplicado entre 0-1000 Oe (**4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y 0-3000 Oe (**5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**). Sin embargo, debido al ruido en los datos, no fue posible extraer información sobre el mecanismo involucrado. En el compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** se observó que el mecanismo de QTM es operativo a bajas temperaturas, aunque no pudo ser sondeado por la técnica AC debido a que  $\tau_{QTM}$  se encuentra por encima del límite superior de la técnica. Debido a la similitud en el comportamiento de **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, puede pensarse que el mecanismo presente en los datos ruidosos de  $\chi'$  y  $\chi''$  vs  $\nu$  a campo o temperatura variable en **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** es el mecanismo de QTM.

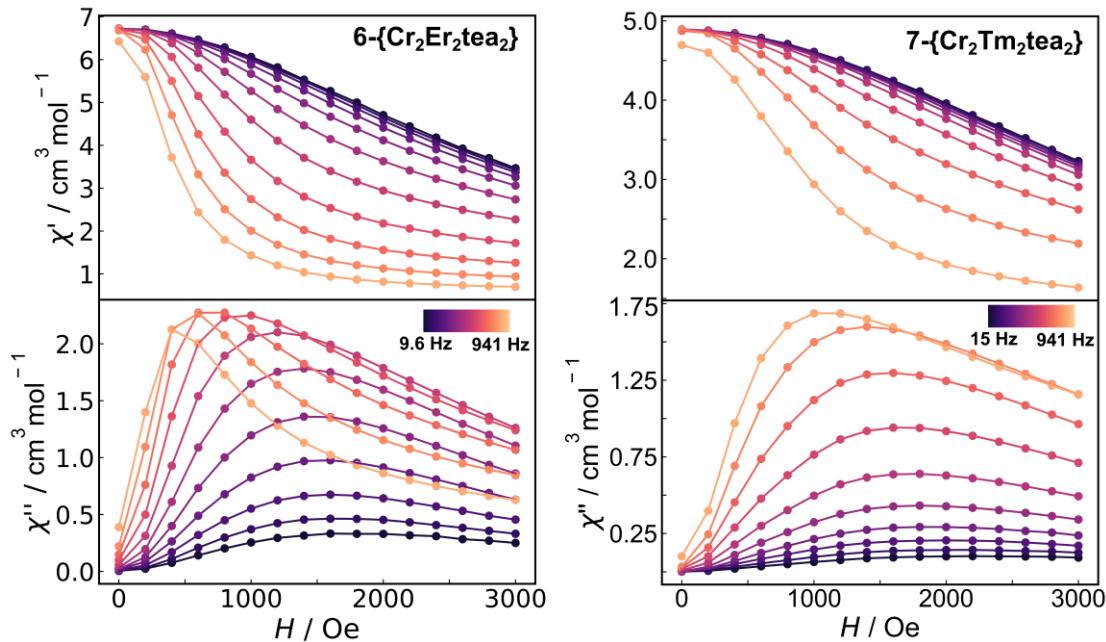
Además de las medidas AC, las propiedades de SMM de **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** se investigaron midiendo su ciclo de histéresis a distintas temperaturas con una velocidad de barrido de campo de 0.007 Ts<sup>-1</sup> (Figura 3-16). Se observó apertura del ciclo de histéresis entre 2 - 2.4 K, siendo máxima a 2 K. A diferencia del compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, los ciclos de histéresis de **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** colapsan a campo nulo, lo cual indica la presencia de QTM con tiempos característicos más cortos. Con la finalidad de conocer estos tiempos característicos de relajación del QTM se realizaron medidas dinámicas DC, donde se magnetizó la muestra a 2 K (temperatura a la cual el tuneldeo es predominante)

bajo un campo aplicado de 1000 Oe y posteriormente se la dejó relajar al equilibrio. El perfil de magnetización en función del tiempo se ajustó con un decaimiento exponencial, a partir del cual se obtuvo  $\tau_{QTM} = 50$  s (Figura 3-16).

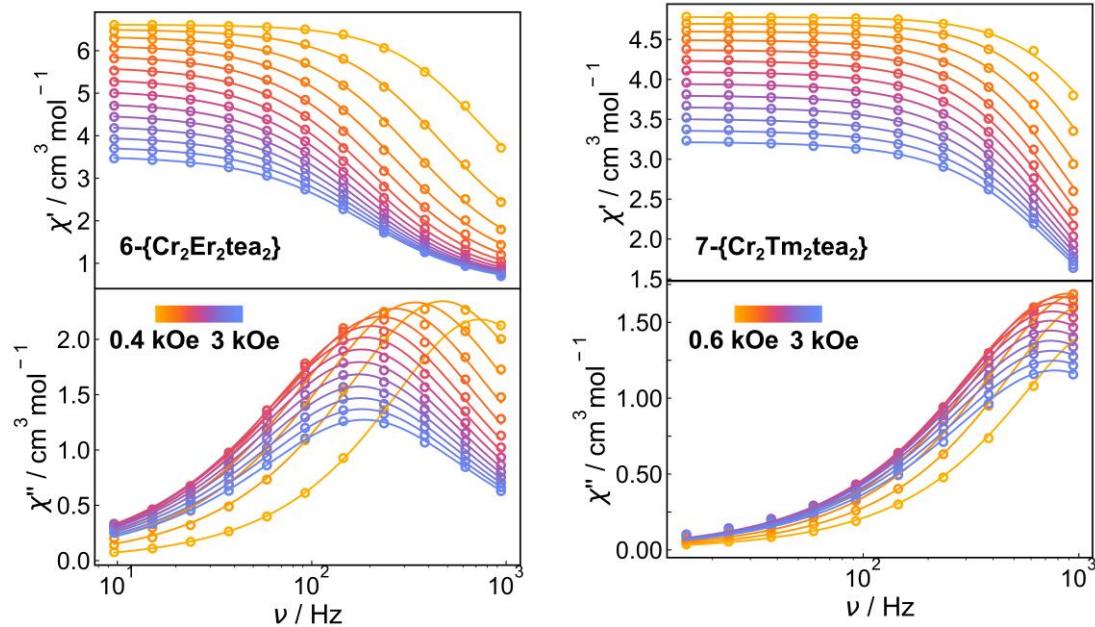


**Figura 3-16.** Izquierda: Ciclos de histéresis del compuesto **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**. Derecha: Relajación de la magnetización de ese compuesto en función del tiempo.

El comportamiento AC dependiente del campo de **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** es diferente al descripto para los compuestos anteriores. En estos casos se observa una clara dependencia de  $\chi'$  y  $\chi''$  con el campo aplicado (Figura 3-17), con un único máximo en  $\chi''$  vs  $H$ , indicativo de un único proceso de relajación. En ambos compuestos puede verse que la susceptibilidad magnética fuera de fase es muy débil a 0 Oe, mientras que es máxima a aproximadamente 600 Oe (**6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y 1400 Oe (**7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**). Esto concuerda con la ausencia de componente fuera de fase en los gráficos de  $\chi''$  vs  $T$ , y con la superposición de los gráficos de  $\chi'$  vs  $T$ , al barrer las frecuencias bajo campo nulo aplicado (Figura 6-AII). Cuando se aplican los campos estáticos óptimos para cada compuesto, se observan datos AC dependientes de la temperatura en los rangos 1.9 - 2.4 K (**6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y 1.9 - 2.2 K (**7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) (Figura 7-AII). Los conjuntos de datos  $\chi'$ ,  $\chi''$  vs  $\nu$  medidos a campo estático variable (a 2 K) y a temperatura variable (a 600 y 1400 Oe) se ajustaron mediante el modelo generalizado de Debye para un único proceso (Figura 3-18, Figura 8-AII y Tabla 6-AII), obteniéndose la dependencia de  $\tau$  con  $H$  y  $T$  respectivamente.



**Figura 3-17.** Susceptibilidad magnética AC en fase (arriba) y fuera de fase (abajo) de los compuestos **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (izquierda) y **7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (derecha) en función del campo magnético estático aplicado (a 2 K). Los círculos corresponden a datos experimentales y las líneas son una guía visual.

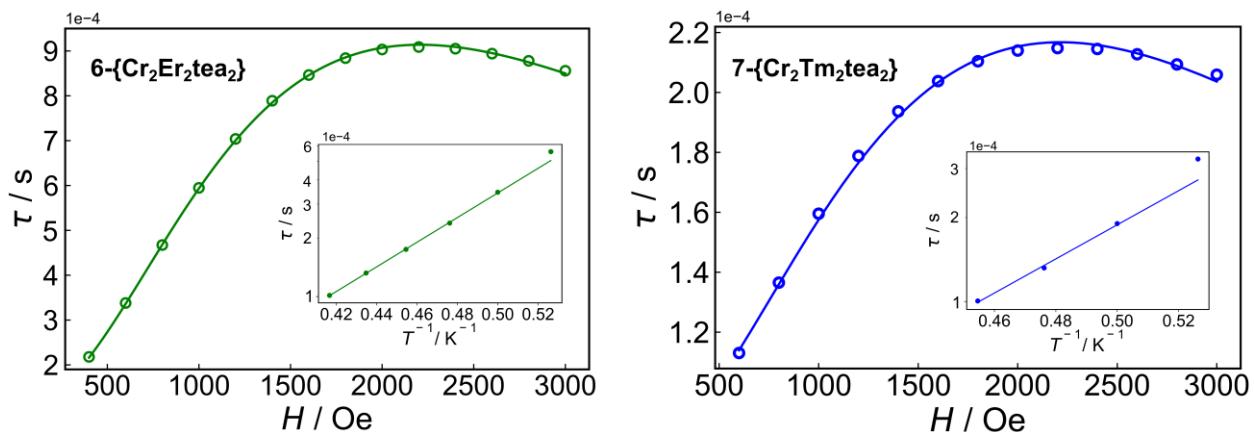


**Figura 3-18.** Susceptibilidad magnética AC en fase (arriba) y fuera de fase (abajo) en función de la frecuencia para los compuestos **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (izquierda) y **7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (derecha) a 2 K. Los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas corresponden al modelado de los datos bajo el modelo generalizado de Debye.

Los datos de  $\tau$  vs  $T$  se ajustaron únicamente con un mecanismo de Orbach, debido a la relación lineal entre  $\ln(\tau)$  y  $T^{-1}$  (Figura 3-19) (a excepción del dato de mayor temperatura, que no fue tenido en cuenta para el ajuste). Los parámetros obtenidos a partir del ajuste son  $U_{eff} = 11 \text{ cm}^{-1}$  y  $\tau_0 = 2.0 \times 10^{-7} \text{ s}$  (**6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y  $U_{eff} = 10 \text{ cm}^{-1}$  y  $\tau_0 = 1.3 \times 10^{-7} \text{ s}$  (**7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) (las incertezas asociadas a los parámetros se encuentran en la Tabla 3-9). Por otra parte, los datos de  $\tau$  vs  $H$  fueron ajustados mediante una combinación de mecanismos de relajación QTM y Directo para un sistema de no-Kramers (ecuación (3.3), Figura 3-19):

$$\frac{1}{\tau} = A_1 H^2 T + \frac{B_1}{1 + B_2 H^2} + cte \quad (3.3)$$

El término “cte” de la ecuación anterior refleja el efecto del mecanismo de relajación Orbach, el cual es independiente del campo magnético aplicado y actúa como una constante. Los parámetros que resultan del ajuste se muestran en la Tabla 3-9.



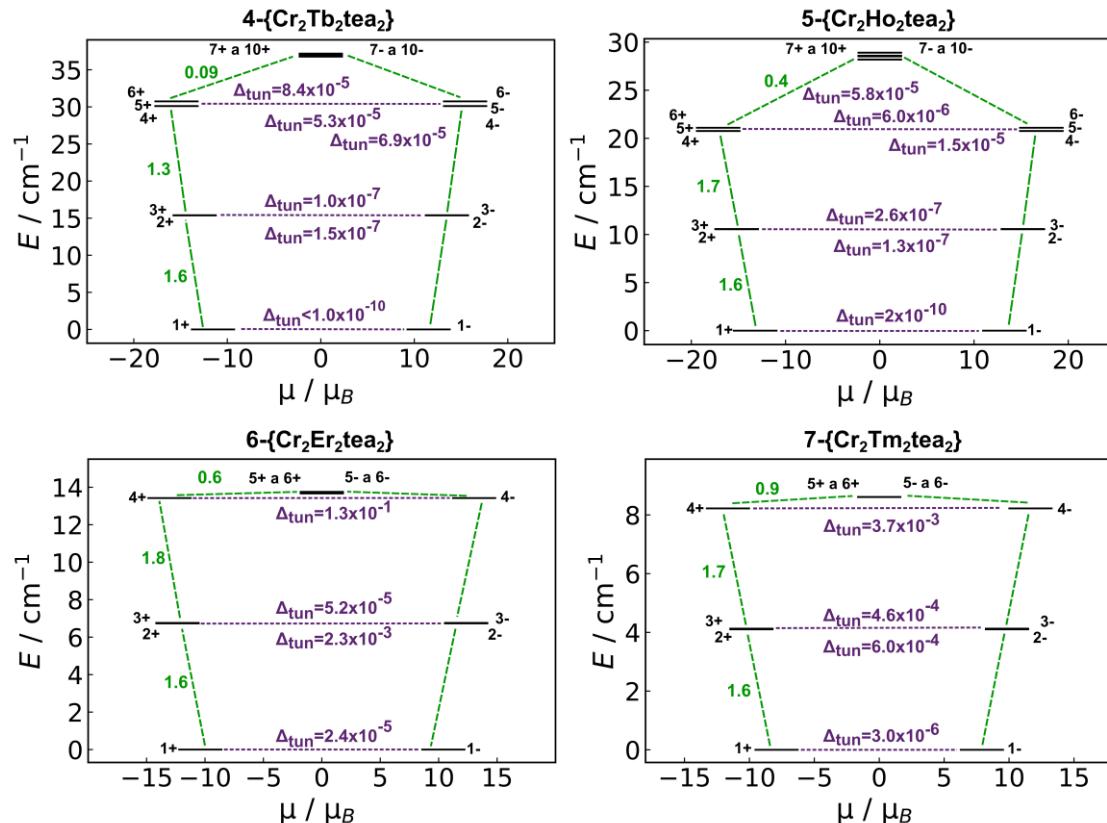
**Figura 3-19.** Dependencia de los tiempos de relajación de **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (izquierda) y **7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (derecha) en función del campo aplicado. Gráficos internos: Dependencia de los tiempos de relajación (en escala logarítmica) de estos compuestos en función de  $T^{-1}$ . Los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas corresponden al modelado de los datos según el mecanismo de Orbach, Raman y Directo (ver texto).

**Tabla 3-9.** Parámetros obtenidos para los mecanismos de relajación de la magnetización de **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**.

Conjunto de datos	Mecanismo	Parámetros
<b>4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	$\tau$ vs $T$	Orbach $U_{eff}$ (cm <sup>-1</sup> ) = 39(1) $\log[\tau_0(s)]$ = -8.0(1)
<b>5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	$\tau$ vs $T$	Orbach $U_{eff}$ (cm <sup>-1</sup> ) = 32(1) $\log[\tau_0(s)]$ = -8.4(1)
<b>6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	$\tau$ vs $T$	Orbach $U_{eff}$ (cm <sup>-1</sup> ) = 11(1) $\log[\tau_0(s)]$ = -6.7(1)
<b>6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	$\tau$ vs $H$	QTM Directo $\log[B_1(s^{-1})]$ = 4.0(1) $\log[B_2(Oe^{-2})]$ = -5.1(1) $\log[A_1(s^{-1}Oe^{-2}K^{-1})]$ = -4.7(1) $\log[cte (s^{-1})]$ = 2.8(1)
<b>7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	$\tau$ vs $T$	Orbach $U_{eff}$ (cm <sup>-1</sup> ) = 10(1) $\log[\tau_0(s)]$ = -6.9(1)
<b>7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	$\tau$ vs $H$	QTM Directo $\log[B_1(s^{-1})]$ = 4.0(1) $\log[B_2(Oe^{-2})]$ = -5.6(1) $\log[A_1(s^{-1}Oe^{-2}K^{-1})]$ = -4.1(1) $\log[cte (s^{-1})]$ = 3.5(1)

En la Figura 3-20 se muestran las transiciones entre estados más probables y los valores de  $\Delta_{tun}$  entre pseudo-dobletes que surgen de los cálculos *ab-initio*. En los compuestos **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** se encontraron valores de  $\Delta_{tun}$  muy pequeños ( $\sim 1 \times 10^{-10}$ ), lo cual fortalece la hipótesis de la supresión del QTM dentro de la escala de la técnica AC, de forma análoga a **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**. Para estos compuestos, se encuentran valores máximos de  $\Delta_{tun}$  entre los dobles de los estados  $\pm(4-6)$  a energías de 30 cm<sup>-1</sup> (**4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y 20 cm<sup>-1</sup> (**5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**), lo cual podría indicar una vía posible de relajación mediante un mecanismo TA-QTM. Sin embargo, otra vía de relajación podría ocurrir a través de los estados no magnéticos  $\pm(7-10)$  a 37 cm<sup>-1</sup> (**4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y 28 cm<sup>-1</sup> (**5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**). Esta última presenta mayor concordancia con los valores de  $U_{eff}$  que provienen del análisis AC. Los compuestos isoestructurales {Co<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>} y {Co<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>} no exhibieron señal AC fuera de fase a campo nulo, lo cual fue compatible con los valores más grandes de  $\Delta_{tun}$  de los pseudo-dobletes de menor energía.<sup>85</sup> En contraparte, los compuestos **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** poseen valores muy bajos de  $\Delta_{tun}$ , en especial en los tres estados de menor energía. La diferencia entre

estos compuestos y sus análogos de  $\text{Co(III)}$  puede atribuirse a la interacción de intercambio  $\text{Cr(III)}-\text{Ln(III)}$  que da lugar a pseudo-dobletes de baja energía de tipo Ising, con momentos magnéticos locales fuertemente colineales (sección 3.2.3), y valores de  $\Delta_{\text{tun}}$  muy pequeños que permiten la relajación a través del primer estado no magnético.

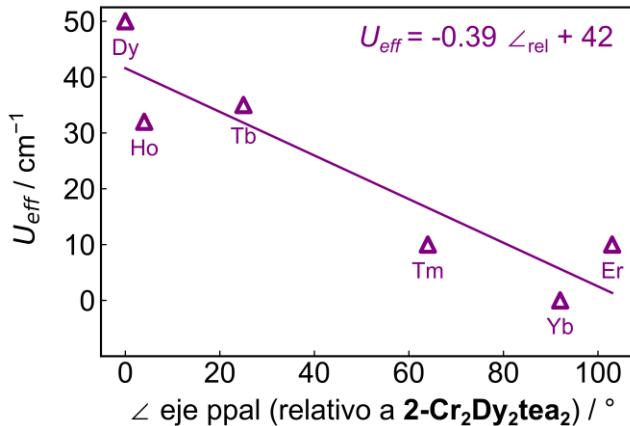


**Figura 3-20.** Diagrama de energías en función del momento magnético para los dobletes de menor energía de los compuestos estudiados. Las líneas punteadas violetas corresponden a transiciones de tuneleo entre dobletes y las líneas punteadas verdes corresponden a transiciones espín-phonón.

Por otro lado, los compuestos **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** presentan una posible vía de relajación a través de los estados diamagnéticos  $\pm(5-6)$  a  $14 \text{ cm}^{-1}$  (**6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y  $9 \text{ cm}^{-1}$  (**7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**), o a través de los estados magnéticos  $\pm 4$  que se encuentran a energías muy similares a las de  $\pm(5-6)$ . Estos valores muestran coincidencia con los valores de  $U_{\text{eff}}$  hallados experimentalmente. El compuesto  $\{\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Er}^{\text{III}}_2\text{tea}_2\}$  presenta comportamiento de SMM bajo un campo estático aplicado de 1500 Oe. En este caso se observaron dos tiempos de relajación característicos, los cuales

fueron modelados mediante los mecanismos de relajación de Raman y QTM. Cuando se comparan los tiempos de relajación obtenidos para el QTM a 1500 Oe (y 2 K) se encuentra  $\tau_{QTM} = 2.1 \times 10^{-3}$  s para **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y  $\tau_{QTM} = 9.0 \times 10^{-4}$  s para **{Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Er<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>}**. Además, la interacción de intercambio Er(III)-Cr(III) reduce los valores de  $\Delta_{tun}$  en, al menos, dos órdenes de magnitud respecto del compuesto que contiene Co(III). Estos resultados están de acuerdo con la supresión del QTM al reemplazar Co(III) por Cr(III).

A partir del análisis realizado en la familia {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>}, se puede establecer que el compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** muestra las mejores propiedades como SMM en comparación con el resto. En esta familia se observó la predominancia del mecanismo Orbach en la relajación de la magnetización, y se hallaron los valores de  $U_{eff}$ , encontrándose magnitudes mayores de este parámetro en los compuestos que contienen iones lantánidos con distribución de carga tipo oblatos. Además, se calcularon las orientaciones de los ejes principales de magnetización de los sistemas acoplados, observándose que coinciden prácticamente con los ejes principales del ion aislado. Cuando se compararon los ángulos entre  $g_{Dy,z}$  y  $g_{Ln,z}$  se observó un desvío mayor respecto de  $g_{Dy,z}$  para los iones Ln(III) que poseen un estado fundamental con distribución de carga tipo prolato. Al analizar los valores de  $U_{eff}$  hallados en función del ángulo entre  $g_{Dy,z}$  y  $g_{Ln,z}$ , se encuentra una correlación entre ambos (Figura 3-21), lo que sugiere que las desviaciones respecto de  $g_{Dy,z}$  disminuyen el desempeño como SMM. Esta desviación es mayor para los iones Ln(III) prolatos que para los oblatos.



**Figura 3-21.** Correlación entre el ángulo del eje principal relativo al del ion Dy(III) y  $U_{eff}$ . Dado que **8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** no presenta comportamiento SMM se consideró  $U_{eff} = 0$  cm<sup>-1</sup>.

### 3.3. Conclusiones parciales

En el Capítulo 2 se presentaron los compuestos mariposa {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>} (Ln=Gd, Dy o Y). A lo largo de este capítulo se amplió esta familia incluyendo los compuestos iso-estructurales que contienen Ln = Tb, Ho, Er, Tm, Yb, lo cual permitió analizar el efecto del ion Ln(III) sobre las propiedades magnéticas de los sistemas acoplados.

En los compuestos que poseen Tb(III) (**4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y Ho(III) (**5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) se vio que la relajación de la magnetización (evaluada mediante medidas de susceptibilidad magnética AC) está dominada por el mecanismo de Orbach, evidenciando la supresión del QTM en comparación con los compuestos que contienen Co(III) en vez de Cr(III). El comportamiento AC de estos compuestos fue similar al observado para {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>}. Por su parte, en los compuestos que contienen Er(III) (**6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) y Tm(III) (**7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) se observó que la relajación de la magnetización está asociada a una combinación de mecanismos Orbach, QTM y Directo. La supresión del QTM, respecto de su análogo con Co(III), fue confirmada en **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**. En todos los casos, la supresión del QTM se atribuye al acoplamiento de intercambio Cr(III)-Ln(III), el cual da lugar a pseudo-dobletes axiales con momentos magnéticos locales fuertemente colineales. Se vio que la colinealidad se pierde levemente al ir hacia estados excitados de mayor energía. Además, se observó que los compuestos que contienen iones Ln(III) oblato presentan barreras de inversión de la

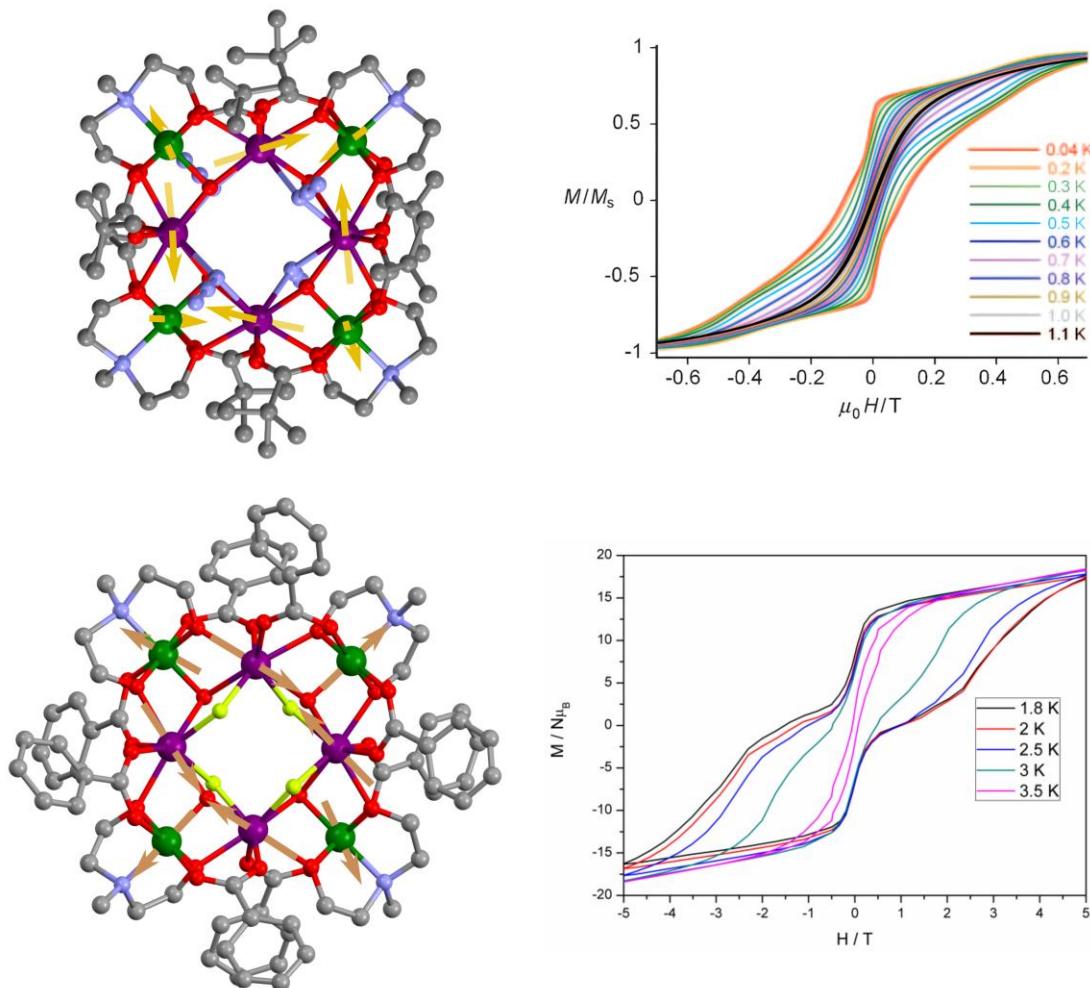
magnetización mayores y valores de  $\Delta_{tun}$  menores que los iones prolatos.

Se encontró que los compuestos que poseen Ln(III) oblatos exhiben valores de  $U_{eff}$  mayores en comparación con los prolatos, destacando el compuesto con Dy(III) como el que muestra las mejores propiedades como SMM. Al comparar los ángulos entre  $g_{Dy,z}$  y  $g_{Ln,z}$ , se vio que los iones prolatos presentan mayor desviación de  $g_{Dy,z}$ . Esto sugiere que mayores desviaciones respecto de  $g_{Dy,z}$  están asociadas a un descenso en los valores de  $U_{eff}$  y, por lo tanto, a una peor performance como SMM.

## Capítulo 4. Familia {Cr<sup>III</sup><sub>3</sub>Ln<sup>III</sup><sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>} (Ln = Gd, Dy / Y)

### 4.1. Introducción

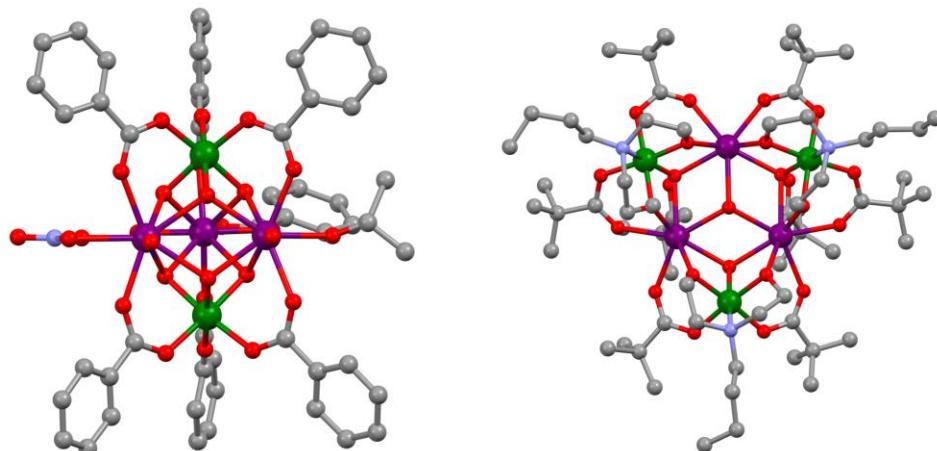
En los capítulos anteriores se estudió la relajación de la magnetización en compuestos que poseen el motivo tetranuclear {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>} con estructura tipo mariposa. En particular, en el sistema Cr(III)/Dy(III), los estados de menor energía exhiben momentos magnéticos locales altamente colineales, posibilitados por la orientación paralela de los ejes principales de magnetización de los iones Dy(III) aislados. A diferencia de este caso, se han reportado distintas estructuras que contienen iones Cr(III)/Dy(III) donde los ejes principales de magnetización de los iones aislados no son colineales.<sup>90,104,118-121</sup> Entre estas últimas se destacan los sistemas {Cr<sup>III</sup><sub>4</sub>Dy<sup>III</sup><sub>4</sub>}, los cuales se describen como un cuadrado de {Dy<sub>4</sub>} dentro de un cuadrado de {Cr<sub>4</sub>}. El primer ejemplo reportado de estos sistemas fue el [Cr<sup>III</sup><sub>4</sub>Dy<sup>III</sup><sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(mdea)<sub>4</sub>(piv)<sub>4</sub>] (Figura 4-1),<sup>118</sup> donde los elementos de simetría de la molécula hacen que los iones Dy(III) sean magnéticamente y estructuralmente equivalentes. Este compuesto fue el primer SMM que contiene Cr(III)/Ln(III) reportado en literatura, con un valor de  $U_{eff} = 10$  cm<sup>-1</sup> y apertura del ciclo de histéresis hasta 1.1 K (Figura 4-1). Los cálculos *ab-initio* muestran que los ejes principales del doblete fundamental de iones Dy(III) aislados vecinos están contenidos en planos que son ortogonales entre sí, y orientan en su dirección a los momentos magnéticos locales de los iones Dy(III) del estado fundamental del sistema acoplado. De esta forma, dado que el momento magnético del ion isotrópico Cr(III) tiende a alinearse con el eje principal de su vecino Dy(III), los momentos magnéticos locales de los iones Cr(III) se orientan (anti-ferromagnéticamente) en la dirección intermedia entre los ejes principales de los iones Dy(III) aislados (Figura 4-1). Una situación similar se observa en [Cr<sup>III</sup><sub>4</sub>Dy<sup>III</sup><sub>4</sub>F<sub>4</sub>(OMe)<sub>1.12</sub>(OH)<sub>2.88</sub>(O<sub>2</sub>CPh)<sub>8</sub>(mdea)<sub>4</sub>]<sup>122</sup>, donde el ion F<sup>-</sup> actúa como ligando puente entre iones Dy(III), alterando la orientación de los ejes magnéticos principales respecto al primer ejemplo,<sup>119</sup> resultando en un SMM con  $U_{eff} = 55$  cm<sup>-1</sup> y apertura del ciclo de histéresis hasta 3.5 K (Figura 4-1).



**Figura 4-1.** Arriba a la izquierda: Estructura molecular del compuesto  $[\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{Dy}^{\text{III}}_4(\text{OH})_4(\text{N}_3)_4(\text{mdea})_4(\text{piv})_4]$ . Arriba a la derecha: Ciclo de histéresis reportado para dicho compuesto. Abajo a la izquierda: Estructura molecular del compuesto  $[\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{Dy}^{\text{III}}_4\text{F}_4(\text{OMe})_{1.12}(\text{OH})_{2.88}(\text{O}_2\text{CPh})_8(\text{mdea})_4]$ . Abajo a la derecha: Ciclo de histéresis reportado para dicho compuesto. Código de colores de las estructuras moleculares: Dy (violeta), Cr (verde), O (rojo), N (celeste), C (gris). Los átomos de H se han omitido para mayor claridad.

Los compuestos conteniendo el motivo  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_3\}$  son otro ejemplo donde no hay colinealidad entre los ejes principales del estado fundamental de los iones Dy(III) aislados.<sup>104,123</sup> Estos sistemas constan de un triángulo  $\{\text{Dy}_3\}$  con ángulos que se aproximan a  $60^\circ$ , donde un ion Cr(III) se ubica por encima del plano del triángulo, y el otro por debajo. Dentro de esta clase de compuestos, el  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_3(\text{PhCO}_2)_7(\text{OH})_6(\text{iPrO})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]$  representa el SMM de mejor performance con  $U_{eff} = 21 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 4-2).<sup>104</sup> En este caso, la naturaleza del acoplamiento Cr(III)-

Dy(III) es ferromagnética.



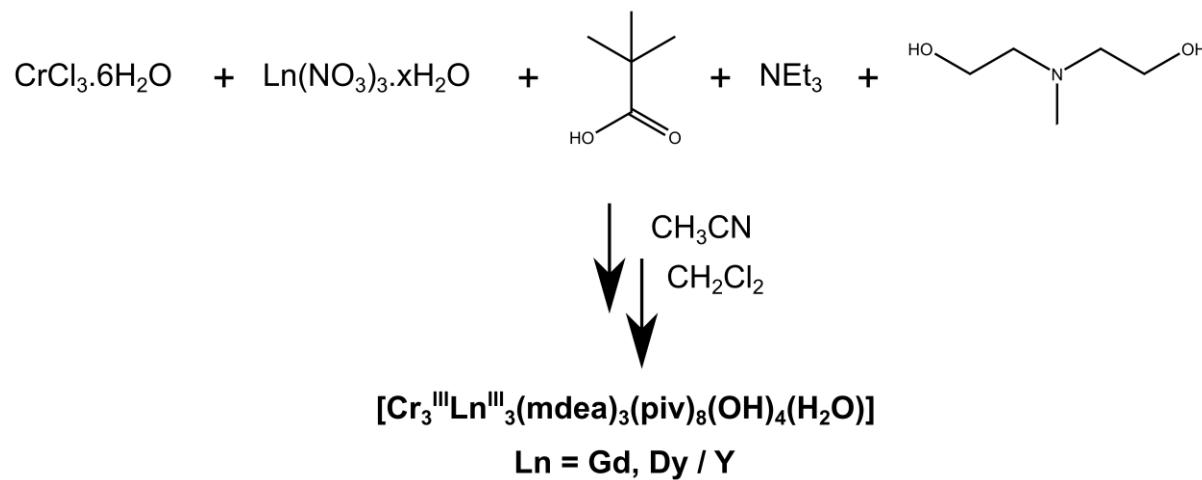
**Figura 4-2.** Izquierda: Estructura molecular del compuesto  $[\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{PhCO}_2)_7(\text{OH})_6(\text{iPrO})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3]$ . Derecha: Estructura molecular del compuesto  $[\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{Dy}^{\text{III}}_3(\text{N}_3)_{0.36}(\text{OH})_{3.64}(\text{bdea})_3(\text{piv})_8(\text{OH}_2)]$ . Código de colores de las estructuras moleculares: Dy (violeta), Cr (verde), O (rojo), N (celeste), C (gris). Los átomos de H se han omitido para mayor claridad.

En este capítulo se presenta la preparación y caracterización magnética del compuesto  $[\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{Dy}^{\text{III}}_3(\text{mdea})_3(\text{piv})_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})]$ . Al igual que en los ejemplos mencionados arriba, en este compuesto los ejes magnéticos principales del estado fundamental de los iones Dy(III) aislados no son colineales, por lo que se analiza este efecto en la dinámica de relajación de la magnetización. Complementariamente, se estudian los compuestos isoestructurales magnéticamente isotrópicos que reemplazan los iones Dy(III) por los iones Gd(III) e Y(III). Cabe mencionar que el motivo metálico  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{Ln}^{\text{III}}_3\}$  se ha reportado en los compuestos  $[\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{Dy}^{\text{III}}_3(\text{N}_3)_{0.36}(\text{OH})_{3.64}(\text{bdea})_3(\text{piv})_8(\text{OH}_2)]$  (Figura 4-2) y  $[\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{Ho}^{\text{III}}_3(\text{OH})_4(\text{bdea})_3(\text{piv})_6(\text{OH}_2)_3]^{2+,124}$  sin observarse comportamiento SMM en ninguno de los dos casos.

## 4.2. Resultados y discusión

### 4.2.1. Estrategia sintética

Al combinar CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O y N-metildietanolamina en acetonitrilo, seguido del agregado de Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O, ácido piválico, trietilamina y diclorometano, se obtuvo una solución violeta que se dejó evaporar lentamente (Figura 4-3). Luego de unos días, se observó formación de cristales de forma prismática y color rosa, cuya calidad permitió su medición por difracción de rayos X de monocristal sin necesidad de recristalización. Los cristales obtenidos corresponden a [Cr<sup>III</sup><sub>3</sub>Ln<sup>III</sup><sub>3</sub>(mdea)<sub>3</sub>(piv)<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)] (Ln = Gd, Dy) (Figura 4-4). Cuando se utilizó Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O en vez de Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O, se obtuvo el compuesto isoestructural que contiene Y(III). El procedimiento sintético detallado puede encontrarse en la sección 7.2.2. La nomenclatura utilizada en esta Tesis para los compuestos obtenidos es **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**, **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** y **3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** respectivamente.



**Figura 4-3.** Esquema sintético de los compuestos **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**, **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** y **3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**.

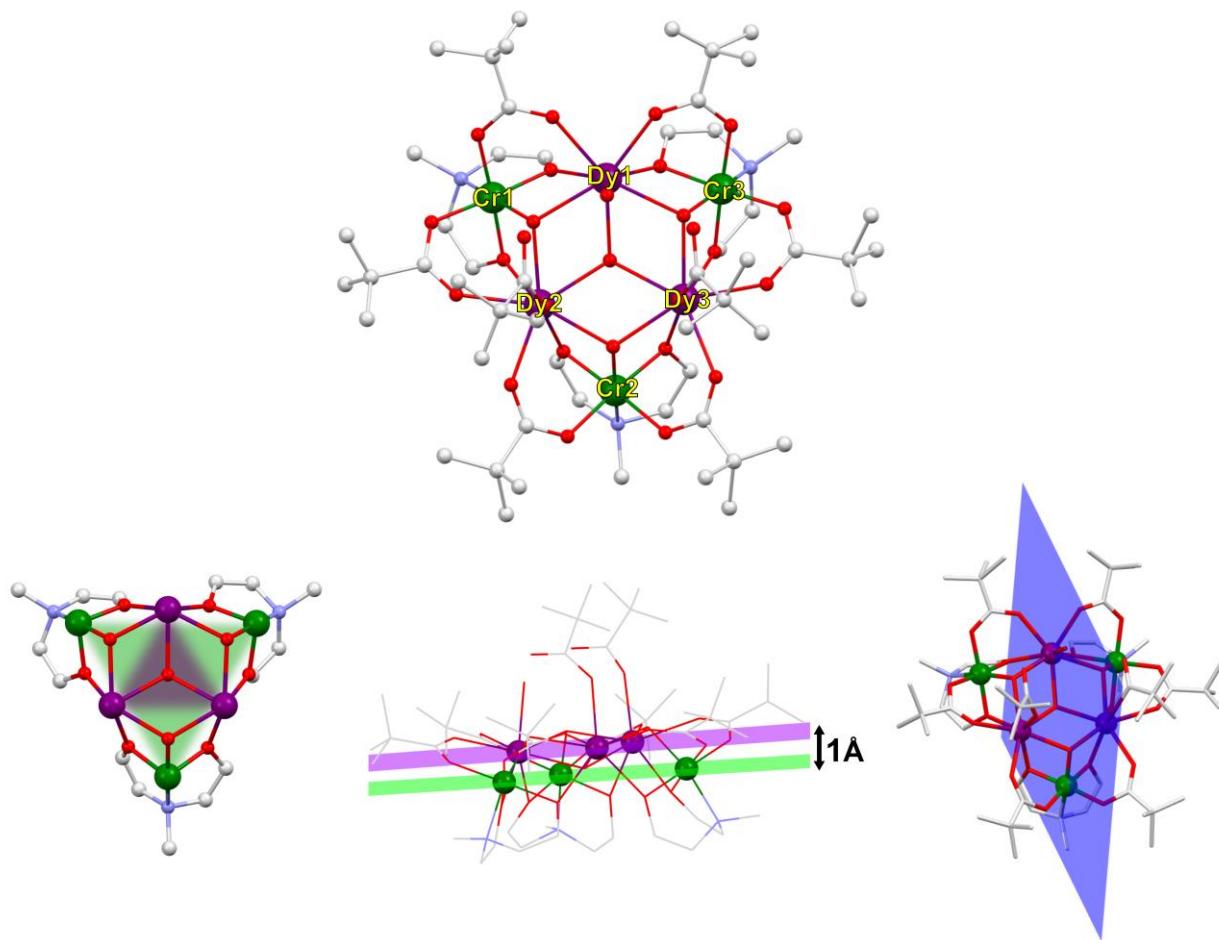
Las reacciones descriptas se llevaron a cabo a temperatura ambiente y en condiciones aeróbicas. Es importante señalar que en el trabajo que detalla la preparación de los compuestos con motivo metálico {Cr<sup>III</sup><sub>3</sub>Ln<sup>III</sup><sub>3</sub>bdea<sub>3</sub>} (Ln = Dy, Ho),<sup>124</sup> se utilizó CrCl<sub>2</sub> como reactivo de partida bajo atmósfera inerte, ya que el ion Cr(II) es cinéticamente más reactivo que el ion Cr(III). Además de los compuestos mencionados,

también se obtuvieron compuestos con motivos metálicos  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_4\text{bdea}_4\}$  (Ln = La-Tb) y  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{bdea}_2\}$  (Ln = Er-Lu), lo que sugiere que la topología obtenida se ve alterada según la identidad del Ln(III). El método utilizado para la síntesis de **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**, **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** y **3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** parece ser eficaz para preservar la topología, lo cual podría estar vinculado con el uso del precursor con Cr(III) en lugar de Cr(II).

#### 4.2.2. Caracterización y descripción estructural

Los cristales obtenidos fueron medidos por DRX de monocrystal, lo que permitió determinar que los compuestos **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**, **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** y **3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** son isoestructurales. Estos cristalizan en una celda triclinica con una molécula entera y tres moléculas de agua como solvente dentro de la unidad asimétrica, perteneciendo al grupo espacial  $P_1$  caracterizado por la ausencia de elementos de simetría. Los datos cristalográficos de cada compuesto se encuentran en la Tabla 1-AIII. El motivo metálico  $\{\text{Cr}_3\text{Ln}_3(\text{OH})_4(\text{mdea})_3\}$  puede describirse como un triángulo  $\{\text{Ln}_3\}$  dentro de un triángulo  $\{\text{Cr}_3\}$  (Figura 4-4), donde cada triángulo es aproximadamente equilátero. Los planos que comprenden cada uno de los triángulos están separados en aproximadamente 1 Å, y su orientación difiere en aproximadamente 1°, lo que indica que son prácticamente paralelos (Figura 4-4). Cada par Cr(III)-Dy(III) se encuentra triplemente puenteado por un grupo  $\mu_3$ -hidróxido,  $\mu_2$ -alcóxido proveniente de la mdea<sup>2-</sup> y  $\mu_2$ -syn-syn-pivalato. Además, los tres iones Dy(III) se encuentran conectados entre sí mediante un grupo  $\mu_3$ -hidróxido.

La ausencia de elementos de simetría hace que el entorno de coordinación de cada ion sea único. Sin embargo, puede considerarse que la estructura posee un pseudo-plano de simetría a lo largo de Ln1, Cr2 y el grupo hidróxido que se encuentra en el centro del triángulo  $\{\text{Ln}_3\}$  (Figura 4-4). Esto implica que los entornos de coordinación de los iones Ln2 y Ln3 son similares entre sí. De manera similar, los entornos de coordinación de los iones Cr1 y Cr3 también son semejantes.



**Figura 4-4.** Arriba: Estructura molecular del compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**. Abajo a la izquierda: Centro metálico {Cr<sup>III</sup><sub>3</sub>Dy<sup>III</sup><sub>3</sub>} formado por un triángulo {Dy<sub>3</sub>} dentro de un triángulo {Cr<sub>3</sub>}. Abajo al centro: planos generados por cada uno de los triángulos. Abajo a la derecha: Pseudo-plano de simetría (en color azul) a lo largo de Cr2 y Ln1. Código de colores: Dy (violeta), Cr (verde), O (rojo), N (celeste), C (gris claro). Los átomos de H se han omitido para mayor claridad.

El entorno de coordinación de los iones Cr(III) está compuesto por dos átomos de O y un átomo de N del ligando mdea<sup>2-</sup>, dos átomos de O de dos pivalatos y un átomo de O del hidróxido, resultando en un entorno de coordinación octaédrico levemente distorsionado, según indican los valores mínimos de CShM (Tabla 4-1).<sup>96</sup> Las distancias de enlace Cr(III)-O así como las Cr(III)-N (Tabla 2-AIII) son similares entre sí cuando se comparan entre los tres compuestos, lo que sugiere que no están influenciadas por la identidad del ion Ln(III).

**Tabla 4-1.** Valores mínimos de CShM calculados para NC 6 de los iones Cr(III) en los compuestos **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**, **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** y **3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**.

1-Cr <sub>3</sub> Gd <sub>3</sub> mdea <sub>3</sub>			2-Cr <sub>3</sub> Dy <sub>3</sub> mdea <sub>3</sub>			3-Cr <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> mdea <sub>3</sub>			
Cr1	Cr2	Cr3	Cr1	Cr2	Cr3	Cr1	Cr2	Cr3	
<b>CShM (Oh)</b>	0.451	0.404	0.453	0.475	0.444	0.405	0.445	0.555	0.506

El entorno de coordinación de los iones Dy(III) consiste en dos átomos de O provenientes de dos ligandos mdea<sup>2-</sup> opuestos, dos átomos de O de dos pivalatos y tres átomos de O de ligandos hidróxido. Para Ln1, el entorno de coordinación se completa con un ligando acuo, mientras que en Ln2 y Ln3 se completa con un átomo de O de un pivalato. De esta forma, cada ion Dy(III) está octa-coordinado, y los valores mínimos de CShM sugieren que la geometría que mejor describe el entorno de cada ion es la de un antíprisma cuadrado (SAP) (Tabla 4-2). La cercanía de los valores obtenidos para Ln2 y Ln3 reflejan la similitud estructural, desde el punto de vista geométrico, entre estos iones. Sin embargo, el entorno alrededor del ion Ln1 muestra una mayor distorsión respecto de los anteriores. De hecho, el siguiente valor mínimo de CShM para NC 8 no difiere significativamente del primero e indica una geometría de prisma trigonal biaumentado (BTP).

**Tabla 4-2.** Valores mínimos de CShM calculados para NC 8 de los iones Dy(III) en los compuestos **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**, **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** y **3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**.

1-Cr <sub>3</sub> Gd <sub>3</sub> mdea <sub>3</sub>			2-Cr <sub>3</sub> Dy <sub>3</sub> mdea <sub>3</sub>			3-Cr <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> mdea <sub>3</sub>			
Gd1	Gd2	Gd3	Dy1	Dy2	Dy3	Y1	Y2	Y3	
<b>CShM (SAP)</b>	0.797	0.577	0.522	0.749	0.538	0.502	0.614	0.493	0.493
<b>CShM (BTP)</b>	0.809	-	-	0.883	-	-	0.943	-	-

Las distancias de enlace Ln(III)-O muestran un rango estrecho para cada uno de los compuestos, con una diferencia menor a 0.1 Å entre la distancia más larga y la más corta (Tabla 4-3 y Tabla 3-AIII), evidenciando una notable uniformidad de estos valores en los sitios Ln1, Ln2 y Ln3. Los enlaces más cortos están ubicados de forma opuesta y corresponden a los átomos de O de ligandos mdea<sup>2-</sup> opuestos. Se observa que las

distancias de enlace Ln(III)-O son mayores en **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** que en **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**, consistente con la diferencia de radios entre Gd(III) y Dy(III). Esta tendencia también se refleja en las distancias de enlace Ln(III)-Ln(III) intra-moleculares (Tabla 4-4).

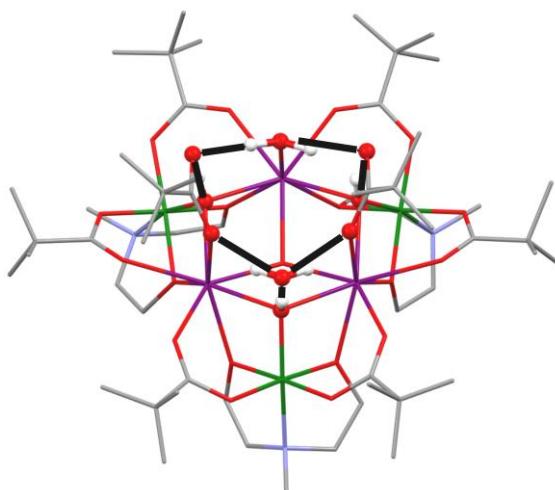
**Tabla 4-3.** Distancias de enlace Ln(III)-O (en Å) más cortas y largas dentro de los compuestos estudiados.

	<b>1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>			<b>2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>			<b>3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>		
	<b>Gd1</b>	<b>Gd2</b>	<b>Gd3</b>	<b>Dy1</b>	<b>Dy2</b>	<b>Dy3</b>	<b>Y1</b>	<b>Y2</b>	<b>Y3</b>
<b>Dist. mín. Ln(III)-O</b>	2.346(8)	2.35(1)	2.345(8)	2.315(9)	2.323(8)	2.316(7)	2.31(2)	2.30(2)	2.30(2)
<b>Dist. Máx. Ln(III)-O</b>	2.434(8)	2.43(1)	2.457(8)	2.422(7)	2.406(8)	2.418(7)	2.37(2)	2.39(2)	2.40(2)
<b>Dist. media Ln(III)-O</b>	2.397(6)	2.395(4)	2.408(6)	2.370(7)	2.371(7)	2.375(6)	2.35(1)	2.36(2)	2.36(1)

**Tabla 4-4.** Distancias intra-moleculares Ln(III)-Ln(III) (en Å) dentro de los compuestos estudiados.

	<b>1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>	<b>2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>	<b>3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>
<b>Dist. Ln1(III)-Ln2(III)</b>	3.9993(7)	3.952(1)	3.937(4)
<b>Dist. Ln1(III)-Ln3(III)</b>	4.0160(7)	3.966(1)	3.943(3)
<b>Dist. Ln2(III)-Ln3(III)</b>	4.0451(7)	3.997(1)	3.983 (4)
<b>Media</b>	4.0201(7)	3.972(1)	3.954(4)

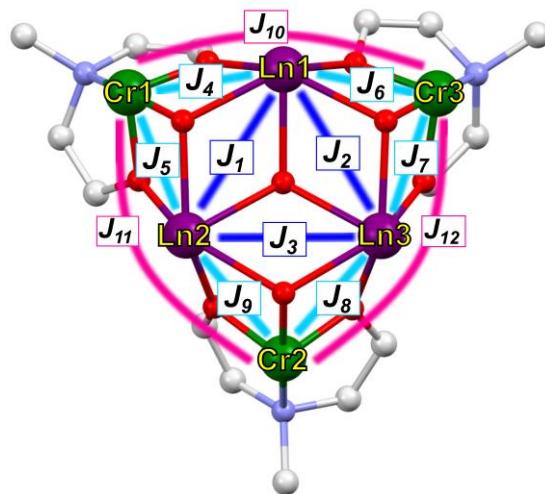
Los grupos pivalatos que coordinan a los iones Ln<sub>2</sub> y Ln<sub>3</sub> mediante un único átomo de O, el agua que coordina a Ln<sub>1</sub>, los grupos hidróxido que puentean los iones Cr(III)-Dy(III) y una molécula de agua de solvente participan en interacciones de hidrógeno intra-moleculares (Figura 4-5). El empaquetamiento cristalino se debe principalmente a interacciones inter-moleculares C-H…C-H entre el grupo metilo del ligando mdea<sup>2-</sup> y los grupos *tert*-butilo de los pivalatos (Figura 1-AIII). Las distancias inter-moleculares más cortas entre sitios metálicos que surgen del empaquetamiento cristalino se muestran en la Tabla 4-AIII. Estas distancias son más del doble que las distancias intra-moleculares, lo que indica que las moléculas se encuentran suficientemente separadas entre sí en el empaquetamiento cristalino.



**Figura 4-5.** Interacciones de hidrógeno intra-moleculares en el compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**. Código de colores: Dy (violeta), Cr (verde), O (rojo), N (celeste), C (gris). Los átomos de H se han omitido para mayor claridad.

#### 4.2.3. Propiedades magnéticas DC

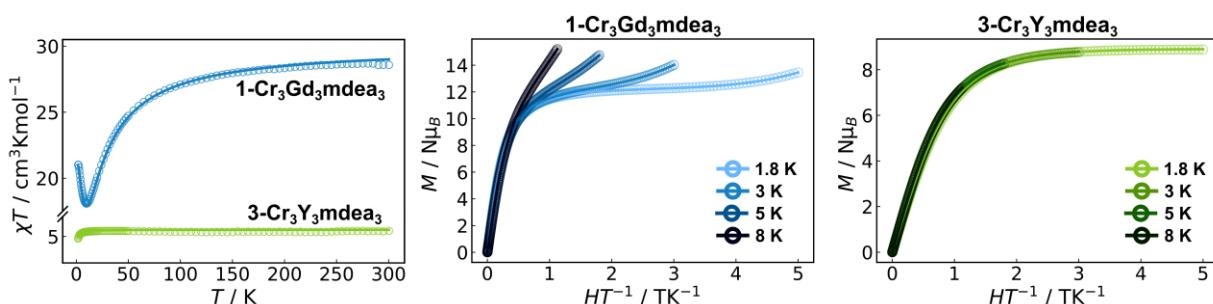
Las medidas de magnetismo estático DC permiten investigar el efecto de la temperatura sobre la población de estados, así como el efecto del acoplamiento entre los diferentes centros metálicos sobre estos estados. El esquema de acoplamiento general dentro del motivo {Cr<sup>III</sup><sub>3</sub>Ln<sup>III</sup><sub>3</sub>} se presenta en la Figura 4-6. El compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**, es especialmente relevante desde el punto de vista SMM ya que contiene el ion anisotrópico Dy(III). El análisis sobre los compuestos **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** y **3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** es complementario, y permite estudiar el comportamiento magnético del motivo metálico hexanuclear cuando las interacciones son isotrópicas (intercambio de Dy(III) por Gd(III)) o cuando se elimina el efecto del lantánido (intercambio de Dy(III) por Y(III)).



**Figura 4-6.** Esquema de acoplamiento dentro del sistema  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{Ln}^{\text{III}}_3\}$ .

#### 4.2.3.1 Sistemas isotrópicos: 1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub> y 3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>

Según la ley de Curie ( $\chi T = C$ ), los valores de  $\chi T$  esperados a temperatura ambiente para tres iones Cr(III) ( $S = 3/2, g = 2.0, C_{\text{Cr}^{\text{III}}} = 1.87 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ) y tres iones Gd(III) ( $S = 7/2, g = 2.0, C_{\text{Gd}^{\text{III}}} = 7.88 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ), o Y(III) ( $S = 0$ ) no interactuantes son  $29.3 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  y  $5.6 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  respectivamente. Estos resultan similares a los valores de  $\chi T$  experimentales obtenidos a temperatura ambiente:  $28.6 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  (**1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**) y  $5.4 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  (**3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**) (Figura 4-7).



**Figura 4-7.** Izquierda: Gráfico de  $\chi T$  vs  $T$  de los compuestos **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** y **3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**. Medio: Gráfico de  $M$  vs  $H/T$  del compuesto **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**. Derecha: Gráfico de  $M$  vs  $H/T$  del compuesto **3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**. Los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas corresponden a las simulaciones de los datos especificadas en el texto.

En el compuesto **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** se observa que los valores de  $\chi T$  disminuyen suavemente al disminuir la temperatura hasta aproximadamente 50 K. Por debajo de

este punto, la disminución se vuelve más pronunciada, alcanzando un valor mínimo de  $18.1 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  a aproximadamente 10 K. Luego, los valores de  $\chi T$  aumentan nuevamente hasta alcanzar  $21.0 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  a 1.8 K. El gráfico de  $M$  vs  $H/T$  del compuesto **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** muestra que las isotermas no se superponen (Figura 4-7), lo cual sugiere la presencia de estados excitados de baja energía. En particular, a 1.8 K se observa saturación de la magnetización hasta aproximadamente 5 T. A campos magnéticos mayores, los valores de magnetización aumentan, lo que podría indicar la disminución de la energía de uno o más estados excitados, convirtiéndolos en el estado fundamental a esos valores de campo magnético (estos estados son de mayor  $S$  total). A temperaturas de 3, 5 y 8 K, los estados excitados podrían ser poblados térmicamente a campos magnéticos menores, lo que explica la ausencia de saturación de la magnetización en las isotermas. Los iones Gd(III) y Cr(III) poseen factores  $g \approx 2.0$ , por lo tanto, se espera que  $M_{sat} \approx 2S$  para el sistema acoplado. La saturación de la magnetización a 1.8 K ocurre a  $12.2 N\mu_B$ , correspondiente a un estado fundamental con  $S = 6$ . Este estado se relaciona con el acoplamiento anti-ferromagnético entre tres iones Gd(III) (acoplados ferromagnéticamente entre sí) y tres iones Cr(III) (también acoplados ferromagnéticamente entre sí).

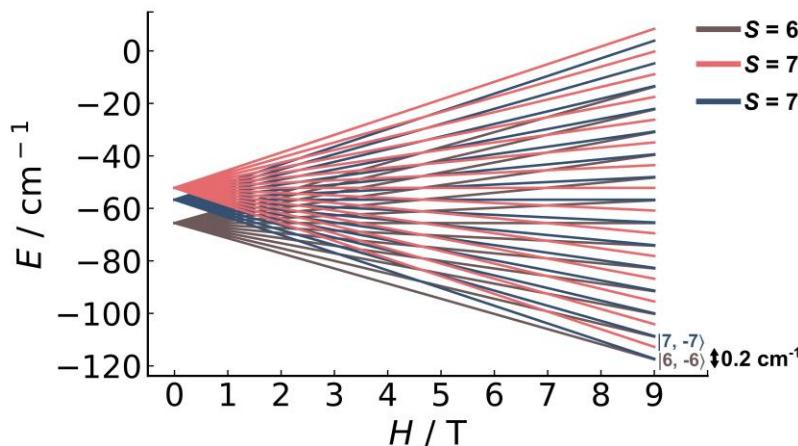
La ausencia de momento angular orbital de primer orden de los iones Gd(III) y Cr(III) permite analizar el efecto del acoplamiento de intercambio Gd(III)-Gd(III) y Cr(III)-Gd(III) sobre el magnetismo estático de **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** utilizando el hamiltoniano de HDvV. Si bien el esquema de acoplamiento de la Figura 4-6 contempla todas las posibles interacciones de a pares entre iones, es necesario hacer algunas simplificaciones para evitar la sobre-parametrización del modelo empleado. En primer lugar, se considera un único parámetro  $J_{crGd}$  ya que, con los datos disponibles, no es posible distinguir entre los seis parámetros de acoplamiento Cr(III)-Gd(III). En segundo lugar, no se incluyen los términos de acoplamiento Gd(III)-Gd(III) ni Cr(III)-Cr(III) dado que su inclusión no mejora el ajuste de los datos DC y presumiblemente son de magnitud mucho menor. De esta forma, el hamiltoniano de espín a resolver está dado por:

$$\begin{aligned}\hat{H} = g\mu_B H \sum_{i=1-3} (\hat{S}_{Cr_i} + \hat{S}_{Gd_i}) \\ - 2J(\hat{S}_{Cr_1}\hat{S}_{Gd_1} + \hat{S}_{Cr_1}\hat{S}_{Gd_2} + \hat{S}_{Cr_2}\hat{S}_{Gd_2} + \hat{S}_{Cr_2}\hat{S}_{Gd_3} + \hat{S}_{Cr_3}\hat{S}_{Gd_1} + \hat{S}_{Cr_3}\hat{S}_{Gd_3})\end{aligned}\quad (4.1)$$

Los datos de susceptibilidad magnética y magnetización fueron ajustados simultáneamente utilizando el hamiltoniano de la ecuación (4.1) (Figura 4-7), obteniéndose  $g = 2.03(1)$  y  $J_{CrGd} = -0.9(1) \text{ cm}^{-1}$ . Este último valor concuerda con el promedio de las constantes de acoplamiento de intercambio Cr(III)-Gd(III), comprendidas entre  $J_4$  y  $J_9$  (Figura 4-6), obtenido a partir de BS-DFT (Tabla 4-5). En el Capítulo 2 se presentó el compuesto **1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y se obtuvo experimentalmente  $J_{CrGd} = -1.2(1) \text{ cm}^{-1}$ . Puede verse que el valor absoluto del acoplamiento de intercambio Cr(III)-Gd(III) en este compuesto es mayor que en **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**. Esta observación podría explicarse en términos de las correlaciones discutidas en la sección 2.2.3.1, ya que tanto la distancia media Cr(III)-Gd(III) como el ángulo medio Cr(III)-O-Gd(III) son menores en **1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** en comparación con **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**. Si bien no pudo establecerse experimentalmente el valor de  $J_{GdGd}$ , las correlaciones magnetoestructurales mostradas en el Capítulo 2 indican que  $J_1 = 0.00$  y  $0.01 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = 0.01$  y  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  y  $J_3 = 0.02$  y  $0.02 \text{ cm}^{-1}$  (según las ecuaciones (2.2) y (2.3) respectivamente), indicando un muy débil acoplamiento de intercambio Gd(III)-Gd(III), el cual está en línea con los valores nulos de  $J_1$ ,  $J_2$  y  $J_3$  obtenidos mediante BS-DFT (Tabla 4-5).

La naturaleza anti-ferromagnética del parámetro  $J_{CrGd}$  da lugar a un estado fundamental con  $S = 6$ , con estados excitados  $S = 5$  y  $S = 7$  a  $4.5 \text{ cm}^{-1}$  y  $8.7 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, a campo nulo (Figura 4-8). La distribución de Boltzmann indica que a 1.8 K y 5 T se encuentra poblado el nivel de menor energía (correspondiente al multiplete con  $S = 6$ ) en un 94%, lo cual explica la saturación en la magnetización observada. Sin embargo, a 3, 5 y 8 K para el mismo campo aplicado, la población del estado de menor energía disminuye a 74%, 39% y 13% respectivamente, aumentando la población térmica de los estados excitados. A 9 T se obtiene que la población del estado fundamental es del 46% (a 1.8 K), 34% (a 3 K), 19% (a 5 K) y 8% (a 8 K), lo cual explica la ausencia de saturación de las curvas de magnetización en estas condiciones. En estos casos, el primer estado excitado corresponde al multiplete  $S = 7$ , lo cual

contribuye a que el valor observado en la magnetización sea mayor a 9 T que a 5 T.



**Figura 4-8.** Desdoblamiento de Zeeman para los cuatro multipletos de menor energía del compuesto **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** según el modelo especificado en el texto. Se graficaron los multipletos que poseen el estado  $-M_S$  con una población mayor al 10% a 9 T (a las distintas temperaturas mencionadas).

Por otro lado, el compuesto **3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** muestra comportamiento de Curie hasta aproximadamente 5 K (Figura 4-7). Debajo de esta temperatura, los datos de  $\chi T$  disminuyen hasta un valor de  $4.8 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$  a 1.8 K. Las curvas de  $M$  vs  $H/T$  muestran superposición y saturación de las isotermas (Figura 4-7). Desde el punto de vista magnético, este compuesto consiste en un centro trinuclear de Cr(III) debido al carácter diamagnético del ion Y(III) ( $S = 0$ ). Por lo tanto, las interacciones de acoplamiento a considerar son únicamente Cr(III)-Cr(III). El carácter altamente isotrópico del ion Cr(III) permite estudiar el acoplamiento de intercambio Cr(III)-Cr(III) bajo el HDvV. Si bien el esquema de acoplamiento de la Figura 4-6 distingue entre tres constantes isotrópicas de acoplamiento Cr(III)-Cr(III) distintas, se considera un único  $J_{CrCr}$  para evitar la sobreparametrización del modelo. Así, el hamiltoniano que describe el sistema está dado por:

$$\hat{H} = g\mu_B H \sum_{i=1-3} \hat{S}_{Cr_i} - 2J_{CrCr} (\hat{S}_{Cr_1}\hat{S}_{Cr_2} + \hat{S}_{Cr_1}\hat{S}_{Cr_3} + \hat{S}_{Cr_2}\hat{S}_{Cr_3}) \quad (4.2)$$

El ajuste en simultáneo de las curvas de magnetización y susceptibilidad magnética de **3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** resulta en  $g = 1.98(1)$  y  $J_{crCr} = -0.02(1) \text{ cm}^{-1}$ . Alternativamente, se puede realizar el ajuste reemplazando el término de intercambio isotrópico por un término de interacción intermolecular de campo medio ( $zJ$ ), lo cual resulta en  $g = 1.96(1)$  y  $zJ = -0.008(1) \text{ cm}^{-1}$ . Ambos modelos indican un débil o nulo acoplamiento de intercambio entre los iones Cr(III), el cual es consistente con la ausencia de un puente directo entre estos iones, y está en concordancia con los valores nulos de  $J_{10}$ ,  $J_{11}$  y  $J_{12}$  calculados mediante BS-DFT (Tabla 4-5).

**Tabla 4-5.** Valores (en  $\text{cm}^{-1}$ ) obtenidos experimentalmente y mediante BS-DFT para las constantes de acoplamiento de intercambio de los compuestos **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** y **3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**.

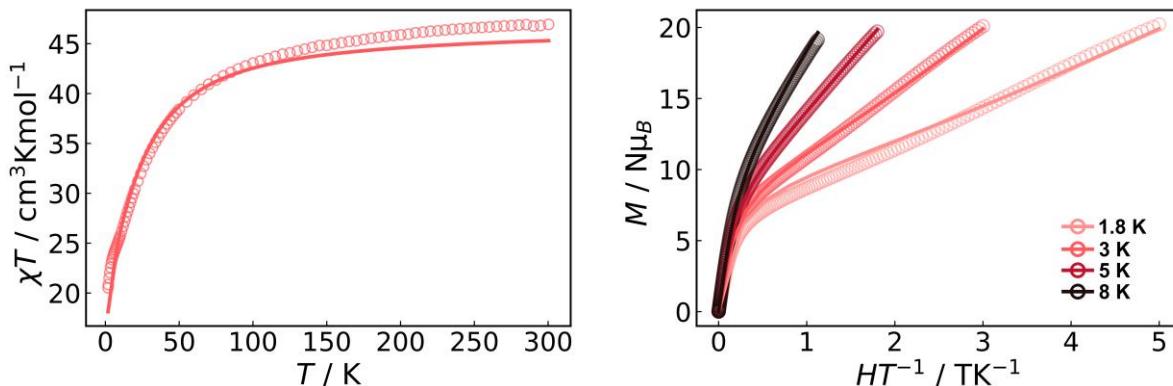
<b>1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>		<b>3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>	
	<i>exp</i>		<i>BS-DFT<sup>d</sup></i>
$J_{CrCr} / \text{cm}^{-1}$	-	-	-0.02(1) <sup>a</sup> 0.00
			0.00 ( $J_{10}$ ) 0.00 ( $J_{11}$ ) 0.00 ( $J_{12}$ )
			-1.33 ( $J_4$ ) -1.09 ( $J_5$ ) -1.38 ( $J_6$ ) -1.22 ( $J_7$ ) -1.31 ( $J_8$ ) -1.22 ( $J_9$ ) -1.25 (media)
$J_{CrLn} / \text{cm}^{-1}$	-0.9(1) <sup>c</sup>		-
$J_{LnLn} / \text{cm}^{-1}$			0.00 ( $J_1$ ) 0.00 ( $J_2$ ) 0.00 ( $J_3$ )

<sup>a</sup> Calculado con el Hamiltoniano de la ecuación (4.2), <sup>b</sup> Calculado con el Hamiltoniano de espín y un término  $zj$ , <sup>c</sup> Calculado con el Hamiltoniano de la ecuación (4.1), <sup>d</sup> Calculados siguiendo el esquema de la Figura 4-6

#### 4.2.3.2 Sistema anisotrópico: 2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>

El valor de  $\chi T$  esperado a temperatura ambiente según la ley de Curie para tres iones Cr(III) ( $S = 3/2$ ,  $g = 2.0$ ,  $C_{Cr^{III}} = 1.87 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ) y tres iones Dy(III) ( $J = 15/2$ ,  $g = 4/3$ ,  $C_{Dy^{III}} = 14.17 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ) que no interactúan entre sí es  $48.0 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ . Este valor es similar al valor de  $\chi T$  experimental de  $46.9 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  obtenido a temperatura

ambiente (Figura 4-9).



**Figura 4-9.** Gráfico de  $\chi T$  vs  $T$  (izquierda) y gráfico de  $M$  vs  $H/T$  (derecha) del compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**. Los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas corresponden a las simulaciones de los datos especificadas en el texto.

En el compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** se observa que los valores de  $\chi T$  disminuyen suavemente al disminuir la temperatura hasta aproximadamente 50 K. Por debajo de este punto, la disminución se vuelve más pronunciada, alcanzando un valor mínimo de  $21.5 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$  a 1.8 K. Este comportamiento podría estar asociado al despoblamiento sucesivo de los dobletes que componen el estado  $J = 15/2$  de los iones Dy(III) ( ${}^6H_{15/2}$ ) a medida que disminuye la temperatura, o bien a la presencia de interacciones de acoplamiento anti-ferromagnéticas, o a una combinación de ambos efectos. Las curvas de  $M$  vs  $H/T$  no muestran saturación ni superposición de las isotermas (Figura 4-9). De hecho, a partir de 1 T se observa una relación aproximadamente lineal entre el campo aplicado y la magnetización reducida del compuesto, lo que indica la presencia de estados excitados de baja energía debido al acoplamiento de intercambio entre los iones Cr(III) y Dy(III).

Al igual que en los capítulos anteriores, se realizaron cálculos *ab-initio* para comprender el comportamiento magnético de **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**. Debido a la ausencia de elementos de simetría que aseguren la equivalencia estructural y magnética entre los iones Dy(III), el cálculo se realizó por separado para cada uno de los iones Dy(III) del sistema, y lo mismo se hizo para los iones Cr(III). En los tres iones Cr(III) se observa que tanto la componente axial como las componentes transversales del tensor  $g$  son prácticamente iguales. Además, se obtienen valores muy pequeños del parámetro  $D$ . Tal como ya se analizó en los compuestos de la familia {Cr<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>} (ver sección 2.2.3.2), estos

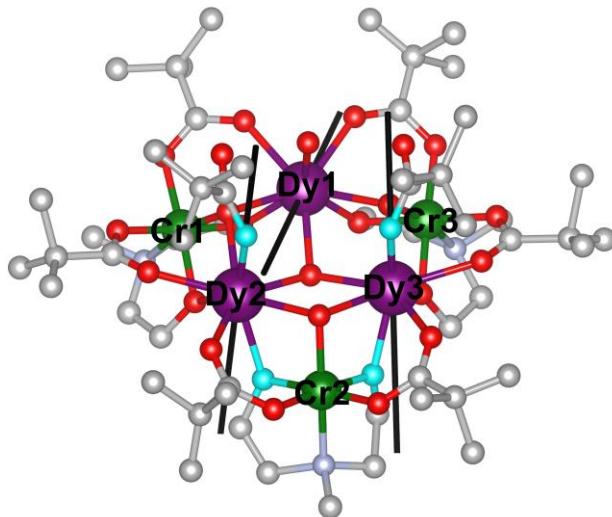
resultados indican que los iones Cr(III) son prácticamente isotrópicos desde el punto de vista magnético (Tabla 4-6).

**Tabla 4-6.** Parámetros *ab-initio* computados localmente para los iones Cr(III) del compuesto 2- $\text{Cr}_3\text{Dy}_3\text{mdea}_3$ .

	Cr1	Cr2	Cr3
$\mathbf{g}$ ( $g_x, g_y, g_z$ )	1.969, 1.967, 1.964	1.969, 1.968, 1.964	1.969, 1.967, 1.964
$D / \text{cm}^{-1}$	-0.29	-0.35	-0.29
$ E/D $	0.16	0.07	0.09

Por otro lado, para los iones Dy(III) aislados, el doblete fundamental está compuesto predominantemente por las siguientes auto-funciones: 41%  $M_J = 13/2$  (Dy1), 90%  $M_J = 15/2$  (Dy2) y 88%  $M_J = 15/2$  (Dy3) (la composición completa de estos dobletes en términos de las auto-funciones  $M_J$  se encuentra en la Tabla 5-AIII). Los valores principales del tensor  $g$  del doblete fundamental son:  $g_x = 0.94$ ,  $g_y = 1.76$ ,  $g_z = 14.5$  (Dy1);  $g_x = 0.05$ ,  $g_y = 0.06$ ,  $g_z = 19.33$  (Dy2); y  $g_x = 0.05$ ,  $g_y = 0.09$ ,  $g_z = 19.23$  (Dy3). Estos resultados indican que el tensor  $g$  del estado fundamental de Dy2 y Dy3 se encuentra cercano al límite de Ising con valores de  $g_z \approx 20.0$ , el valor esperado para un doblete de Kramers completamente axial con  $M_J = 15/2$ . En lo que sigue  $g_{z,Dy_i}$  indica la orientación del eje magnético principal del doblete fundamental del ion Dy<sub>i</sub> aislado ( $i = 1, 2$  o  $3$ ). Se observa que  $g_{z,Dy_i}$  ( $i = 2$  o  $3$ ) se orienta aproximadamente en la dirección que contiene el enlace Dy<sub>i</sub>(III)-O ( $i = 2$  o  $3$ ) que proviene del pivalato mono-coordinado y el enlace Dy<sub>i</sub>(III)-O ( $i = 2$  o  $3$ ) más corto, asociado al átomo de O de uno de los alcóxidos de la mdea<sup>2-</sup> (Figura 4-10). Dado que dichas orientaciones son prácticamente paralelas, se observa que el ángulo entre  $g_{z,Dy_2}$  y  $g_{z,Dy_3}$  es de 16°, indicando una cercana alineación entre ambos ejes principales. En el caso de Dy1, el doblete fundamental está descripto por auto-funciones que poseen componentes con una menor proyección de  $J$  sobre el eje magnético principal (valores de  $M_J$ ). Además, la fuerte mezcla de auto-funciones asociadas a este estado da lugar a un valor de  $g_z$  que se desvía del valor esperado de  $g_z = 17.3$  para un doblete de Kramers completamente axial con  $M_J = 13/2$ . Para este ion, se observa que la orientación de  $g_{z,Dy_1}$  se encuentra cercana a la dirección que conecta

los iones Dy1-Dy2, y no está relacionada con la dirección de ningún enlace Dy1(III)-O (Figura 4-10). Esto resulta en que los ángulos entre  $g_{z,Dy1}$  y  $g_{z,Dy2}$ , así como entre  $g_{z,Dy1}$  y  $g_{z,Dy3}$ , sean  $81^\circ$  y  $93^\circ$  respectivamente, indicando que se encuentran en direcciones prácticamente ortogonales.



**Figura 4-10.** Orientación del eje principal del estado fundamental de cada uno de los iones Dy(III) aislados (líneas negras). Se señalan en color turquesa los átomos de O involucrados en la orientación de  $g_{z,Dy2}$  y  $g_{z,Dy3}$ .

El ordenamiento energético de los dobletes excitados, así como sus tensores  $g$  y su composición en términos de  $M_J$  se encuentra en la Tabla 5-AIII. El primer doblete excitado aparece a  $20.8 \text{ cm}^{-1}$  (Dy1),  $79.5 \text{ cm}^{-1}$  (Dy2) y  $72.1 \text{ cm}^{-1}$  (Dy3). La distribución de Boltzmann indica que el estado fundamental se encuentra mayoritariamente poblado ( $> 95\%$ ) a temperaturas menores que 10 K (Dy1) y 35 K (Dy2 y Dy3). Por lo tanto, por debajo de estas temperaturas el sistema acoplado puede describirse mediante la interacción de intercambio de a pares entre un ion anisotrópico (Dy(III)) con un espín efectivo  $\tilde{s} = 1/2$  y un ion isotrópico (Cr(III),  $S = 3/2$ ).

Las funciones de onda de los iones aislados obtenidas mediante la metodología *ab-initio* fueron utilizadas en el ajuste en simultáneo de los datos de susceptibilidad magnética y magnetización DC (Figura 4-9), bajo el modelo de Lines. Esto permitió la determinación de las constantes de acoplamiento relevantes como únicos parámetros de ajuste. Si bien el esquema de acoplamiento de la Figura 4-6 incluye todos los

parámetros de acoplamiento posibles dentro del motivo metálico, no es posible distinguirlos individualmente a partir del ajuste de los datos experimentales DC. Por lo tanto, para evitar la sobre-parametrización del modelo, se consideró un único parámetro de acoplamiento de intercambio Cr(III)-Dy(III) y un único parámetro de acoplamiento de intercambio Dy(III)-Dy(III), obteniéndose  $J_{CrDy} = -1.4(1) \text{ cm}^{-1}$  y  $J_{DyDy} = 0.02(1) \text{ cm}^{-1}$ . Además, se determinaron los parámetros de acoplamiento dipolar (Tabla 6-AIII). Así, a partir de todos los parámetros determinados, el acoplamiento de intercambio Cr(III)-Dy(III) predomina sobre el resto, por lo que determina el ordenamiento de energías de los pseudo-dobletes del sistema acoplado.

Los parámetros de acoplamiento isotrópicos se calcularon también a partir de cálculos BS-DFT (Tabla 4-7). Mediante esta metodología es posible obtener todos los parámetros de la Figura 4-6, mostrando concordancia tanto en el signo como en la magnitud con los obtenidos a partir del modelo de Lines.

**Tabla 4-7.** Valores (en  $\text{cm}^{-1}$ ) obtenidos experimentalmente y mediante BS-DFT para las constantes de acoplamiento de intercambio isotrópico del compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**.

<b>2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>		
	<i>exp</i>	<i>DFT</i>
$J_{CrLn} / \text{cm}^{-1}$	-1.4(1)	-0.50 ( $J_4$ ), -0.44 ( $J_5$ ), -1.21 ( $J_6$ ), -0.97 ( $J_7$ ), -0.34 ( $J_8$ ), -1.18 ( $J_9$ ), -0.77 (media)
$J_{LnLn} / \text{cm}^{-1}$	0.02(1)	0.024 ( $J_3$ ) 0.00 ( $J_1$ ) 0.00 ( $J_2$ )

Una vez establecidas las constantes de acoplamiento a partir del modelo de Lines, fue posible obtener el ordenamiento energético del sistema acoplado, así como los parámetros magnéticos relevantes. Es importante recordar que el sistema acoplado es un sistema no-Kramers (en los cuales se cumple que  $g_x = g_y = 0$ ), lo que implica que los estados magnéticos corresponden a pseudo-dobletes. La diferencia de energía entre cada par de pseudo-dobletes está dada por  $\Delta_{tun}$ . Las energías, valores de  $g_z$  y  $\Delta_{tun}$  de cada estado se presentan en la Tabla 4-8. Si bien el esquema de acoplamiento dentro del

motivo metálico {Cr<sup>III</sup><sub>3</sub>Dy<sup>III</sup><sub>3</sub>} da lugar a 512  $((2(1/2) + 1)^3(2(3/2) + 1)^3)$  microestados, las propiedades magnéticas del compuesto pueden describirse considerando únicamente los 18 microestados de menor energía.

**Tabla 4-8.** Energía, valor de  $g_z$  y desdoblamiento de tuneleo asociados a los pseudo-dobletes del sistema acoplado del compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**.

Estado	Energía / cm <sup>-1</sup>	$g_z$	$\Delta_{tun} / \text{cm}^{-1}$
<b>1</b>	0.00	23.10	$2.22 \times 10^{-6}$
	0.00		
<b>2</b>	1.54	23.54	$4.80 \times 10^{-6}$
	1.54		
<b>3</b>	8.62	26.90	$3.04 \times 10^{-5}$
	8.62		
<b>4</b>	9.57	27.03	$1.17 \times 10^{-5}$
	9.57		
<b>5</b>	10.11	25.67	$4.43 \times 10^{-5}$
	10.11		
<b>6</b>	10.97	25.09	$4.82 \times 10^{-6}$
	10.97		
<b>7</b>	13.91	27.02	$3.04 \times 10^{-4}$
	13.91		
<b>8</b>	15.45	27.46	$1.13 \times 10^{-3}$
	15.45		
<b>9</b>	16.49	6.92	$7.46 \times 10^{-4}$
	16.49		

Los estados de menor energía de Dy2 y Dy3 están representados por  $M_J = \pm 15/2$  ( $g_J = 4/3$ ), lo que resulta en  $g_{eff,z} = 2M_Jg_J = 20$  para cada ion (sección 2.2.3.2). Considerando dos iones Dy(III) colineales ( $g_z = 40$ ) y tres iones Cr(III) colineales ( $g_z = 18$ ), el acoplamiento anti-ferromagnético entre ellos conduce a  $g_z = 40 - 18 = 22$  si todos los ejes magnéticos principales del sistema son colineales. El valor calculado de  $g_z = 23.1$  para el doblete fundamental del sistema acoplado muestra muy buena coincidencia, indicando una débil proyección del eje principal de Dy1 en la dirección del eje principal del sistema acoplado. Por lo tanto, se observa que la orientación de  $g_{z,2-cr_3Dy_3mdea_3}$  del pseudo-doblete fundamental acoplado está determinada por la orientación de los ejes magnéticos principales del doblete fundamental de Dy2 y Dy3 (Figura 4-11). Esto se

refleja también en los siguientes siete estados excitados (estados  $\pm 2$  a  $\pm 8$ ), donde las desviaciones en la colinealidad entre  $g_{z,2-Cr_3Dy_3mdea_3}$  y  $g_{z,Dy2}$  varían entre  $6^\circ$  y  $13^\circ$ , mientras que entre  $g_{z,2-Cr_3Dy_3mdea_3}$  y  $g_{z,Dy3}$  varían entre  $6^\circ$  y  $10^\circ$  (Tabla 4-9). En contraparte, dentro de estos estados, las desviaciones en la orientación entre  $g_{z,2-Cr_3Dy_3mdea_3}$  y  $g_{z,Dy1}$  oscilan entre  $80^\circ$  y  $90^\circ$  (Figura 4-11). La orientación de  $g_{z,2-Cr_3Dy_3mdea_3}$  del estado fundamental acoplado queda determinada por las direcciones de  $g_{z,Dy2}$  y  $g_{z,Dy3}$ , dado que la energía asociada a la inversión del momento magnético en estos sitios de Dy(III) es mayor que la asociada al sitio Dy1 (según lo observado en las energías del primer doblete excitado de los iones Dy(III) aislados).

**Tabla 4-9.** Ángulos entre el eje principal del doblete fundamental del ion aislado  $Dy_i$  y la orientación de  $g_z$  de los pseudo-dobletes 1 a 9 del sistema acoplado.

Estado	$g_{z,Dy1}$ y $g_{z,2-Cr_3Dy_3mdea_3}$ / °	$g_{z,Dy2}$ y $g_{z,2-Cr_3Dy_3mdea_3}$ / °	$g_{z,Dy3}$ y $g_{z,2-Cr_3Dy_3mdea_3}$ / °
$\pm 1$ (fund)	84.4	5.9	10.1
$\pm 2$	89.1	9.6	6.4
$\pm 3$	87.3	167.4	174.6
$\pm 4$	89.5	9.5	6.8
$\pm 5$	79.3	5.9	14.4
$\pm 6$	85.6	6.6	9.1
$\pm 7$	85.0	6.5	9.5
$\pm 8$	89.0	9.6	6.3
$\pm 9$	14.7	77.2	86.7

En los estados acoplados  $\pm 1$  a  $\pm 8$ , se observa que los momentos magnéticos locales de los iones Dy2 y Dy3 están exactamente alineados a lo largo del eje principal del estado fundamental de sus iones aislados, mientras que el momento magnético local del ion Dy1 muestra una variación entre  $2^\circ$  y  $25^\circ$  respecto del eje principal del ion aislado (Figura 4-11, Tabla 7-AIII).

Para los estados acoplados  $\pm 1$  (estado fundamental) a  $\pm 6$  se observa que los momentos magnéticos locales de los iones Dy2 y Dy3 no están perfectamente alineados entre sí (se encuentran a  $16^\circ$ ), lo cual influye en la orientación del momento magnético local del ion Cr2. En estos estados, se mantiene un ángulo constante entre los momentos magnéticos de Dy2 y Cr2, que es de  $172^\circ$ , así como entre los momentos magnéticos de

Dy3 y Cr2, que también es de  $172^\circ$ . Por lo tanto, a lo largo de estos estados, el momento magnético del Cr2 está orientado en una dirección fija e intermedia (exactamente a  $8^\circ$ ) entre los momentos magnéticos locales de los iones Dy2 y Dy3. Por su parte, puede verse que, a lo largo de estos estados, el momento magnético local del Cr1 se encuentra bastante cercano a la colinealidad con el momento magnético local del Dy2, y lo mismo es válido entre Cr3 y Dy3 (Tabla 4-10), por lo que el eje principal del estado fundamental de los iones Dy2 y Dy3 aislados tienden a alinear los momentos magnéticos de los iones Cr1 y Cr3, respectivamente. Por último, en estos estados, se observa que los ejes principales del estado fundamental de los iones Dy2 y Dy3 aislados no pueden alinear el momento magnético del ion Dy1 (Tabla 7-AIII) de la misma forma que orientan los momentos magnéticos de los iones Cr(III), debido a que las interacciones de acoplamiento f-f son de menor magnitud que las d-f y mucho menores que la anisotropía magnética del ion Dy(III).

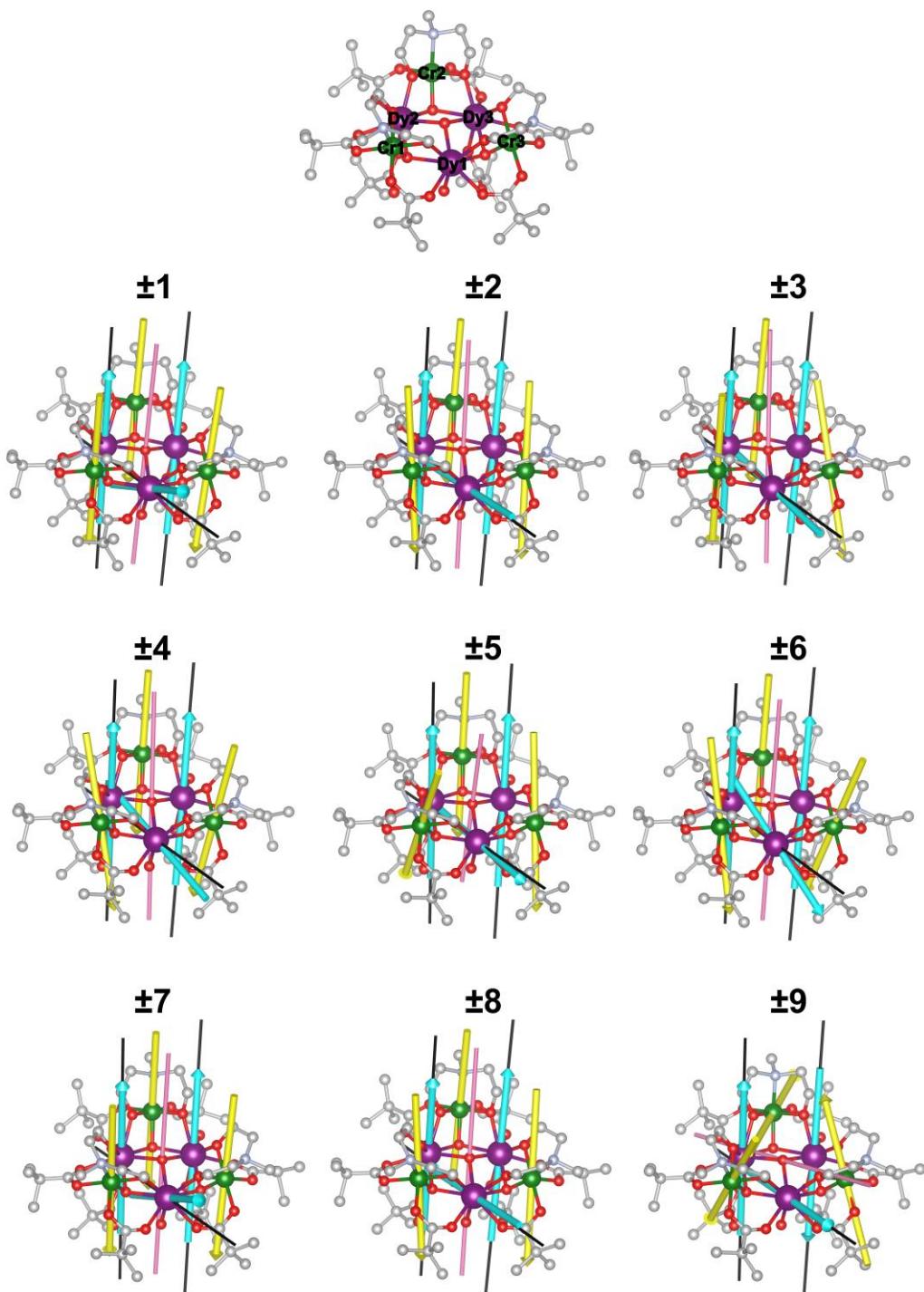
**Tabla 4-10.** Ángulo entre los momentos magnéticos locales de los iones Dy(III) y Cr(III) para los pseudo-dobletes 1 a 9.

Estado	$M_{Dy1}$ y $M_{Cr1}$ / °	$M_{Dy1}$ y $M_{Cr3}$ / °	$M_{Dy2}$ y $M_{Cr1}$ / °	$M_{Dy2}$ y $M_{Cr2}$ / °	$M_{Dy3}$ y $M_{Cr3}$ / °	$M_{Dy3}$ y $M_{Cr2}$ / °
±1	120.5	113.1	178.3	172.4	172.7	171.8
±2	88.7	99.4	169.8	172.4	175.3	171.8
±3	89.6	127.6	178.6	172.4	155.1	171.8
±4	129.2	98.1	154.6	172.4	163.1	171.8
±5	114.1	71.4	156.9	172.4	172.0	171.8
±6	43.1	78.9	158.5	172.4	154.4	171.8
±7	120.5	113.0	178.3	176.8	172.7	167.1
±8	88.7	95.4	169.8	176.8	175.3	167.1
±9	131.3	129.6	147.7	93.9	143.6	101.7

Así, en los primeros 8 estados acoplados, se observa que los momentos magnéticos de Dy2, Dy3, Cr1, Cr2 y Cr3 están cercanos a la colinealidad (Figura 4-11). En el siguiente estado, ±9, con una energía de  $16.5 \text{ cm}^{-1}$  (dominada por la magnitud del acoplamiento de intercambio Cr2-Dy3 y Cr3-Dy3), se observa un cambio en la orientación del momento magnético de Dy3 en  $180^\circ$  (Figura 4-11). La orientación antiparalela del momento magnético de los iones Dy2 y Dy3 resulta en una disminución en el valor de  $g_z$ .

( $g_z = 6.92$ ), el cual no se anula por completo ya que estos iones no son equivalentes magnéticamente. De esta forma, en el estado  $\pm 9$  ocurre un cambio significativo, respecto de los estados de menor energía, en la orientación del eje magnético principal del sistema acoplado, el cual resulta casi ortogonal a los ejes principales de los estados fundamentales de los iones aislados de Dy<sup>2+</sup> y Dy<sup>3+</sup>.

Se ha reportado un compuesto con un motivo {Cr<sup>III</sup><sub>3</sub>Dy<sup>III</sup><sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>} similar al descripto para el compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**, pero con un ion  $\mu_3$ -F<sup>-</sup> en lugar del  $\mu_3$ -OH<sup>-</sup> en el centro del triángulo {Dy<sub>3</sub>}.<sup>90</sup> Debido a su alta densidad de carga, el ion F<sup>-</sup> genera un fuerte campo cristalino que permite orientar en su dirección los ejes principales magnéticos del estado fundamental de los iones Dy(III) aislados. Además, el ion F<sup>-</sup> da lugar a un acoplamiento de intercambio Cr(III)-Dy(III) y Dy(III)-Dy(III) de mayor magnitud en comparación con **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**, obteniéndose  $J_{CrDy} = -1.7$  cm<sup>-1</sup> y  $J_{DyDy} = 0.06$  cm<sup>-1</sup>. Como consecuencia de la magnitud levemente mayor de las interacciones de intercambio, la diferencia de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado del sistema acoplado de {Cr<sup>III</sup><sub>3</sub>Dy<sup>III</sup><sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>} es 15 cm<sup>-1</sup>, mayor a la de **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**. Además, se observó una importante supresión del mecanismo de QTM, resultando en uno de los SMM basados en iones 3d-4f de mejor performance, con  $U_{eff} = 12$  y 26 cm<sup>-1</sup>,  $T_B = 5$  K y  $H_C = 1.3$  T. Estos resultados muestran la importancia de la magnitud del acoplamiento Cr(III)-Dy(III), en este caso incrementada por el reemplazo de OH<sup>-</sup> por F<sup>-</sup>.

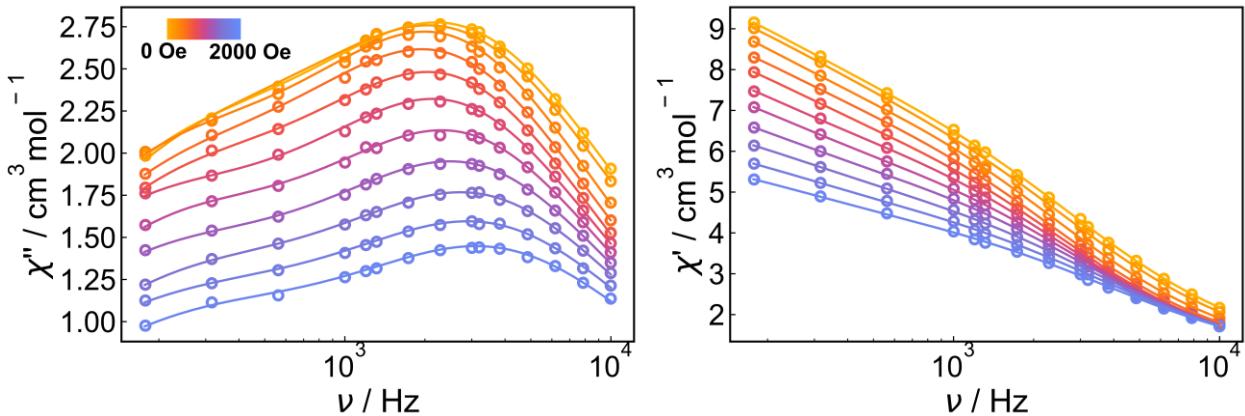


**Figura 4-11.** Para los nueve estados de menor energía se muestra la orientación del eje principal local del ion Dy(III) (línea negra), la orientación del tensor  $g$  del doblete fundamental del sistema acoplado (vector rosa, colocada arbitrariamente sobre el átomo de O del grupo - OH) y los momentos magnéticos locales sobre los iones Cr(III) (vectores amarillos) y los iones Dy(III) (vectores cianos) del sistema acoplado. En todos los casos el módulo de los vectores es arbitrario.

#### 4.2.4. Dinámica de la magnetización mediante técnica de magnetometría AC

La dinámica de la relajación de la magnetización del compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** se investigó mediante medidas de susceptibilidad magnética AC. En primer lugar, se estudió la respuesta AC variando el campo magnético estático a una temperatura fija de 2 K, observándose respuesta fuera fase ( $\chi''$ ) a todas las frecuencias aplicadas (entre 1-9941 Hz) (Figura 2-AIII) con valores máximos de  $\chi''$  a 0 Oe. Estos valores disminuyen suavemente al aumentar el campo magnético estático, por lo que se decidió investigar la dependencia con la temperatura fijando el campo estático a 0 Oe, 1500 Oe y 3000 Oe.

Los gráficos de la componente fuera de fase muestran dependencia con la frecuencia y la temperatura hasta aproximadamente 4 K, evidenciando comportamiento como SMM (Figura 3-AIII). En los gráficos de  $\chi''$  en función de la temperatura se observa un único máximo a 2.2 K (a 10kHz) para los tres campos magnéticos estáticos explorados (Figura 3-AIII). Sin embargo, el perfil asimétrico de estos últimos sugiere la presencia de más de un proceso de relajación. En línea con esta observación, la inspección de los gráficos de Cole-Cole a campo estático variable y a temperatura variable muestran dos semicírculos fusionados, indicativos de dos procesos de relajación con tiempos característicos que son lo suficientemente similares como para no permitir la completa diferenciación de los semicírculos (Figura 4-AIII y 5-AIII). En los gráficos de  $\chi''$  en función de la frecuencia, a campo estático variable, uno de los procesos se destaca claramente como un máximo, mientras que el segundo se observa como un hombro en la región de bajas frecuencias (Figura 4-12). La misma situación se observa en los gráficos de  $\chi''$  en función de la frecuencia medidos a 0, 1500 y 3000 Oe a temperatura variable (Figura 4-13).

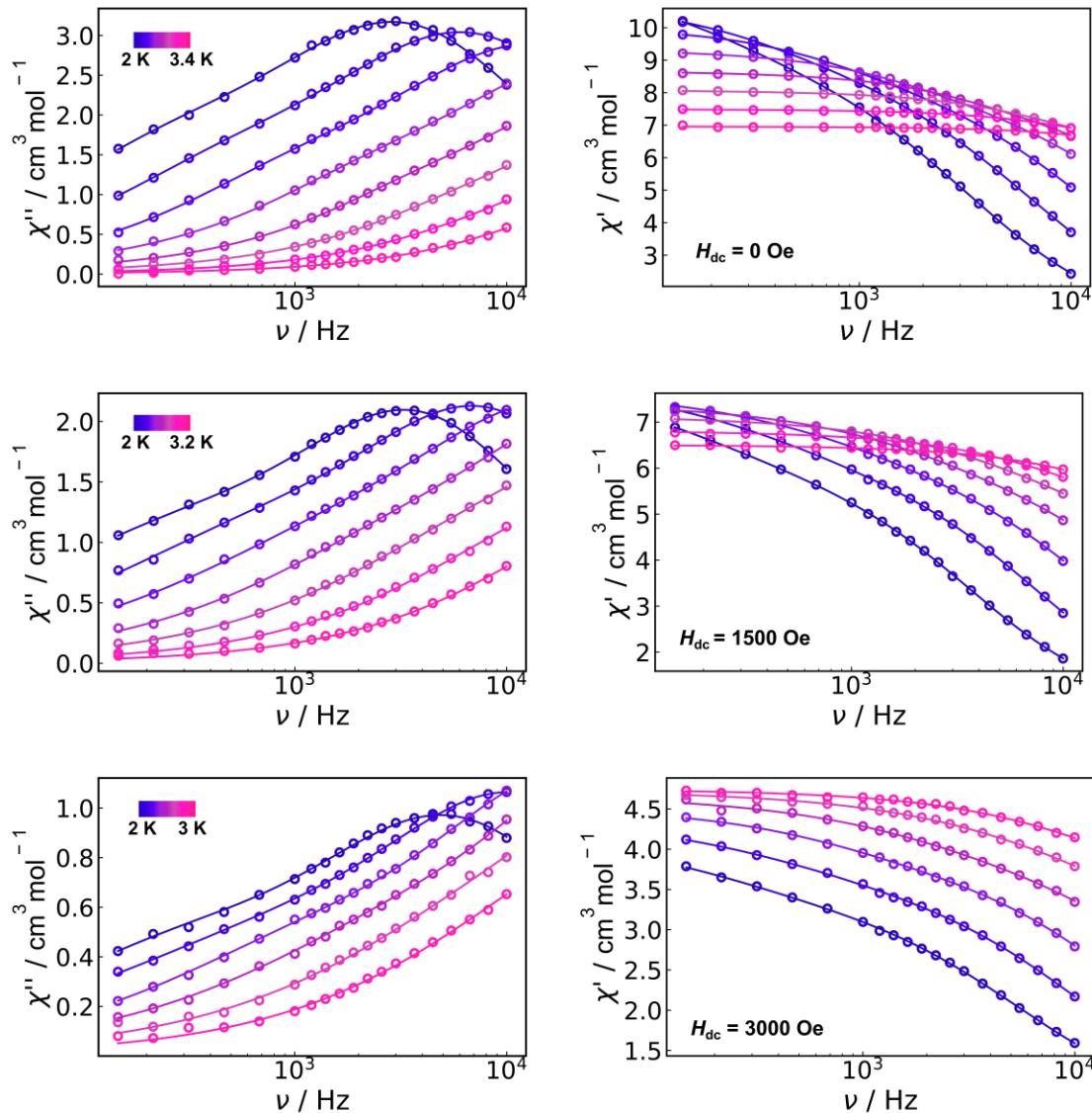


**Figura 4-12.** Gráfico de  $\chi''$  (izquierda) y de  $\chi'$  (derecha) en función de la frecuencia a 2 K bajo campos magnéticos estáticos entre 0-2000 Oe. Los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas corresponden a la simulación de los datos utilizando el modelo de Debye para un proceso doble.

De esta forma, los gráficos de  $\chi'$  y  $\chi''$  en función de la frecuencia, tanto a temperatura como a campo estático variable, se ajustaron a partir del modelo de Debye para un proceso doble según la ecuación (4.3) (Figura 4-12, Figura 4-13 y Tabla 9-AIII), obteniéndose los tiempos de relajación característicos del proceso rápido y del proceso lento (términos relativos) en función de  $T$  y  $H$ .

$$\chi_{a.c}(\omega) = \chi_{S,tot} + \frac{\chi_{T1} - \chi_{S1}}{1 + (i\omega\tau_1)^{1-\alpha_1}} + \frac{\chi_{T2} - \chi_{S2}}{1 + (i\omega\tau_2)^{1-\alpha_2}} \quad (4.3)$$

El conjunto de datos obtenidos para el proceso rápido se ajustó en simultáneo considerando una combinación de mecanismos Raman y Directo (Figura 6-AIII). Si bien se intentó ajustar este conjunto de datos mediante otras combinaciones de mecanismos posibles (por ejemplo, incluyendo el mecanismo de QTM), no se obtuvieron ajustes satisfactorios.



**Figura 4-13.** Gráfico de  $\chi''$  (izquierda) y de  $\chi'$  (derecha) en función de la frecuencia a temperatura variable y 0 Oe (arriba), 1500 Oe (medio) y 3000 Oe (abajo). Los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas corresponden a la simulación de los datos utilizando el modelo de Debye para un proceso doble.

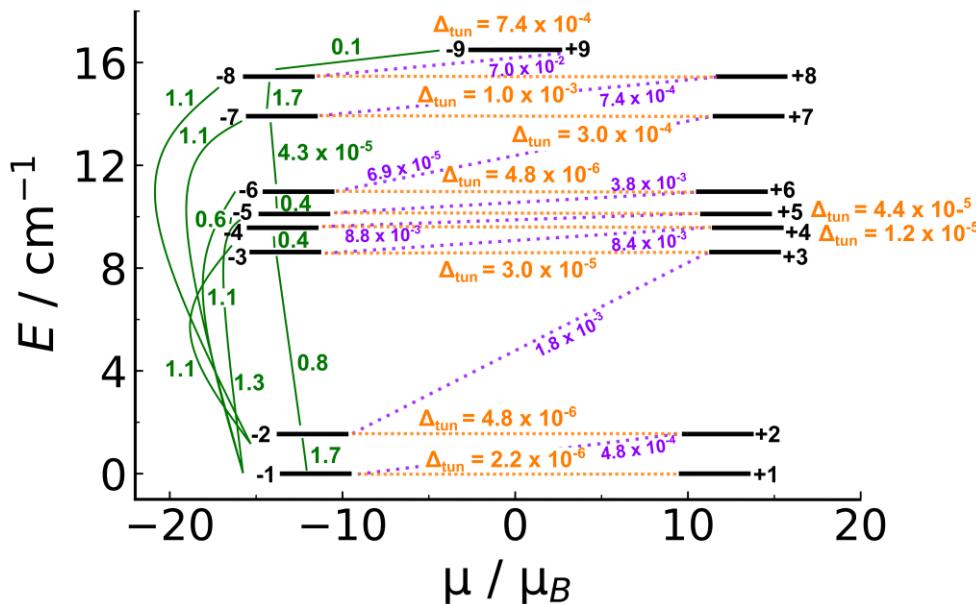
Por otro lado, el conjunto de datos correspondientes al proceso lento se ajustó mediante el mecanismo de Orbach (Figura 7-AIII) obteniéndose valores de  $U_{eff}$  entre 14 - 20 cm<sup>-1</sup>. Los parámetros obtenidos a partir de los ajustes realizados se muestran en la Tabla 4-11.

**Tabla 4-11.** Parámetros obtenidos para los mecanismos de relajación de la magnetización del compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**. PR = proceso rápido y PL = proceso lento.

		<b>Mecanismo</b>	<b>Parámetros</b>
0 Oe	PR	<b>Directo Raman</b>	$\log[A_1(s^{-1}Oe^{-2}K^{-1})] = -2.9(1)$ $n = 9.2 \pm 0.2$ $\log[C(s^{-1}K^{-n})] = 1.6(1)$ $\log[C_1(Oe^2)] = -4.7(5)$ $\log[C_2(Oe^2)] = -4.5(5)$
			$U_{eff} (\text{cm}^{-1}) = 14(1)$ $\log[\tau_0(\text{s})] = -7.6(1)$
	PL	<b>Orbach</b>	$\log[A_1(s^{-1}Oe^{-2}K^{-1})] = -2.9(1)$ $n = 12.6 \pm 0.5$ $\log[C(s^{-1}K^{-n})] = 0.5(1)$ $\log[C_1(Oe^2)] = -5(1)$ $\log[C_2(Oe^2)] = -5(1)$
			$U_{eff} (\text{cm}^{-1}) = 20(1)$ $\log[\tau_0(\text{s})] = -9.2 \pm 0.2$
1500 Oe	PR	<b>Directo Raman</b>	$\log[A_1(s^{-1}Oe^{-2}K^{-1})] = 2.9(1)$ $n = 12.3 \pm 0.4$ $\log[C(s^{-1}K^{-n})] = 0.6(1)$ $\log[C_1(Oe^2)] = -5(1)$ $\log[C_2(Oe^2)] = -5(1)$
	PL	<b>Orbach</b>	$U_{eff} (\text{cm}^{-1}) = 20(1)$ $\log[\tau_0(\text{s})] = -9.2(3)$
3000 Oe	PR	<b>Directo Raman</b>	$\log[A_1(s^{-1}Oe^{-2}K^{-1})] = 2.9(1)$ $n = 12.3 \pm 0.4$ $\log[C(s^{-1}K^{-n})] = 0.6(1)$ $\log[C_1(Oe^2)] = -5(1)$ $\log[C_2(Oe^2)] = -5(1)$
	PL	<b>Orbach</b>	$U_{eff} (\text{cm}^{-1}) = 20(1)$ $\log[\tau_0(\text{s})] = -9.2(3)$

Para comprender el comportamiento magnético AC del compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** y las vías de relajación más probables, se evaluaron las magnitudes de los momentos de transición entre estados y los valores de  $\Delta_{tun}$  entre pares de pseudo-dobletes (Figura 4-14). La magnitud del momento de transición entre dos estados es proporcional a la probabilidad de la transición, mientras que la magnitud del  $\Delta_{tun}$  es directamente proporcional a la probabilidad del tuneleo de la magnetización entre pseudo-dobletes. Para el compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**, se observó que los estados desde  $\pm 1$  hasta  $\pm 6$  corresponden a pseudo-dobletes con momentos magnéticos locales con alto grado de colinealidad, lo cual resulta en valores de  $\Delta_{tun}$  muy pequeños, siendo  $3 \times 10^{-5}$  el máximo valor de  $\Delta_{tun}$  en estos estados. Esta observación es consistente con la ausencia de QTM en los experimentos de susceptibilidad magnética AC. A partir del estado  $\pm 7$ , los valores de  $\Delta_{tun}$  aumentan, alcanzando un valor máximo de  $1.0 \times 10^{-3}$  en

el estado  $\pm 8$ . El momento de transición se encuentra en el orden  $10^{-3} - 10^{-6}$  entre los estados  $-n \rightarrow +n + 1$  ( $1 < n < 7$ ), y tiene un valor de aproximadamente  $10^{-2}$  para la transición  $-8 \rightarrow +9$ . Esta última sugiere que los mecanismos de Orbach y Raman pueden ser operativos. Además, hay distintas transiciones  $-1 \rightarrow -8$  altamente probables (Figura 4-14). Por lo tanto, una probable vía de relajación podría corresponder a la transición entre los estados  $-1 \rightarrow -8$  y  $-8 \rightarrow +9$ . De hecho, el valor experimental de  $U_{eff}$  para el proceso lento concuerda con el valor de  $15 \text{ cm}^{-1}$  para la vía propuesta.



**Figura 4-14.** Diagrama de energías en función del momento magnético para los dobletes de menor energía del compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**. Las líneas color naranja corresponden a transiciones de tuneleo entre dobletes, mientras que las líneas verdes y violetas corresponden a transiciones espín-fonón.

### 4.3. Conclusiones parciales

En este capítulo se investigó el comportamiento magnético de los compuestos **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**, **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** y **3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**, los cuales presentan el motivo {Cr<sup>III</sup><sub>3</sub>Ln<sup>III</sup><sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>}. El análisis de los datos experimentales de magnetismo DC permitió establecer los parámetros de acoplamiento relevantes de los sistemas, encontrándose que el acoplamiento anti-ferromagnético Cr(III)-Ln(III), con una magnitud moderada, predomina sobre los parámetros de acoplamiento de intercambio Cr(III)-Cr(III) y

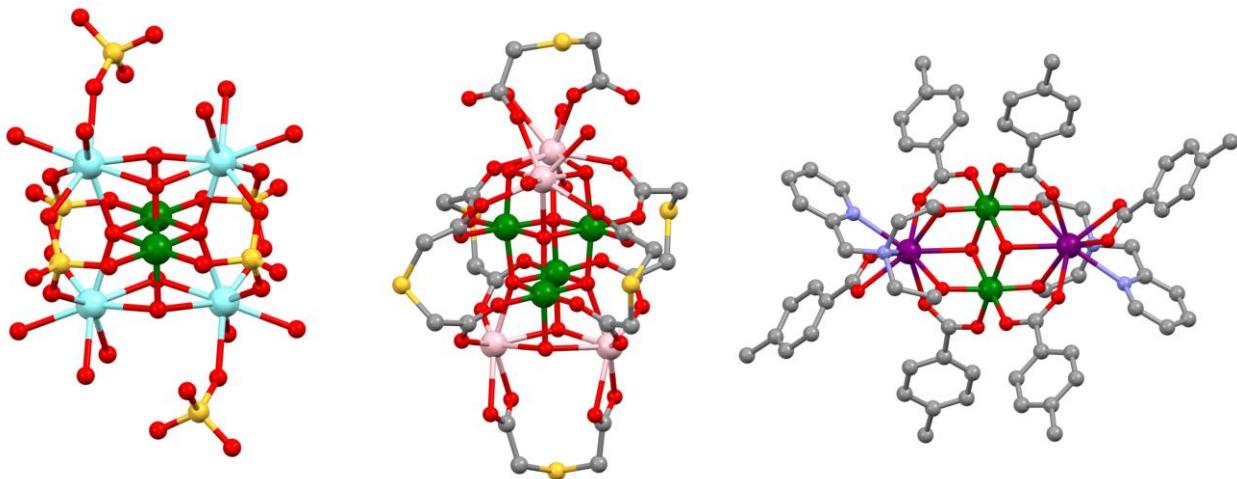
Ln(III)-Ln(III) que son muy pequeños. En particular, en el caso de **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mde<sub>A</sub><sub>3</sub>** se observó comportamiento como SMM, identificándose dos procesos de relajación de la magnetización. El proceso rápido de relajación se vinculó a los mecanismos Raman y Directo, y el proceso lento se asoció al mecanismo de Orbach.

El estudio computacional *ab-initio* del compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mde<sub>A</sub><sub>3</sub>** reveló que los ejes principales del doblete fundamental de los iones Dy<sub>2</sub> y Dy<sub>3</sub> aislados se encuentran cercanos a la colinealidad, mientras que el de Dy<sub>1</sub> es ortogonal a estos últimos. De esta forma, las componentes axiales de los estados fundamentales de los tensores *g* de los iones aislados Dy<sub>2</sub> y Dy<sub>3</sub> son las que predominan, orientando los momentos magnéticos locales del sistema acoplado. En particular, se observó que debido a que los ejes principales de los iones Dy<sub>2</sub> y Dy<sub>3</sub> no son exactamente colineales, el momento magnético del ion Cr<sub>2</sub> se alinea en una dirección intermedia. Además, en los pseudo-dobletes de menor energía del sistema acoplado, se vio que los momentos magnéticos locales se acercan a la colinealidad, lo que explica los pequeños valores de  $\Delta_{tun}$ , y, en consecuencia, la ausencia de QTM en los experimentos de susceptibilidad magnética AC.

## Capítulo 5. Familia {Cr<sup>III</sup><sub>4</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>} (Ln = Gd, Dy / Y)}

### 5.1. Introducción

En los capítulos anteriores se presentaron compuestos donde el acoplamiento Cr(III)-Cr(III) es despreciable respecto del acoplamiento de intercambio Cr(III)-Ln(III), el cual es el dominante. Se ha visto que, en el caso de los compuestos que poseen iones Ln(III) anisotrópicos, este acoplamiento juega un papel crucial en el ordenamiento energético de los pseudo-dobletes resultantes en el sistema acoplado. La topología de los centros metálicos en estos compuestos evita que el acoplamiento Cr(III)-Cr(III) sea significativo, ya que estos iones no están directamente conectados por un ligando puente. No obstante, se han reportado compuestos que contienen iones Cr(III) y Dy(III) que presentan motivos metálicos del tipo  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_4\}$ ,<sup>125-127</sup>  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_4\}$ <sup>128</sup> y  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2\}$ <sup>124,129</sup> (Figura 5-1), donde los iones Cr(III) se encuentran directamente puenteados por un ligando. En los primeros dos casos, los acoplamientos de intercambio Cr(III)-Cr(III) reportados son  $J_{\text{CrCr}} = 3.6 \text{ cm}^{-1}$  para un compuesto  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Y}^{\text{III}}_4\}$ ,<sup>126</sup> y  $J_{\text{CrCr}} = -0.3 \text{ cm}^{-1}$  y  $J_{\text{CrGd}} = -2.4 \text{ cm}^{-1}$  para un compuesto  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Gd}^{\text{III}}_4\}$ .<sup>128</sup> Los compuestos análogos isoestructurales que poseen iones Ln(III) anisotrópicos muestran comportamiento SMM entre 2-4 K. Sin embargo, no ha sido reportado para ellos el estudio de la naturaleza y magnitud de las interacciones de intercambio Cr(III)-Ln(III). El tercer caso corresponde al compuesto  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2(p\text{-Me-PhCO}_2)_6(\text{pmide})_2]$  con un motivo tetranuclear mariposa de tipo I, donde a diferencia del tipo II, los iones Cr(III) ocupan la posición del cuerpo y los iones Dy(III) ocupan la posición de las alas. En este caso se ha reportado  $J_{\text{CrCr}} = -0.3 \text{ cm}^{-1}$  y  $J_{\text{CrDy}} = -0.5 \text{ cm}^{-1}$ , atribuyéndose la falta de comportamiento SMM al débil acoplamiento Cr(III)-Cr(III).<sup>129</sup> De hecho, los compuestos isoestructurales que reemplazan los iones Cr(III) por iones Mn(III) y Fe(III) presentan acoplamientos M(III)-M(III) de mayor magnitud y muestran comportamiento SMM.<sup>129,130</sup>



**Figura 5-1.** Estructura molecular del compuesto  $\{Cr^{III}2Y^{III}4\}$  (izquierda),  $\{Cr^{III}4Gd^{III}4\}$  (centro) y  $\{Cr^{III}2Dy^{III}\}$  (derecha). Código de colores: Dy (violeta), Gd (rosa), Y (turquesa), Cr (verde), O (rojo), N (celeste), C (gris), S (amarillo). Los átomos de H se han omitido para mayor claridad.

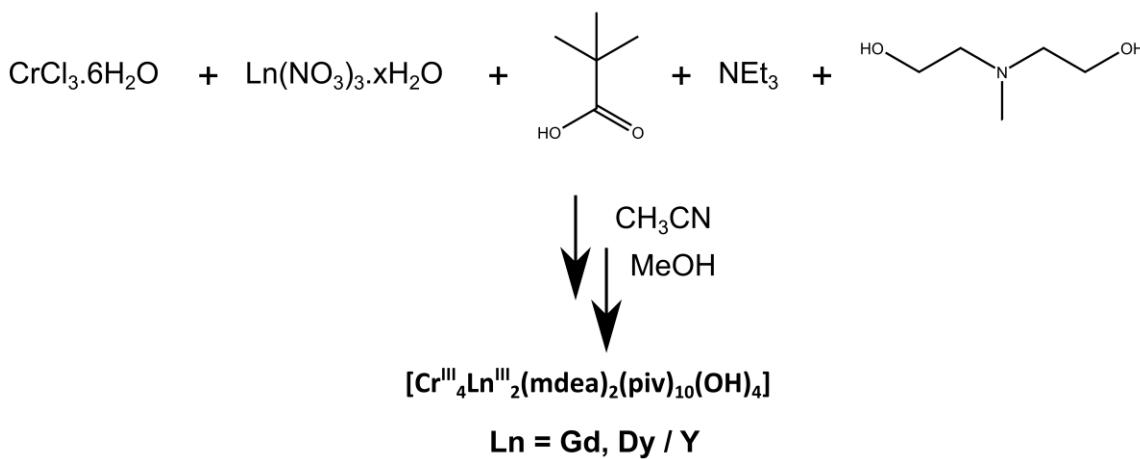
Los compuestos enumerados anteriormente constituyen ejemplos de sistemas Cr(III)/Ln(III) que poseen ligandos puente que confieren acoplamientos de intercambio Cr(III)-Cr(III) débiles y no se han encontrado en bibliografía ejemplos de sistemas Cr(III)/Ln(III) que exhiban acoplamiento de intercambio Cr(III)-Cr(III) cuya magnitud sea dominante sobre el acoplamiento Cr(III)-Ln(III). En este capítulo se presenta la preparación y caracterización magnética del compuesto  $[Cr^{III}4Ln^{III}2(mdea)_2(piv)_{10}(OH)_4]$ . En este compuesto, el acoplamiento de intercambio Cr(III)-Cr(III) es el dominante, y se analiza su efecto en la dinámica de la relajación de la magnetización. De forma complementaria, se estudian los compuestos isoestructurales magnéticamente isotrópicos que reemplazan los iones Dy(III) por los iones Gd(III) e Y(III).

## 5.2. Resultados y discusión

### 5.2.1. Estrategia sintética

La mezcla de  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  con N-metildietanolamina en acetonitrilo, seguida por el agregado sucesivo de  $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ , ácido piválico y trietilamina, da lugar a una solución violeta (Figura 5-2). Luego de unos días de evaporación lenta se observan dos

tipos de cristales: prismas rosas y violetas. Los cristales rosas, que son los más abundantes, corresponden al compuesto {Cr<sup>III</sup><sub>3</sub>Ln<sup>III</sup><sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>} cuya familia fue descripta en el Capítulo 4. Los cristales violetas aparecen en menor cantidad, y su análisis por DRX de monocrystal indica que corresponden a un compuesto de fórmula: [Cr<sup>III</sup><sub>4</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>(mdea)<sub>2</sub>(piv)<sub>10</sub>(OH)<sub>4</sub>] (Ln = Gd, Dy) (Figura 5-3). La diferencia de solubilidad en metanol entre los cristales rosas y violetas permite aislar estos últimos de forma pura. Al reemplazar Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O por Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O, se obtiene el compuesto isoestructural conteniendo Y(III). El procedimiento sintético detallado está descripto en la sección 7.2.3. La nomenclatura utilizada en esta tesis para esta familia de compuestos es **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**, **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**.

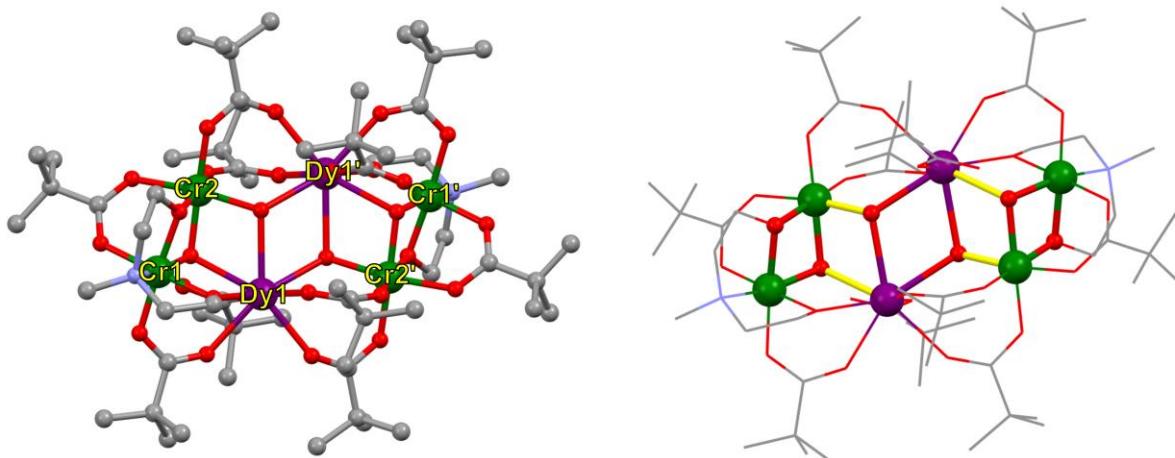


**Figura 5-2.** Esquema sintético de los compuestos **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**, **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**.

### 5.2.2. Caracterización y descripción estructural

Los compuestos **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**, **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** son isoestructurales y cristalizan en el grupo espacial *P2<sub>1</sub>/n*, el cual contiene entre sus elementos de simetría un centro de inversión ubicado en el centro de la molécula. Debido a este centro de inversión, la unidad asimétrica se compone de la mitad de la molécula y contiene, además, dos moléculas de agua de solvente. Además, el centro de inversión impone que los iones Ln(III) sean química y magnéticamente equivalentes entre sí, al igual que los pares Cr1/Cr2 y Cr1'/Cr2'. Los datos cristalográficos de cada

uno de los compuestos se encuentran en la Tabla 1-AIV.



**Figura 5-3.** Izquierda: Estructura molecular del compuesto  $[\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Dy}^{\text{III}}_2(\text{mdea})_2(\text{piv})_{10}(\text{OH})_4]$ . Derecha: Centro metálico  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Dy}^{\text{III}}_2\}$  donde se remarcán los dímeros  $\{\text{Cr}(\text{III})_2\}/\{\text{Ln}(\text{III})_2\}/\{\text{Cr}(\text{III})_2\}$ .

El motivo hexanuclear metálico  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_2\}$  puede describirse como tres unidades diméricas  $\{\text{Cr}(\text{III})_2\}/\{\text{Ln}(\text{III})_2\}/\{\text{Cr}(\text{III})_2\}$  (Figura 5-3) conectadas a través de puentes  $\mu_2$ -*syn-syn*-pivalato,  $\mu_3$ -hidróxido y  $\mu_2$ -alcóxido del ligando mdea<sup>2-</sup>. En cada uno de los dímeros  $\{\text{Cr}(\text{III})_2\}$ , los iones Cr(III) están puenteados por grupos hidróxido y alcóxido, mientras que en el dímero  $\{\text{Ln}(\text{III})_2\}$ , los iones Ln(III) están puenteados por dos grupos hidróxido. Los iones Cr(III) y Ln(III) se conectan entre sí mediante distintos puentes Cr(III)-Ln(III). El primero de ellos conecta los iones Cr1-Ln1 a través de un puente triple que involucra un pivalato, un hidróxido y un alcóxido. El segundo conecta los iones Cr2-Ln1 mediante un puente hidróxido doble. El tercero conecta los iones Cr2'-Ln1 e involucra un puente triple conformado por dos pivalatos y un hidróxido.

Los iones Cr1 se encuentran hexa-coordinados a un átomo de N del ligando de la mdea<sup>2-</sup>, y cinco átomos de O provenientes de los dos alcóxidos del ligando mdea<sup>2-</sup>, un hidróxido y dos pivalatos. Los iones Cr2 poseen el mismo número de coordinación, conformado por seis átomos de O provenientes de tres pivalatos, dos hidróxidos y un alcóxido del ligando mdea<sup>2-</sup>. En ambos casos, el valor mínimo de CShM indica una geometría octaédrica levemente distorsionada (Tabla 5-1). Las distancias de enlace

Cr(III)-O y Cr(III)-N (Tabla 5-2 y Tabla 2-AIV) son similares entre los compuestos **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**, **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**, lo que sugiere que son independientes de la identidad del ion Ln(III).

**Tabla 5-1.** Valores mínimos de CShM calculados para los iones Cr(III) (NC = 6) y Dy(III) (NC = 8) de los compuestos **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**, **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**.

	<b>1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>			<b>2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>			<b>3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>		
	<b>Cr1</b>	<b>Cr2</b>	<b>Ln1</b>	<b>Cr1</b>	<b>Cr2</b>	<b>Ln1</b>	<b>Cr1</b>	<b>Cr2</b>	<b>Ln1</b>
<b>CShM (Oh)</b>	0.553	0.455	-	0.556	0.423	-	0.555	0.430	-
<b>CShM (SAP)</b>	-	-	0.921	-	-	0.902	-	-	0.883

El entorno de coordinación de los iones Ln(III) incluye ocho átomos de O provenientes de tres grupos hidróxidos, un alcóxido del ligando mdea<sup>2-</sup>, tres μ<sub>2</sub>-pivalatos y un pivalato mono-coordinado. De esta manera, los iones Ln(III) se encuentran octa-coordinados, resultando en una geometría de antíprisma cuadrado (SAP) según indican los valores mínimos de CShM (Tabla 5-1). Las distancias de enlace Ln(III)-O (Tabla 5-2 y Tabla 2-AIV) de **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** son menores a las que se observan en **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**, de acuerdo con el menor radio del ion Dy(III) en comparación con el ion Gd(III). El enlace más corto Ln(III)-O corresponde al átomo de O del pivalato mono-coordinado, mientras que el enlace más largo corresponde al átomo de O de un grupo μ<sub>3</sub>-hidróxido.

**Tabla 5-2.** Distancias de enlace (d) M(III)-O más cortas y largas (M = Cr o Ln) y distancia de enlace Cr(III)-N dentro de los compuestos estudiados. Los valores se expresan en Å.

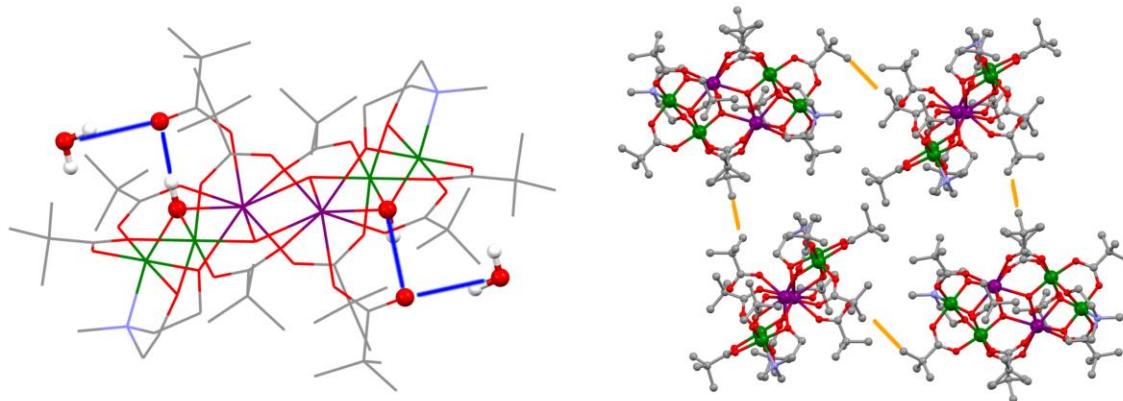
	<b>1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>			<b>2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>			<b>3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>		
	<b>Cr1</b>	<b>Cr2</b>	<b>Ln1</b>	<b>Cr1</b>	<b>Cr2</b>	<b>Ln1</b>	<b>Cr1</b>	<b>Cr2</b>	<b>Ln1</b>
<b>d mín. M-O</b>	1.933(7)	1.943(8)	2.329(7)	1.938(5)	1.936(7)	2.300(7)	1.927(8)	1.941(9)	2.294(9)
<b>d máx. M-O</b>	1.990(7)	2.000(8)	2.510(6)	1.993(7)	2.001(7)	2.477(5)	1.995(9)	2.001(8)	2.469(7)
<b>d media M-O</b>	1.954(8)	1.967(8)	2.400(7)	1.957(6)	1.965(6)	2.377(6)	1.955(8)	1.963(8)	2.364(8)
<b>d Cr-N</b>	2.09(1)	-	-	2.100(8)	-	-	2.09(1)	-	-

Las distancias de enlace metal-metal intra-moleculares se detallan en la Tabla 5-3. Estas distancias indican mayor cercanía entre Ln1 y el dímero que contiene a los iones Cr1 y Cr2 (Figura 1-AIV). Se observa que las distancias Cr(III)-Ln(III) y Ln(III)-Ln(III) son mayores para el compuesto **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** que para el compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**, en concordancia con el tamaño del radio de los iones Ln(III). Sin embargo, esto no parece influir en las distancias de enlace Cr(III)-Cr(III).

**Tabla 5-3.** Distancias de enlace M(III)-M(III) (M = Cr, Ln) intra-moleculares en los compuestos estudiados.

	<b>1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>	<b>2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>	<b>3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>
<b>Dist. Ln1-Ln1' / Å</b>	4.0815(7)	4.0387(5)	4.028(2)
<b>Dist. Ln1-Cr1' / Å</b>	5.997(2)	5.965(2)	5.951(2)
<b>Dist. Ln1-Cr1 / Å</b>	3.332(2)	3.319(1)	3.306(2)
<b>Dist. Ln1-Cr2' / Å</b>	3.835(2)	3.812(1)	3.804(2)
<b>Dist. Ln1-Cr2 / Å</b>	3.580(2)	3.559(1)	3.547(2)
<b>Dist. Cr1-Cr2 / Å</b>	2.906(2)	2.905(2)	2.899(3)

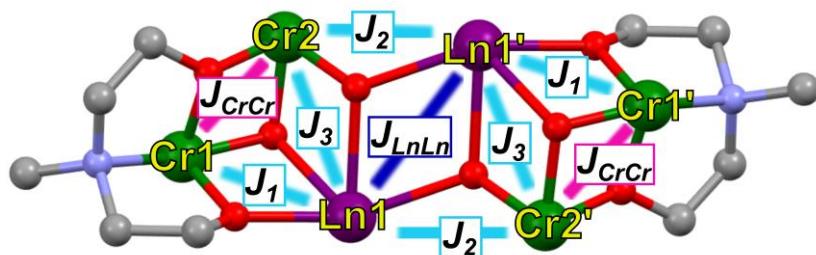
Se observan interacciones de puente hidrógeno intra-moleculares entre el grupo hidróxido, que actúa como donor de H, y el átomo de O libre del pivalato mono-coordinado (Figura 5-4). Este último también participa en interacciones puente de hidrógeno con las moléculas de agua de solvente. No obstante, ninguna de estas interacciones forma una red de puentes de hidrógeno inter-molecular. En consecuencia, el empaquetamiento cristalino se sostiene principalmente a partir de las interacciones C-H...C-H entre los grupos metilo de los pivalatos (Figura 5-4). Como resultado de este tipo de empaquetamiento, se observa que las distancias inter-moleculares más cortas (Tabla 4-AIV) son más de tres veces mayores que las distancias intra-moleculares, lo que indica que los motivos metálicos {Cr<sup>III</sup><sub>4</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>} están suficientemente separados entre sí.



**Figura 5-4.** Izquierda: Interacciones de hidrógeno (líneas azules) en el compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**. Derecha: Interacciones C-H...C-H (líneas naranjas) que dan lugar al empaquetamiento cristalino de la molécula.

### 5.2.3. Propiedades magnéticas DC

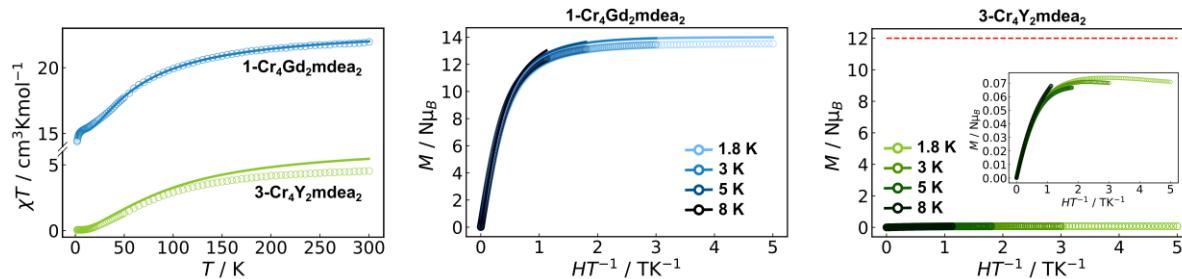
Tal como se vino enunciando a lo largo de los capítulos anteriores, el análisis de las propiedades magnéticas DC proporciona información sobre la estructura electrónica de los sistemas bajo estudio, en particular sobre el ordenamiento energético de los niveles de menor energía y su población relativa a diferentes temperaturas. La identidad de estos estados está fuertemente influenciada por los iones metálicos que componen el sistema, así como por las distintas interacciones de acoplamiento entre ellos. En la Figura 5-5 se muestra el esquema de acoplamiento general dentro del motivo metálico  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_2\}$ . A continuación, se estudian las propiedades magnéticas DC de los compuestos magnéticamente isotrópicos **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**, y se analiza posteriormente el compuesto anisotrópico **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**.



**Figura 5-5.** Esquema de acoplamiento dentro del motivo hexanuclear  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_2\}$ .

### 5.2.3.1 Sistemas isotrópicos: 1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub> y 3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>

De acuerdo con la ley de Curie ( $\chi T = C$ ), el valor esperado de  $\chi T$  a temperatura ambiente para cuatro iones Cr(III) ( $S = 3/2, g = 2.0, C_{Cr^{III}} = 1.87 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ) y dos iones Gd(III) ( $S = 7/2, g = 2.0, C_{Gd^{III}} = 7.88 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ) aislados es  $23.3 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ , el cual resulta similar al valor de  $22.0 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  obtenido experimentalmente a temperatura ambiente para el compuesto **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**. Para este compuesto, se observa que los valores de  $\chi T$  disminuyen suavemente al disminuir la temperatura hasta aproximadamente 100 K. Por debajo de esta temperatura, la disminución se vuelve más pronunciada, alcanzando un valor mínimo de  $14.3 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  a 1.8 K (Figura 5-6). El comportamiento observado en la curva de  $\chi T$  vs  $T$  podría explicarse por un acoplamiento anti-ferromagnético dominante entre los centros metálicos.



**Figura 5-6.** Izquierda: Gráfico de  $\chi T$  vs  $T$  de los compuestos **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**. Medio: Gráfico de  $M$  vs  $H/T$  del compuesto **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**. Derecha: Gráfico de  $M$  vs  $H/T$  del compuesto **3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**, la línea punteada roja corresponde al valor de  $M$  esperado para 4 iones Cr<sup>III</sup> aislados. El gráfico interno muestra el detalle entre 0 – 0.07  $N\mu_B$ , que sugiere la presencia de una mínima impureza paramagnética. En todos los casos, los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas corresponden a las simulaciones de los datos especificadas en el texto.

Para este compuesto, el gráfico de  $M$  vs  $H/T$  muestra superposición de las isotermas (Figura 5-6), con saturación de la magnetización a 1.8 y 3 K. Dado que los iones Gd(III) y Cr(III) poseen valores de  $g \approx 2.0$ , se espera que  $M_{sat} \approx 2S$  para el sistema acoplado, donde  $S$  es el espín total del multiplete fundamental. Por lo tanto, el valor observado en la saturación de la magnetización de  $13.5 N\mu_B$  se correspondería a un estado fundamental con  $S = 7$ , en caso de que este estuviera suficientemente aislado de los primeros multipletes excitados.

Las interacciones de intercambio dentro del motivo metálico {Cr<sup>III</sup><sub>4</sub>Gd<sup>III</sup><sub>2</sub>} del compuesto **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** pueden analizarse utilizando el HDvV, ya que estos iones poseen momento angular orbital de primer orden nulo. El esquema de acoplamiento de la Figura 5-5 muestra tres parámetros distintos de acoplamiento de intercambio Cr(III)-Gd(III). Sin embargo, los datos magnéticos DC experimentales no permiten discriminar entre estos parámetros, por lo que se utilizó un único  $J_{CrGd}$  para evitar la sobreparametrización del modelo. Además, el ajuste de los datos DC pudo realizarse satisfactoriamente teniendo en cuenta los parámetros  $J_{CrCr}$  y  $J_{CrGd}$ , por lo que la magnitud de  $J_{GdGd}$  no influye significativamente en las curvas de magnetización y susceptibilidad. Así, el hamiltoniano de espín que describe el sistema es:

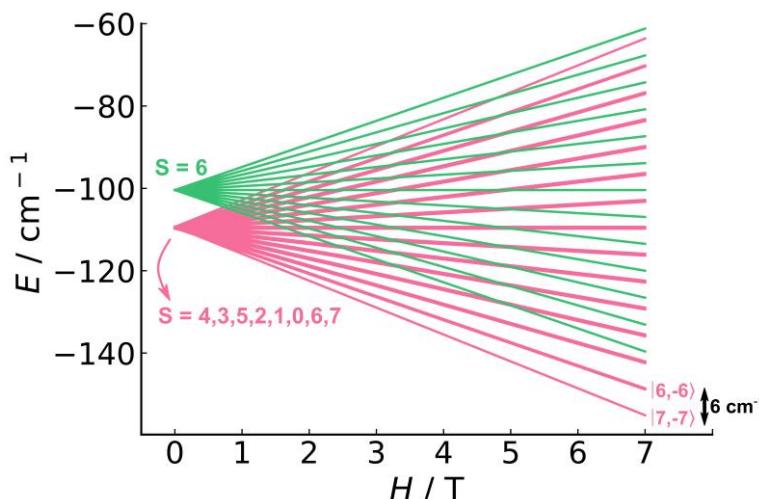
$$\begin{aligned}\hat{H} = g\mu_B H \sum \hat{S}_{Gd,Cr} - 2J_{CrCr}(\hat{S}_{Cr1}\hat{S}_{Cr2} + \hat{S}_{Cr1'}\hat{S}_{Cr2'}) \\ - 2J_{GdCr} \left( \sum_{i=1,2,2'} \hat{S}_{Cri}\hat{S}_{Gd_1} + \sum_{i=1',2,2'} \hat{S}_{Cri}\hat{S}_{Gd_1'} \right)\end{aligned}\quad (5.1)$$

Las curvas de magnetización reducida y susceptibilidad magnética fueron ajustadas en simultáneo (Figura 5-6) a partir del hamiltoniano de la ecuación (5.1), obteniéndose como parámetros de ajuste  $g = 2.00(1)$ ,  $J_{CrCr} = -7.1(1) \text{ cm}^{-1}$  y  $J_{CrGd} = -0.5(1) \text{ cm}^{-1}$ . Además, los parámetros de acoplamiento de intercambio isotrópico Cr(III)-Gd(III) fueron calculados mediante BS-DFT, permitiendo diferenciar entre los tres valores de  $J_{CrGd}$  (Tabla 5-4). El valor medio obtenido a partir de estos cálculos coincide con el valor obtenido experimentalmente utilizando el hamiltoniano de espín. Los cálculos BS-DFT muestran que  $J_1$  es de naturaleza anti-ferromagnética y posee un valor absoluto mayor al de  $J_3$  y  $J_2$  (los cuales son débilmente ferromagnéticos). Este resultado es coherente con las relaciones magneto-estructurales discutidas en el Capítulo 2 (ver sección 2.2.3.1), ya que el ángulo medio Cr1-O-Gd1 ( $100.4(3)^\circ$ ) y la distancia Cr1-Gd1 ( $3.332(2) \text{ \AA}$ ) asociadas a  $J_1$  son menores a los ángulos medios Cr2-O-Gd1 ( $107.2(3)$ ) y Cr2-O-Ln1' ( $120.9(3)$ ), así como a las distancias Cr2-Ln1 ( $3.580(2) \text{ \AA}$ ) y Cr2-Ln1' ( $3.853(2) \text{ \AA}$ ) asociadas a  $J_3$  y  $J_2$  respectivamente. Un análisis similar se puede aplicar al comparar los valores absolutos de las constantes de acoplamiento Cr(III)-Gd(III) experimentales de

los compuestos basados en iones Cr(III) y Gd(III) presentados en esta Tesis, donde se observa que  $J_{CrGd}$  (**1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**) >  $J_{CrGa}$  (**1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**) >  $J_{CrGd}$  (**1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**). Esta tendencia puede atribuirse a que el compuesto **1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** presenta el ángulo medio Cr(III)-O-Gd(III) más pequeño y la distancia media Cr(III)-Gd(III) más corta, seguido por **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** y, finalmente, por **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**.

Aunque no se pudo determinar un valor para  $J_{GdGa}$  a partir de los datos experimentales, los cálculos de BS-DFT muestran que su magnitud es menor que la de  $J_{CrGd}$ , lo cual explica su escasa influencia en los datos de magnetismo DC (Tabla 5-4). Además, el débil acoplamiento  $J_{GdGd}$  calculado concuerda con los valores de 0.03 cm<sup>-1</sup> y 0.00 cm<sup>-1</sup> derivados de las correlaciones dadas por las ecuaciones (2.2) y (2.3) respectivamente.

A partir de los resultados obtenidos, puede determinarse que a campo magnético nulo el estado fundamental corresponde a un  $S = 4$ , seguido por los estados excitados  $S = 3, 5, 2, 1, 0, 6$  y  $7$ , cuyas energías se encuentran a menos de 0.5 cm<sup>-1</sup> del estado fundamental (Figura 5-7). La distribución de Boltzmann muestra que a 7 T la población del estado fundamental es del 99% (a 1.8 K), 90% (a 3 K), 66% (a 5 K) y 33% (a 8 K), lo cual es consistente con la saturación de la magnetización observada a 1.8 y 3 K, así como con la ausencia del régimen de saturación a 5 y 8 K. En estos casos, el estado fundamental corresponde al  $M_S = -7$  del multiplete  $S = 7$ , lo cual concuerda con el valor de saturación de la magnetización de  $13.5 N\mu_B$  observado experimentalmente. A 7 T, el primer estado excitado corresponde al  $M_S = -6$  del multiplete  $S = 6$  y se encuentra 6 cm<sup>-1</sup> por encima del estado fundamental. Es importante señalar que, a campo nulo, los ocho multipletes de menor energía se encuentran poblados de forma similar y concentran el 100% (a 1.8 K), 99% (a 3 K), 90% (a 5 K) y 67% (a 8 K) de la población total de estados. Por lo tanto, entre 1.8 y 5 K, a campo magnético nulo, el estado fundamental consta de 64 niveles pseudo-degenerados.



**Figura 5-7.** Desdoblamiento de Zeeman para los multipletes de menor energía del compuesto **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**.

En el caso del compuesto **3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**, el carácter diamagnético del ion Y(III) ( $S = 0$ ) elimina las interacciones Ln(III)-Cr(III) y Ln(III)-Ln(III), dejando únicamente las interacciones Cr(III)-Cr(III). Por lo tanto, desde el punto de vista magnético, este compuesto es análogo a dos dímeros de Cr(III) aislados. La ley de Curie indica que el valor esperado de  $\chi T$  a temperatura ambiente para cuatro iones Cr(III) ( $S = 3/2, g = 2.0, C_{Cr^{III}} = 1.87 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ) no interactuantes es de  $7.5 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ . Este valor es significativamente mayor que el valor experimental de  $4.3 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$  observado a temperatura ambiente para el compuesto, lo cual puede atribuirse a la presencia de interacciones de acoplamiento de intercambio anti-ferromagnético entre los iones Cr(III) dentro de cada dímero. El comportamiento de la curva de  $\chi T$  al disminuir la temperatura es similar al observado para el compuesto **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**, mostrando una disminución pronunciada por debajo de 100 K, hasta alcanzar un valor cercano a cero a 2 K (Figura 5-6). Este comportamiento es consistente con un acoplamiento de intercambio anti-ferromagnético Cr(III)-Cr(III), lo que resulta en un estado fundamental diamagnético.

Para el compuesto **3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**, las curvas de  $M$  vs  $H/T$  (Figura 5-6) muestran valores de magnetización reducida muy pequeños, lo cual es consistente con un estado fundamental diamagnético. Dado que los iones Cr(III) e Y(III) poseen momento angular orbital de primer orden nulo, cada uno de los dímeros del compuesto puede abordarse

con un hamiltoniano de espín convencional. Dentro de este, el HDvV tiene en cuenta el acoplamiento de intercambio Cr(III)-Cr(III) con un único parámetro de acoplamiento isotrópico  $J_{CrCr}$ . Así, el hamiltoniano que describe al sistema es:

$$\hat{H} = g\mu_B H(\hat{S}_1 + \hat{S}_2) - 2J_{CrCr}\hat{S}_1\hat{S}_2 \quad (5.2)$$

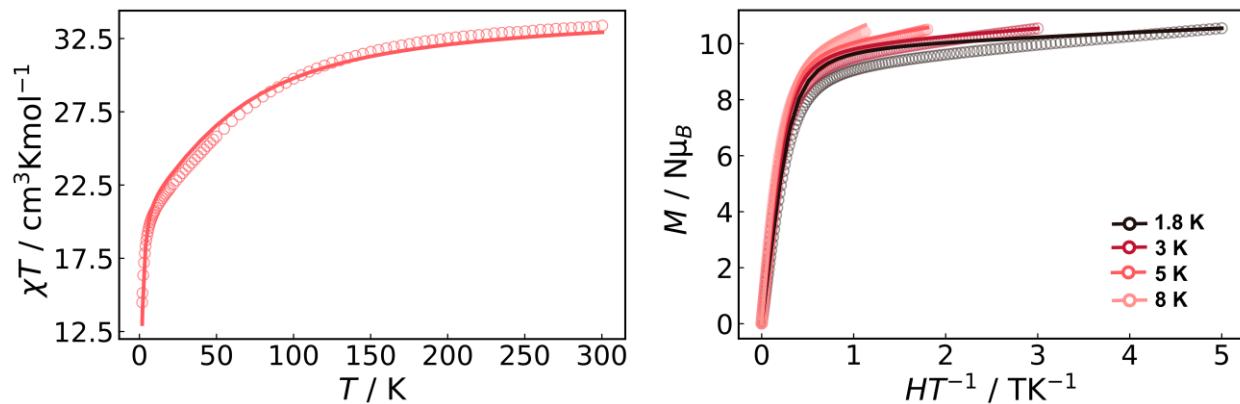
Los parámetros obtenidos del ajuste de la curva de  $\chi T$  vs  $T$  usando la ecuación (5.2) son  $g = 1.95(1)$  y  $J_{CrCr} = -16.0(1) \text{ cm}^{-1}$  (Figura 5-6). Este valor es consistente con el obtenido mediante cálculos BS-DFT (Tabla 5-4). Se ha reportado que en distintos dímeros Cr(III)-Cr(III) triplemente puenteados por un grupo carboxilato y dos alcóxidos de dietanolamina, el ángulo Cr(III)-O-Cr(III) influye fuertemente en la naturaleza del acoplamiento de intercambio Cr(III)-Cr(III), siendo favorecido el acoplamiento anti-ferromagnético para ángulos entre  $83^\circ$  y  $98^\circ$ .<sup>131,132</sup> En el caso de **3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**, los ángulos Cr(III)-O-Cr(III) son de  $96.26^\circ$  y  $95.75^\circ$ , lo cual respalda la naturaleza AF del acoplamiento Cr(III)-Cr(III). Según el modelo de la ecuación (5.2), la naturaleza anti-ferromagnética del acoplamiento de intercambio Cr(III)-Cr(III) da lugar a un estado fundamental  $S = 0$ , que está poblado en más del 97% a las distintas temperaturas y campos magnéticos aplicados, lo cual es consistente con los bajos valores de magnetización reducida observados (atribuibles a una pequeña fracción de impureza paramagnética).

**Tabla 5-4.** Valores (en  $\text{cm}^{-1}$ ) obtenidos experimentalmente y mediante BS-DFT para las constantes de acoplamiento de intercambio de los compuestos **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**.

	$J_{CrLn} / \text{cm}^{-1}$		$J_{CrCr} / \text{cm}^{-1}$		$J_{LnLn} / \text{cm}^{-1}$		
	<i>exp</i>	<i>BS-DFT</i>	<i>exp</i>	<i>BS-DFT</i>	<i>exp</i>	<i>BS-DFT</i>	
<b>1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>	-0.5(1)	0.09 ( $J_2$ ) 0.09 ( $J_3$ ) -1.4 ( $J_1$ ) (media = -0.4)	-	-7.1(1)	-9.7	-	-0.014
<b>3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>	-	-	-16.0(1)	-9.0	-	-	

### 5.2.3.2 Sistema anisotrópico: 2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>

Para el compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**, el valor de  $\chi T$  observado a 300 K es de 33.4 cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup>, el cual es cercano al valor de 35.8 cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup> esperado según la ley de Curie para cuatro iones Cr(III) ( $S = 3/2, g = 2.0, C_{Cr^{III}} = 1.87 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ) y dos iones Dy(III) ( $J = 15/2, g = 4/3, C_{Dy^{III}} = 14.17 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ) no interactuantes. Al disminuir la temperatura,  $\chi T$  disminuye gradualmente, con una caída más pronunciada por debajo de 100 K (de forma similar a lo observado para los compuestos que contienen Gd(III) e Y(III)), alcanzando un valor mínimo de 14.5 cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup> a 1.8 K (Figura 5-8). Este comportamiento puede atribuirse al despoblamiento de los ocho dobletes no degenerados del ion Dy(III) debido al efecto del campo cristalino y/o a un efecto predominante de interacciones de intercambio anti-ferromagnéticas.



**Figura 5-8.** Gráfico de  $\chi T$  vs  $T$  (izquierda) y gráfico de  $M$  vs  $H/T$  (derecha) del compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**. Los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas corresponden a las simulaciones de los datos especificadas en el texto.

Para este compuesto, las curvas de  $M$  vs  $H/T$  no muestran superposición de las isotermas (Figura 5-8) lo cual puede atribuirse a la existencia de estados excitados de baja energía dados por el acoplamiento Cr(III)-Cr(III) y Cr(III)-Dy(III). Para un ion Dy(III), cuyo estado fundamental corresponde a  $M_J = \pm 15/2$  y se comporta como un espín efectivo  $\tilde{s} = 1/2$  con  $g_{eff} = 20$ , la saturación de la magnetización se alcanzaría a  $5 N\mu_B$ . El máximo valor de magnetización observado para el compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** es de  $10.5 N\mu_B$ , el cual es consistente con la presencia de dos iones Dy(III) aislados (que

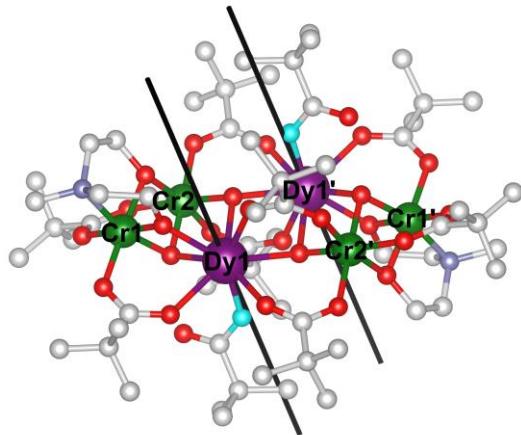
cumplen las condiciones anteriores) y dos pares de iones Cr(III) acoplados anti-ferromagnéticamente.

Como ya se discutió en capítulos anteriores, el análisis del magnetismo DC de un compuesto que posee el ion Dy(III), no puede realizarse mediante el formalismo del hamiltoniano de espín. Por lo tanto, es necesario recurrir a cálculos *ab-initio* para comprender el comportamiento magnético de los iones Cr(III) y Dy(III) aislados y del sistema acoplado. La presencia del centro de inversión garantiza la equivalencia entre los dos iones Dy(III), así como entre los pares de dímeros Cr(III)-Cr(III). El cálculo *ab-initio* de las propiedades magnéticas de los iones Cr(III) (Tabla 5-5) muestra que tanto Cr1 como Cr2 poseen valores principales del tensor *g* similares ( $g_x \sim g_y \sim g_z$ ), y valores del parámetro *D* muy pequeños. Estos resultados indican, como ya se ha visto en los Capítulos 2 y 4, que los iones Cr(III) pueden considerarse magnéticamente isotrópicos.

**Tabla 5-5.** Parámetros *ab-initio* computados localmente para los iones Cr(III) del compuesto 2-**Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**.

	<b>Cr1</b>	<b>Cr2</b>
<b><i>g</i> (<math>g_x, g_y, g_z</math>)</b>	1.970, 1.968, 1.964	1.963, 1.963, 1.965
<b><i>D</i> / cm<sup>-1</sup></b>	-0.41	0.12
<b> E/D </b>	0.04	0.26

En la Tabla 5-AIV se detallan el ordenamiento energético, los valores principales del tensor *g* y la composición en términos de *M<sub>J</sub>* de los ocho dobletes de Kramers resultantes del efecto del campo cristalino sobre el término fundamental del ion Dy(III). Se observa que el doblete de Kramers fundamental posee carácter axial, como lo indican los valores principales de su tensor *g*:  $g_x = 0.01$ ,  $g_y = 0.03$  y  $g_z = 19.55$ . Las pequeñas, aunque no despreciables, componentes transversales se explican por la mezcla de auto-funciones  $M_J = \pm 15/2$  (92%) y  $M_J = \pm 11/2$  (6%) que componen a dicho doblete. El eje magnético principal se alinea a lo largo del enlace Dy(III)-O más corto, correspondiente al átomo de oxígeno del pivalato mono-coordinado (Figura 5-9). El primer doblete de Kramers excitado se encuentra a 113 cm<sup>-1</sup> y muestra una fuerte pérdida de la axialidad ( $g_x = 0.78$ ,  $g_y = 1.35$  y  $g_z = 15.71$ ) debido a la mezcla de auto-funciones que lo describen:  $M_J = \pm 13/2$  (65%) y  $M_J = \pm 9/2$  (25%).



**Figura 5-9.** Orientación del eje magnético principal (línea negra) del doblete fundamental de los iones Dy(III). Se señalan en color turquesa los átomos de O que corresponden al enlace Dy(III)-O más corto.

La distribución de Boltzmann indica que el doblete fundamental se encuentra térmicamente poblado en más del 95% a temperaturas inferiores a 50 K. Por lo tanto, a bajas temperaturas, se puede considerar que sólo este estado se encuentra poblado, permitiendo la aproximación de  $\tilde{s} = 1/2$ . El acoplamiento de intercambio de a pares entre un espín isotrópico (Cr(III),  $S = 3/2$ ) y un pseudo-espín anisotrópico (Dy(III),  $\tilde{s} = 1/2$ ) es de tipo Ising, y puede evaluarse mediante el modelo de Lines. Los datos de susceptibilidad magnética y magnetización del compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** se ajustaron simultáneamente (Figura 5-8) utilizando dicho modelo, con las constantes de intercambio como únicos parámetros de ajuste. El esquema de la Figura 5-5 distingue entre tres constantes de acoplamiento Cr(III)-Dy(III), además de las constantes de intercambio Cr(III)-Cr(III) y Dy(III)-Dy(III). Sin embargo, para evitar la sobreparametrización del modelo, se consideraron como parámetros de ajuste el parámetro de acoplamiento de intercambio Cr(III)-Cr(III) y un único parámetro de acoplamiento de intercambio Cr(III)-Dy(III), obteniéndose  $J_{CrCr} = -9(1) \text{ cm}^{-1}$  y  $J_{CrDy} = -0.6(1) \text{ cm}^{-1}$ . El valor de  $J_{CrCr}$  obtenido experimentalmente concuerda satisfactoriamente con el valor calculado por BS-DFT (Tabla 5-6). Por su parte, el valor de  $J_{CrDy}$  experimental muestra una buena concordancia con el valor medio de  $J_{CrDy}$  obtenido por BS-DFT.

En la Tabla 5-6 (Tabla 6-AIV) se muestran los valores del acoplamiento dipolar

isotrópico (anisotrópico) calculados exactamente a partir de las funciones de onda *ab initio* de los iones aislados, siendo el valor de  $J_{dip,DyDy}$  el de mayor magnitud. Se observa que el acoplamiento dipolar Dy(III)-Dy(III) es fuertemente anisotrópico,  $J_{dip^z,DyDy} = -1.1 \text{ cm}^{-1}$  y  $J_{dip^x,DyDy} = J_{dip^y,DyDy} = 0$ , debido a la axialidad del tensor  $g$  del doblete fundamental de los iones Dy(III) aislados y a la orientación paralela de sus ejes principales impuesta por el centro de inversión.

**Tabla 5-6.** Valores (en  $\text{cm}^{-1}$ ) obtenidos experimentalmente (mediante modelo de Lines) y mediante BS-DFT para las constantes de acoplamiento de intercambio y dipolar del compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**. La interacción dipolar Dy(III)-Dy(III) corresponde a los sitios  $\tilde{s} = 1/2$  y la interacción dipolar Cr(III)-Dy(III) a los sitios  $S = 3/2$  y  $\tilde{s} = 1/2$ .

$J_{CrDy}$		$J_{dip, CrDy}$	$J_{CrCr}$		$J_{dip, CrCr}$	$J_{DyDy}$		$J_{dip, DyDy}$
<i>exp</i>	<i>BS-DFT</i>		<i>exp</i>	<i>BS-DFT</i>		<i>exp</i>	<i>BS-DFT</i>	
-0.6(1)	-0.6 ( $J_1$ ) 0.03 ( $J_2$ ) 0.03 ( $J_3$ ) (Media = -0.2)	0.00 ( $J_1$ ) 0.01 ( $J_2$ ) 0.00 ( $J_3$ )		-9(1)	-9.8	0.005	-	-0.011    -0.37

Una vez obtenidos los parámetros de acoplamiento, fue posible obtener las energías y los parámetros magnéticos relevantes de los estados asociados al sistema acoplado. Dado que el sistema tiene un número par de electrones, se clasifica como un sistema no-Kramers, caracterizado por tener  $g_x = g_y = 0$ . Así, los estados magnéticos corresponden a pseudo-dobletes. Cabe mencionar que el esquema de acoplamiento dentro del motivo metálico {Cr<sup>III</sup><sub>4</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>} da lugar a 1024 ( $(2(1/2) + 1)^2(2(3/2) + 1)^4$ ) microestados, siendo suficiente el estudio de los primeros 48 microestados para la descripción de las propiedades magnéticas de interés. En la Tabla 5-7 se presentan las energías, el valor de  $g_z$  y los valores de  $\Delta_{tun}$  asociadas a cada estado.

A partir de estos resultados, se observa que el estado fundamental posee carácter diamagnético, lo cual puede asociarse tanto a la naturaleza anti-ferromagnética del acoplamiento de intercambio Cr(III)-Cr(III) y Cr(III)-Dy(III) como a la naturaleza anti-ferromagnética del acoplamiento dipolar Dy(III)-Dy(III).

**Tabla 5-7.** Energías, valores principales del tensor  $g$  y desdoblamientos de tuneleo asociados a los pseudo-dobletes del sistema acoplado del compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**. Se marcan en color celeste los estados magnéticos.

$E / \text{cm}^{-1}$	$g_z$	$\Delta_{\text{tun}}$	$E / \text{cm}^{-1}$	$g_z$	$\Delta_{\text{tun}}$	$E / \text{cm}^{-1}$	$g_z$	$\Delta_{\text{tun}}$
<b>0.000</b>	0.00	3.7e-6	<b>19.234</b>	0.00	3.8e-6	<b>34.210</b>	0.00	2.7e-6
<b>0.000</b>			<b>19.234</b>			<b>34.210</b>		
<b>0.965</b>	<b>39.11</b>	<b>6.7e-6</b>	<b>19.234</b>	0.00	1.6e-6	<b>34.210</b>	0.00	2.3e-5
<b>0.965</b>			<b>19.234</b>			<b>34.210</b>		
<b>15.622</b>	0.00	2.3e-6	<b>19.552</b>	0.00	8.8e-7	<b>35.488</b>	0.00	1.1e-5
<b>15.622</b>			<b>19.552</b>			<b>35.488</b>		
<b>15.662</b>	0.00	1.0e-6	<b>19.552</b>	0.00	5.9e-6	<b>35.488</b>	0.00	1.6e-6
<b>15.662</b>			<b>19.552</b>			<b>35.488</b>		
<b>17.023</b>	0.00	5.9e-7	<b>22.669</b>	0.00	9.4e-7	<b>36.257</b>	<b>7.66</b>	<b>1.6e-7</b>
<b>17.023</b>			<b>22.669</b>			<b>36.257</b>		
<b>17.023</b>	0.00	6.8e-7	<b>22.669</b>	0.00	1.9e-7	<b>36.257</b>	<b>7.66</b>	<b>3.7e-7</b>
<b>17.025</b>			<b>22.669</b>			<b>36.257</b>		
<b>18.465</b>	<b>0.80</b>	<b>7.3e-7</b>	<b>30.280</b>	<b>31.30</b>	<b>3.8e-7</b>	<b>36.930</b>	0.00	3.7e-6
<b>18.465</b>			<b>30.280</b>			<b>36.930</b>		
<b>18.465</b>	<b>0.80</b>	<b>1.6e-6</b>	<b>34.045</b>	0.00	1.1e-5	<b>37.326</b>	0.00	6.8e-6
<b>18.465</b>			<b>34.045</b>			<b>37.326</b>		

El primer estado excitado es magnético y se encuentra a  $1 \text{ cm}^{-1}$  por encima del estado fundamental, un valor coincidente con la magnitud del acoplamiento dipolar Dy(III)-Dy(III) calculado. Dado que el doblete fundamental del ion Dy(III) aislado posee  $g_z = 19.55$ , para dos iones Dy(III) colineales se espera  $g_z = 39.10$ . Este valor coincide con el observado para el valor principal del tensor  $g$  del sistema acoplado ( $g_z = 39.11$ ), lo cual sugiere que las contribuciones de los iones Cr(III) son despreciables debido al acoplamiento anti-ferromagnético entre ellos. En lo que resta del capítulo se denomina  $g_{z,Dy}$  a la orientación del eje magnético principal del doblete fundamental del ion Dy(III) aislado. Para este pseudo-doblete, tanto el momento magnético local sobre el ion Dy(III) como el eje magnético principal del sistema acoplado se orientan exactamente sobre  $g_{z,Dy}$  (Tabla 5-8, Figura 5-10). Esto determina la orientación de los momentos locales sobre los iones Cr1 y Cr2, los cuales se orientan en la dirección de  $g_{z,Dy}$  (Tabla 5-8). La orientación de los momentos magnéticos entre los iones Cr(III) resulta perfectamente anti-paralela, debido a la combinación del acoplamiento anti-ferromagnético entre ellos y al acoplamiento de intercambio Cr(III)-Dy(III) que dirige la orientación de todos los momentos magnéticos locales a lo largo de  $g_{z,Dy}$ .

**Tabla 5-8.** Ángulo entre  $g_{z,Dy}$  y la orientación del eje principal del sistema acoplado y ángulo entre los momentos magnéticos locales de los estados magnéticos del sistema acoplado.

Est.	$g_{z,2-Cr4Dy2}$ y $g_{z,Dy}$ / °	$g_{z,Dy}$ y $M_{Dy}$ / °	$M_{Dy}$ y $M_{Cr1}$ / °	$M_{Dy}$ y $M_{Cr2}$ / °	$M_{Cr1}$ y $M_{Cr2}$ / °
<b>±2</b>	0.0	0.0	1.0	179.0	180.0
<b>±14</b>	93.4	-	-	-	157.4
<b>±30</b>	0.5	0.4	179.1	177.7	2.0
<b>±42</b>	2.8	-	-	-	4.0

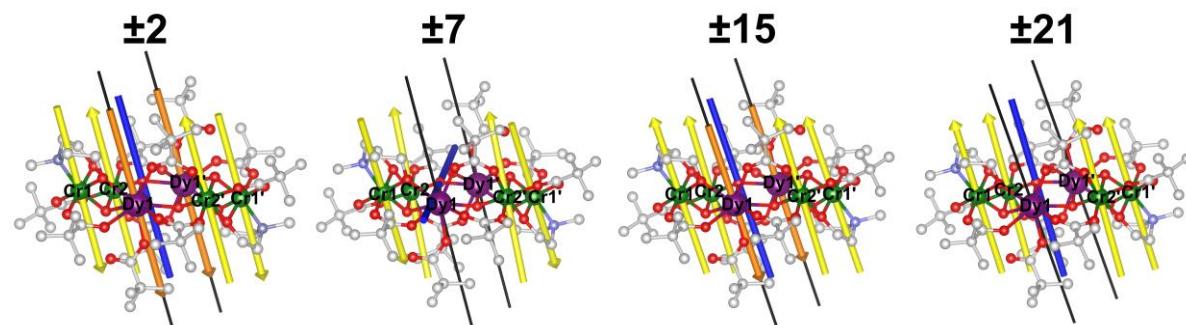
Los dos siguientes estados magnéticos son degenerados y aparecen a aproximadamente  $20\text{ cm}^{-1}$  por encima del estado fundamental, mostrando un valor de  $g_z = 0.8$ , lo que indica un débil momento magnético. En estos estados, los momentos magnéticos locales sobre los iones Dy(III) se orientan anti-paralelamente, lo que resulta en la cancelación completa de su contribución al momento magnético debido a la equivalencia entre ambos impuesta por el centro de inversión. Dado que los momentos magnéticos locales sobre los iones Cr(III) no son perfectamente anti-paralelos (ambos Cr1 y Cr2 no son equivalentes) (Tabla 5-8, Figura 5-10), no se cancelan completamente, dando lugar al pequeño momento magnético residual observado en el sistema acoplado.

El tercer pseudo-doblete magnético aparece a aproximadamente  $30\text{ cm}^{-1}$  (siempre respecto al estado fundamental) y posee un valor de  $g_z = 31.3$ . En este estado, la anisotropía del ion aislado Dy(III), combinada con el acoplamiento de intercambio anti-ferromagnético Cr(III)-Dy(III), hace que los momentos magnéticos locales sobre los iones Cr(III) y Dy(III) se orienten a lo largo de  $g_{z,Dy}$ , resultando en una alta colinealidad entre estos (Tabla 5-8, Figura 5-10). Se observa que el momento magnético local sobre el ion Cr1(III) invierte su orientación en aproximadamente  $175^\circ$  respecto del primer estado excitado, haciendo que las orientaciones de los momentos magnéticos locales sobre los iones Cr(III) sean aproximadamente paralelas. Por lo tanto, la energía de este estado está directamente vinculada a la magnitud del acoplamiento de intercambio anti-ferromagnético Cr(III)-Cr(III).

El cuarto estado magnético comprende dos pares de pseudo-dobletes degenerados que se encuentran a aproximadamente  $36\text{ cm}^{-1}$  y poseen  $g_z = 7.7$ . En estos estados se observa nuevamente la cancelación completa de la contribución de los momentos magnéticos de los iones Dy(III). Sin embargo, a diferencia del segundo estado

excitado, en estos estados se observa la orientación paralela de los momentos locales de los iones Cr(III) (Tabla 5-8, Figura 5-10). La energía de este estado está controlada por la combinación de las magnitudes de acoplamiento de intercambio Cr(III)-Cr(III) y Cr(III)-Dy(III).

Es importante mencionar que entre los estados magnéticos previamente descriptos se encuentran estados no magnéticos ( $g_z = 0$ ), los cuales se originan, de forma análoga al estado fundamental, a partir de la combinación de acoplamientos anti-ferromagnéticos y de la equivalencia entre iones Dy(III) y Cr(III) impuesta por el centro de inversión de la molécula.

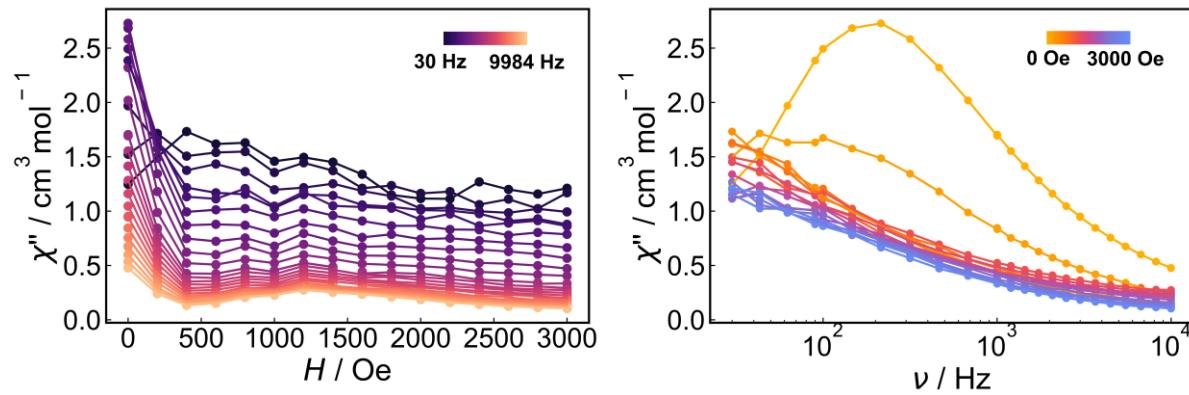


**Figura 5-10.** Para los estados magnéticos se muestra la orientación del eje principal local del ion Dy(III) (línea negra), la orientación del tensor  $g$  del doblete fundamental del sistema acoplado (vector azul, colocado arbitrariamente sobre el átomo de O del grupo -OH) y los momentos magnéticos locales sobre los iones Cr(III) (vectores amarillos) y los iones Dy(III) (vectores naranjas) del sistema acoplado. En todos los casos el módulo de los vectores es arbitrario.

#### 5.2.4. Dinámica de la magnetización mediante técnica de magnetometría AC

Debido a la isotropía magnética que caracteriza a los compuestos **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** no se espera que exhiban relajación lenta de la magnetización. Por el contrario, el compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** posee el ion anisotrópico Dy(III), lo cual lo convierte en candidato a presentar comportamiento como SMM. Los pequeños valores hallados de  $\Delta_{tun}$  a partir de los cálculos *ab-initio* avalan esta idea. Por lo tanto, se estudió la dinámica de la relajación de este compuesto mediante medidas de magnetometría AC.

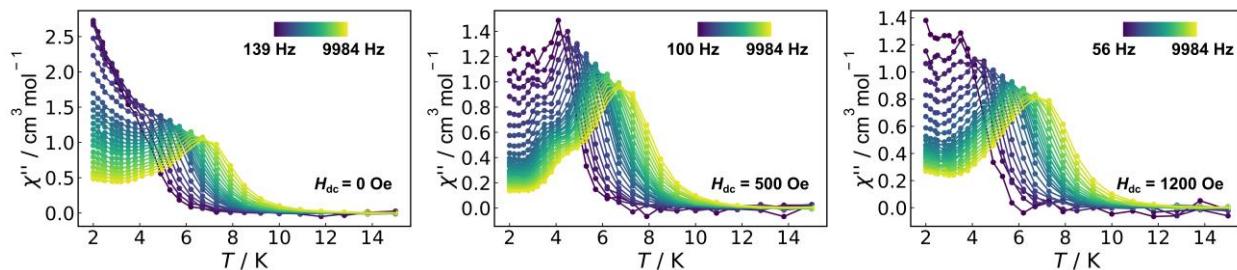
En primer lugar, se estudió la respuesta de la susceptibilidad fuera de fase,  $\chi''$ , en función de diferentes campos magnéticos estáticos a 2 K, observándose una respuesta máxima a 0 Oe (Figura 5-11). Al aumentar el campo magnético aplicado, se observa una disminución abrupta en los valores de  $\chi''$  entre 0 y 500 Oe, seguida de valores aproximadamente constantes por encima de 600 Oe. Esto sugiere que la susceptibilidad fuera de fase es sensible a los campos magnéticos más pequeños, pero se vuelve menos dependiente a valores de campos magnéticos más altos. Complementariamente, el gráfico de  $\chi''$  en función de la frecuencia muestra que los valores de  $\chi''$  son prácticamente independientes de los campos magnéticos aplicados, salvo en 0 y 200 Oe (Figura 5-11). A partir de estos resultados, se decidió estudiar el comportamiento de la susceptibilidad AC a temperatura variable bajo tres condiciones de campo magnético: 0, 500 y 1200 Oe.



**Figura 5-11.** Gráfico de  $\chi''$  en función de campo magnético estático (izquierda) y de la frecuencia (derecha) a 2 K del compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**. Los puntos corresponden a datos experimentales mientras que las líneas son una guía visual.

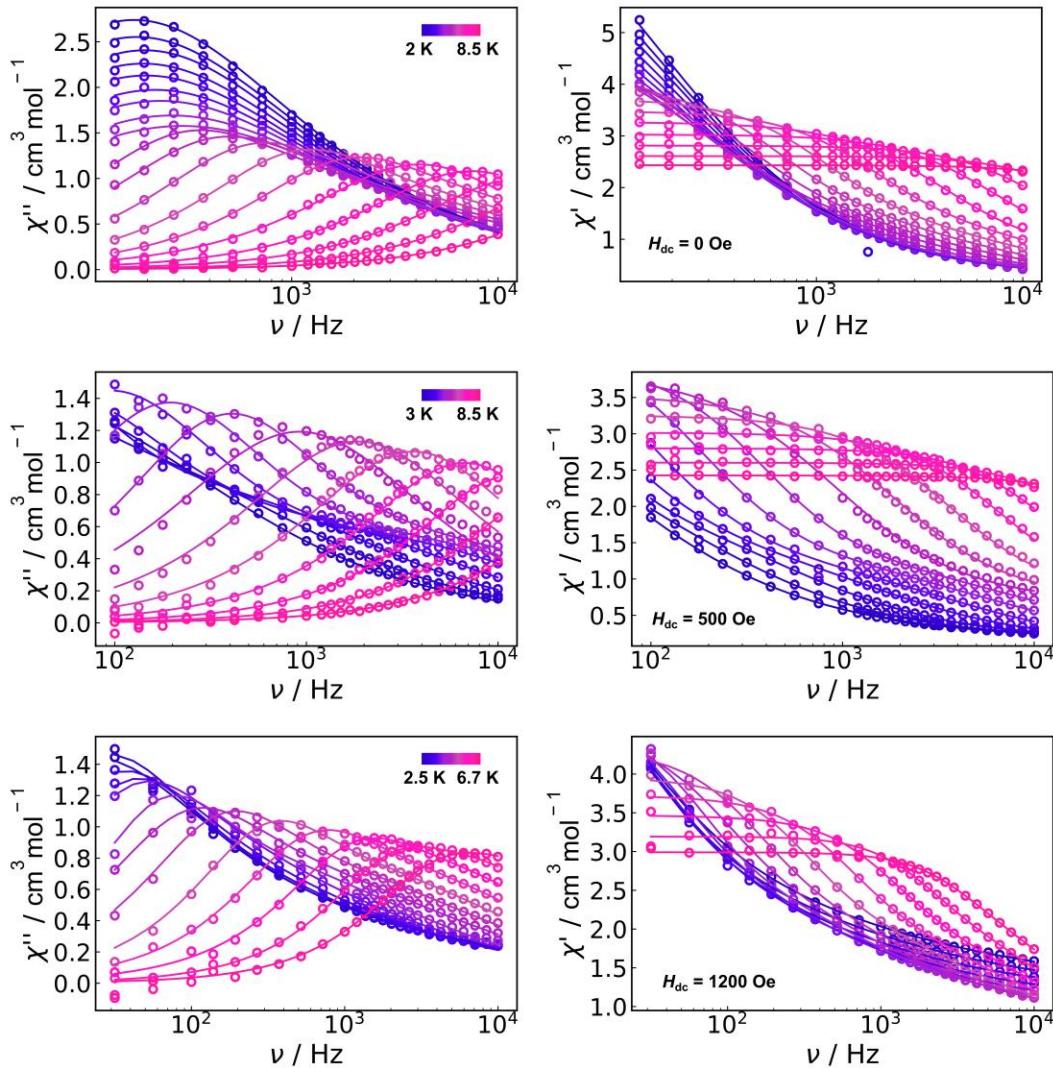
A 0 Oe, el gráfico de  $\chi''$  en función de la temperatura muestra una clara dependencia tanto de la frecuencia como de la temperatura hasta aproximadamente 7 K, característica del comportamiento SMM (Figura 5-12). Se observa un claro máximo que se desplaza hacia temperaturas mayores al aumentar la frecuencia, lo que sugiere un proceso térmicamente activado. Entre 2 y 4 K se observan colas, características del mecanismo de tuneleo de la magnetización. Además, se identifica un pequeño hombro entre 4 y 5.5 K, el cual podría indicar la presencia de un segundo proceso de relajación

de la magnetización. El gráfico de Cole-Cole (Figura 2-AIV) corrobora esta presunción, ya que se observan semicírculos asimétricos entre 4 y 5.5 K, indicando que los tiempos característicos de relajación de cada uno de estos dos procesos son similares.



**Figura 5-12.** Gráfico de  $\chi''$  vs  $T$  a 0 Oe (izquierda), 500 Oe (centro) y 1200 Oe (derecha) del compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**. Los puntos corresponden a datos experimentales mientras que las líneas son una guía visual.

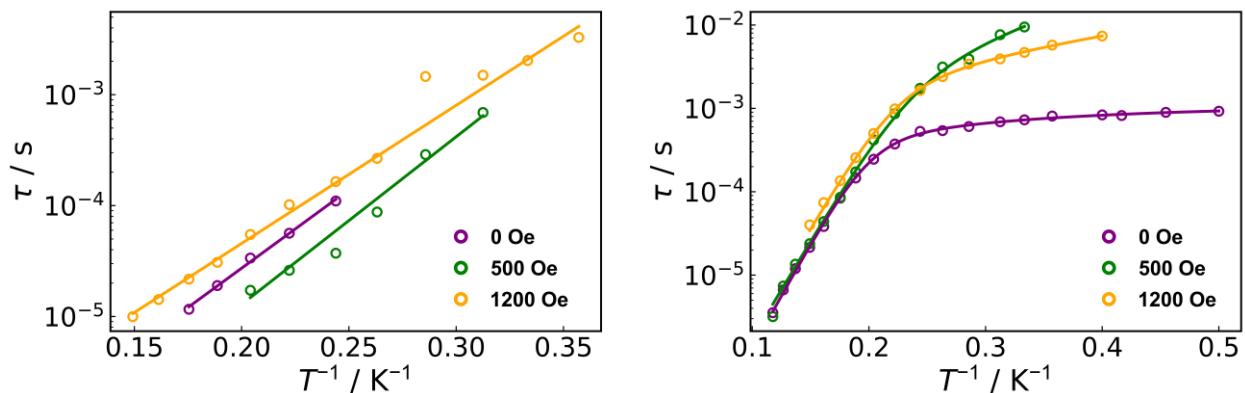
A 500 Oe y a 1200 Oe, el gráfico  $\chi''$  vs  $T$  es similar al descripto para 0 Oe (Figura 5-12). Sin embargo, las colas en la región de bajas temperaturas se vuelven menos pronunciadas. A 500 Oe, el hombro se observa entre 3 y 5 K y puede reconocerse con mayor facilidad, clarificando el segundo proceso de relajación de la magnetización. En sintonía con lo anterior, el gráfico de Cole-Cole muestra la presencia de semicírculos fusionados (Figura 2-AIV). A 1200 Oe, al igual que a 0 Oe, el gráfico de Cole-Cole muestra semicírculos asimétricos. Sin embargo, a diferencia del primer caso, la asimetría se observa en todo el rango de temperaturas contempladas (Figura 2-AIV).



**Figura 5-13.** Gráfico de  $\chi''$  (izquierda) y de  $\chi'$  (derecha) en función de la frecuencia a temperatura variable y 0 Oe (arriba), 500 Oe (medio) y 1200 Oe (abajo). Los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas corresponden a la simulación de los datos según el modelo especificado en el texto.

De esta forma, los perfiles de  $\chi'$  y  $\chi''$  en función de la frecuencia para los distintos campos aplicados se ajustaron según el modelo de Debye para un proceso doble en las temperaturas donde la presencia de dos modos de relajación fue evidente, y según el modelo de Debye para un proceso único en las demás temperaturas (Figura 5-13, Tabla 7-AIV). Este ajuste permitió obtener los tiempos característicos de los dos procesos de relajación en función de la temperatura (Figura 5-14). De los dos procesos identificados, el más rápido muestra una dependencia lineal al evaluar  $\ln \tau$  vs  $T^{-1}$ , lo cual es consistente con un mecanismo de relajación de tipo Orbach (Figura 5-14), obteniéndose

un valor similar para la barrera de inversión de la magnetización,  $U_{eff} \approx 20 \text{ cm}^{-1}$ , a 0, 500 y 1200 Oe (Tabla 5-9). Para el proceso lento, los tiempos de relajación obtenidos también muestran linealidad en  $\ln \tau$  vs  $T^{-1}$  a temperaturas mayores a 5 K, siendo consistente con un mecanismo Orbach. Sin embargo, a temperaturas menores se observa una clara desviación de esta linealidad. A 0 Oe, se observa un *plateau* en la zona de bajas temperaturas, característica del mecanismo de QTM, que no se observa a 500 y 1200 Oe. De esta forma, los datos de  $\tau$  vs  $T$  se intentaron ajustar considerando el mecanismo de Orbach y el de QTM. Sin embargo, no fue posible encontrar un conjunto de parámetros adecuado que permitiera ajustar satisfactoriamente los datos. Por lo tanto, se probaron distintas combinaciones de mecanismos, y se encontró que la combinación del mecanismo Orbach y el de Raman permitió un ajuste satisfactorio a 500 y a 1200 Oe. Por su parte, a 0 Oe, fue necesaria además la inclusión de un término de QTM. Así, el valor para la barrera efectiva de la inversión de la magnetización del mecanismo de Orbach resulta en  $U_{eff} \approx 40 \text{ cm}^{-1}$  para 0, 500 y 1200 Oe. El resto de los parámetros correspondientes a los distintos mecanismos se muestran en la Tabla 5-9.

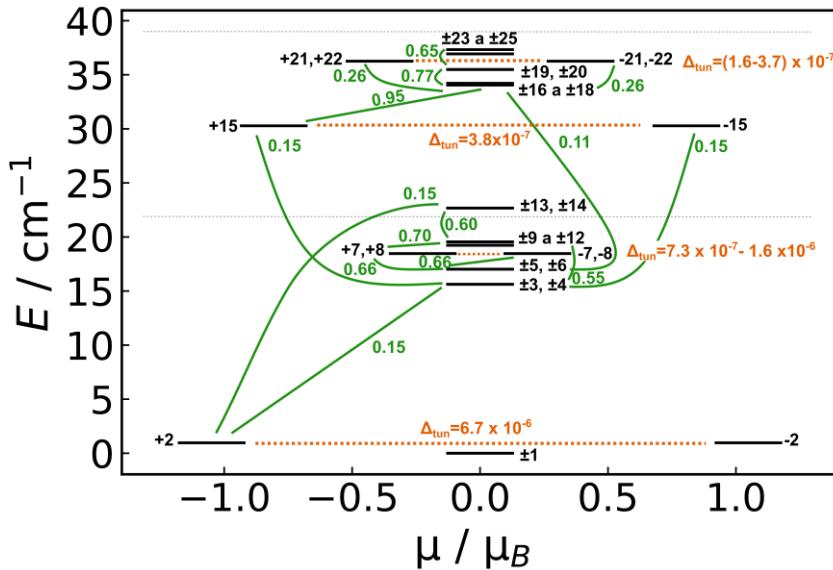


**Figura 5-14.** Gráfico de  $\tau$  vs  $T^{-1}$  para el proceso rápido (izquierda) y el proceso lento (derecha). Los círculos corresponden a los tiempos característicos obtenidos según el modelo de Debye y las líneas corresponden al ajuste de estos según los mecanismos de relajación especificados en el texto.

**Tabla 5-9.** Parámetros obtenidos para los mecanismos de relajación de la magnetización para el proceso rápido (PR) y proceso lento (PL) del compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**.

		Raman		QTM		Orbach	
		$\log [C(s^{-1}K^{-n})]$	$n$	$\log [\tau_{QTM}(s)]$	$\log [\tau_0(s)]$	$U_{eff}/\text{cm}^{-1}$	
<b>0 Oe</b>	PR	-	-	-	-7.5(1)	23(1)	
	PL	1.9(3)	2.1(4)	2.9(1)	-8.3(1)	40(1)	
<b>500 Oe</b>	PR	-	-	-	-8.0(2)	25(1)	
	PL	0.3(2)	5.2(3)	-	-9.3(1)	43(1)	
<b>1200 Oe</b>	PR	-	-	-	-7.0(1)	21(1)	
	PL	1.3(1)	2.2(1)	-	-7.7(1)	35(1)	

Con la finalidad de determinar la probabilidad de las transiciones entre estados, se calcularon los elementos del momento de transición, además de los valores de  $\Delta_{tun}$  entre pares de pseudo-dobletes (Figura 5-15). Dado que el valor de  $\Delta_{tun}$  observado para el primer pseudo-doblete magnético a  $1 \text{ cm}^{-1}$  es muy pequeño, el QTM está fuertemente desfavorecido, lo cual es consistente con la observación de comportamiento SMM a 0 Oe. Para el resto de los pseudo-dobletes magnéticos, los valores de  $\Delta_{tun}$  también son muy pequeños, lo que sugiere que las interacciones de acoplamiento de intercambio que dan lugar a estos estados son eficientes en la parcial supresión de QTM. Es importante destacar que la magnetización puede relajar a través de los estados diamagnéticos de baja energía, que actúan como atajos en el proceso de relajación. Por ejemplo, según la Figura 5-15, la transición entre los estados  $+2 \rightarrow \pm 3$  se encuentra favorecida, lo que podría indicar que la magnetización del sistema relaje a través del estado diamagnético  $\pm 3$ , que se encuentra a aproximadamente  $17 \text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, los valores de  $U_{eff}$  obtenidos experimentalmente son mayores, sugiriendo que otras vías de relajación son operativas. De esta forma, se pone de manifiesto que para el compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** resulta complejo establecer la vía más probable de relajación de la magnetización. No obstante, es necesario mencionar que los valores de  $U_{eff}$  experimentales se encuentran cercanos a las energías correspondientes al segundo y cuarto pseudo-dobletes magnéticos.



**Figura 5-15.** Diagrama de energías en función del momento magnético para los pseudo-dobletes de menor energía del compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**. Las líneas color naranja corresponden a transiciones de tuneleo entre pseudo-dobletes, mientras que las líneas verdes corresponden a transiciones espín-fonón.

### 5.2.5. Conclusiones parciales

En este capítulo se presentaron los compuestos **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**, **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**, los cuales presentan el motivo metálico {Cr<sup>III</sup><sub>4</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>}, y se investigaron sus propiedades magnéticas. El análisis de la susceptibilidad magnética y de la magnetización de estos compuestos permitió identificar los estados de menor energía, responsables del comportamiento magnético a bajas temperaturas. En los tres compuestos se encontró que el acoplamiento de intercambio Cr(III)-Cr(III) es anti-ferromagnético, y en los casos de **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** y **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** la magnitud de este acoplamiento es mayor que la del acoplamiento de intercambio Cr(III)-Ln(III).

En el caso de **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** se observó comportamiento como SMM, por lo que se estudió la dinámica de relajación de la magnetización mediante medidas de la susceptibilidad AC. Para este compuesto, se identificaron dos procesos de relajación. La relajación del proceso rápido pudo describirse mediante el mecanismo Orbach, mientras que el proceso lento requirió una combinación de mecanismos Orbach, Raman y QTM (este último sólo fue necesario a 0 Oe).

El cálculo *ab-initio* del compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** mostró que el estado fundamental del sistema es diamagnético, mientras que el primer estado excitado (a 1 cm<sup>-1</sup>) es magnético. El resto de los estados de menor energía consta de unos pocos estados magnéticos intercalados con estados no magnéticos. La presencia de estos estados se relacionó con el acoplamiento de intercambio anti-ferromagnético Cr(III)-Cr(III) y Cr(III)-Dy(III) en combinación con la equivalencia entre iones Dy(III) y Cr(III) impuesta por el centro de inversión del sistema. Si bien los estados no magnéticos pueden actuar como atajos a la barrera de inversión de la magnetización, se vio que los estados magnéticos poseen pequeños valores de  $\Delta_{tun}$ , lo cual es un requisito necesario para suprimir el QTM.

## Capítulo 6. Conclusiones generales y perspectivas

A largo de esta Tesis se han sintetizado y caracterizado magnéticamente nuevos compuestos heterometálicos basados en iones Cr(III) y Ln(III), en la búsqueda de SMMs en los que el mecanismo de tuneleo de la magnetización se encuentre suprimido.

En el Capítulo 2 se introdujeron los compuestos con motivo metálico mariposa de tipo II  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{tea}_2\}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy} / \text{Y}$ ), dentro de los cuales el compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** posee comportamiento SMM a 0 Oe. Al comparar estos resultados con los reportados para el compuesto isoestructural que posee Co(III), se evidenció la supresión del QTM al reemplazar Co(III) por Cr(III). Los cálculos *ab-initio* mostraron que los pares de pseudo-dobletes de menor energía poseen valores de  $\Delta_{\text{tun}}$  muy pequeños, y que el ordenamiento energético de estos estados resulta de la combinación entre la alta axialidad del doblete fundamental de ion Dy(III) aislado y el moderado acoplamiento de intercambio anti-ferromagnético Cr(III)-Dy(III). Se vio que el sistema acoplado relaja su magnetización a través del primer estado diamagnético, el cual está asociado a orientaciones anti-paralelas de los momentos magnéticos locales de los iones Dy(III), por lo que una magnitud mayor del acoplamiento de intercambio Cr(III)-Dy(III) hace que sea energéticamente más costoso invertir la orientación del momento magnético de uno de los iones Dy(III). Por lo tanto, se vio que existe una relación directa entre la magnitud de  $J_{\text{CrDy}}$  (directamente relacionada con las distancias Cr(III)-Dy(III)) y  $U_{\text{eff}}$ . Además, para la familia  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2\}$  se encontró que un aumento en  $U_{\text{eff}}$  está relacionado con un aumento en  $T_B$  y  $H_C$ , por lo que, dentro de esta familia, el aumento en la magnitud del acoplamiento de intercambio Cr(III)-Dy(III) puede resultar en SMMs de mejor performance.

En el Capítulo 3 se analizaron los compuestos isoestructurales de  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{tea}_2\}$  que contienen  $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm} \text{ e } \text{Yb}$ , con la finalidad de evaluar cómo varían las propiedades de SMM con la identidad del ion Ln(III). Se demostró que los compuestos **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **3-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **5-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** suprimen parcialmente el QTM en comparación los análogos que contienen Co(III), debido al efecto del acoplamiento de intercambio Cr(III)-Ln(III). A lo largo de esta familia se vio que **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** es el SMM de mejor performance, seguido por los compuestos que poseen iones lantánidos con

estados fundamentales con distribución de carga tipo oblato, **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, que son SMMs a campo magnético nulo, y luego por los que tienen distribución de carga tipo prolato, **5-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **6-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, que son SMMs bajo campo magnético aplicado. Notablemente, los compuestos que poseen Tb(III) y Ho(III) mostraron un mecanismo de relajación predominantemente Orbach, al igual que el compuesto que posee Dy(III). Sin embargo, en los compuestos que contienen Er(III) y Tm(III) se vio que relajan su magnetización a partir de una combinación de mecanismos Orbach, Directo y QTM.

En el Capítulo 4 se estudiaron los compuestos  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{Ln}^{\text{III}}_3\text{mdea}_3\}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy} / \text{Y}$ ), que presentan una estructura de triángulo  $\{\text{Ln}_3\}$  dentro de un triángulo  $\{\text{Cr}_3\}$ . El compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** mostró comportamiento SMM asociado a dos procesos de relajación de la magnetización: uno rápido relacionado con mecanismos de relajación Raman y Directo, y otro más lento asociado al mecanismo de relajación Orbach. Para este compuesto, los cálculos *ab-initio* del sistema acoplado mostraron valores de  $\Delta_{\text{tun}}$  muy pequeños entre los pares de pseudo-dobletes de menor energía, lo cual es consistente con la supresión del QTM entre esos estados.

En el Capítulo 5 se presentaron los compuestos  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{mdea}_2\}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy} / \text{Y}$ ), descriptos estructuralmente como tres unidades diméricas  $\{\text{Cr}_2\}/\{\text{Ln}_2\}/\{\text{Cr}_2\}$ . Cabe mencionar que no se han encontrado en bibliografía otros compuestos Cr(III)/Ln(III) con esta topología. Dentro de esta familia, el compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** mostró comportamiento como SMM, con un proceso rápido de relajación de la magnetización relacionado al mecanismo de relajación Orbach, y un proceso lento vinculado a una combinación de procesos Orbach, Raman y QTM (este último sólo presente a 0 Oe). A diferencia del resto de los compuestos estudiados en los capítulos anteriores, en estos la magnitud de  $J_{\text{crLn}}$  es menor a la de  $J_{\text{crcr}}$ . A partir de esto se vio que el ordenamiento energético de los estados acoplados de menor energía del compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** está dominado por la magnitud del acoplamiento de intercambio anti-ferromagnético Cr(III)-Cr(III), aunque también está modulado por el acoplamiento de intercambio anti-ferromagnético Cr(III)-Dy(III). Como resultado de estas interacciones, los estados acoplados constan de estados diamagnéticos con algunos estados magnéticos intercalados. Los cálculos *ab-initio* mostraron que los pares de pseudo-dobletes

magnéticos poseen valores pequeños de  $\Delta_{tun}$ , lo cual es consistente con la supresión del QTM a través de dichos estados. Sin embargo, los estados diamagnéticos pueden actuar como atajos a la barrera de inversión de la magnetización.

A partir de los sistemas estudiados se pone de manifiesto que, si bien se ha logrado la supresión parcial del QTM en los estados acoplados de menor energía, la performance de un SMM no se afecta únicamente por el QTM, sino que también se afecta por: (i) la presencia de mecanismos de relajación Raman y Directo (como en los compuestos **5-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **6-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** y **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**) y (ii) la presencia de estados diamagnéticos de baja energía a través de los cuales puede relajar la magnetización (como en el compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**). En este sentido, dentro de los sistemas estudiados puede concluirse que el que posee mejor desempeño como SMM es el **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**. Como ya se ha mencionado, la máxima temperatura de bloqueo dentro de la familia de compuestos con motivo mariposa  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2\}$  es de aproximadamente 5 K, lo cual dista mucho de las temperaturas operacionales a las que un SMM puede tener una aplicación tecnológica. A pesar de estas limitaciones, las características de los sistemas estudiados pueden sentar algunas bases para la búsqueda de futuros compuestos heterometálicos basados en iones 3d-4f con propiedades SMMs mejoradas, como, por ejemplo, compuestos que posean las siguientes características:

- (i) Utilicen una combinación de iones que comprenda un ion fuertemente anisotrópico y un ion isotrópico, de forma de asegurar que el acoplamiento de intercambio entre ambos sea de tipo Ising. En esta Tesis se ha utilizado el ion Cr(III) como ion isotrópico, pero podría ser otro metal 3d isotrópico. Aún más, podría utilizarse como ion 4f isotrópico el ion Gd(III) y, como ion 3d anisotrópico el ion Co(II) (que bajo ciertos entornos puede ser altamente anisotrópico).
- (ii) Maximicen, modulando el campo cristalino, la anisotropía del ion anisotrópico.
- (iii) Posean ejes magnéticos principales (de los iones anisotrópicos) colineales. Esto asegura una alta anisotropía y disminuye posibles términos transversales que podrían originar mecanismos de relajación indeseados

como el Raman y el QTM.

- (iv) Posean un fuerte acoplamiento de intercambio entre los iones isotrópicos y anisotrópicos. Si todo lo anterior se cumple, de forma que la relajación de la magnetización ocurra a partir del mecanismo Orbach, es necesario una magnitud mayor de  $U_{eff}$  para aumentar las temperaturas de bloqueo, lo cual está íntimamente asociado con la magnitud del acoplamiento de intercambio.

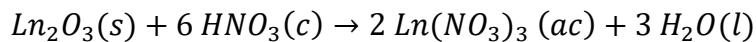
La exploración sistemática de compuestos heterometálicos que integren estas características, como podrían ser los compuestos con un motivo metálico 3d-4f lineal, podría abrir nuevas vías para el desarrollo de mejores SMMs.

## Capítulo 7. Materiales y métodos

### 7.1. Reactivos

Tanto el CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, los óxidos de Ln(III), el óxido de Y(III), como los ligandos utilizados, alcohol-aminas y ácido piválico, son de origen comercial (Sigma Aldrich) y se utilizaron como se recibieron sin purificación previa. Los solventes utilizados (acetonitrilo, metanol y diclorometano) empleados fueron de calidad HPLC y se utilizaron sin pasos previos de destilación.

Por su parte, las sales de Ln(III) utilizadas se prepararon a partir de la reacción entre el óxido correspondiente (Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y HNO<sub>3</sub>(c) en H<sub>2</sub>O destilada:



La reacción se lleva a cabo bajo refugio en exceso de Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de forma que se consuma todo el HNO<sub>3</sub>, por lo que, al finalizarse, el pH de la solución corresponde al del agua destilada. El exceso de Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se filtra, y la solución resultante se evapora a sequedad bajo presión reducida. El sólido obtenido es altamente higroscópico, por lo que debe almacenarse en un desecador.

### 7.2. Síntesis

A continuación, se describe el procedimiento sintético empleado en la síntesis de cada uno de los compuestos estudiados en esta Tesis. A menos que se mencione lo contrario, los pasos indicados se realizan a temperatura ambiente y en atmósfera de aire mientras que el agregado de las distintas soluciones se realiza bajo agitación continua. En todos los casos, el análisis elemental de C, H y N se llevó a cabo en un analizador elemental Carlo Erba 1108.

### 7.2.1. Familia $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{tea}_2\}$ ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb} / \text{Y}$ )

En un balón de 25 mL se introdujeron 0.27 mmol de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 3 mL de acetonitrilo, calentándose la mezcla hasta disolución total. Tras enfriar la solución a temperatura ambiente, se agregaron 0.14 mmol de  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  disueltos en 2 mL de acetonitrilo, resultando en una solución de color verde oscuro. Seguidamente se incorporaron 0.8 mmol de una solución de ácido piválico (6 M en acetonitrilo) y 1 mmol de trietilamina. En este punto el color de la solución cambió a violeta. Finalmente, se añadieron 0.19 mmol de  $\text{H}_3\text{tea}$ , observándose la formación de una turbidez de color blanco. La mezcla resultante se agitó durante 6 h. y posteriormente se centrifugó a 3000 rpm para separar el residuo sólido. La solución violeta obtenida se transvasó a un vial tapado, y luego de una semana, se observaron cristales rosas cuya calidad no era adecuada para análisis por DRX de monocristal. Estos cristales fueron filtrados y redispersados en 3 mL de metanol, y la solución rosa resultante se guardó en un vial tapado. Luego de unos días, se observaron cristales rosas de calidad apropiada para su análisis por DRX de monocristal. Estos cristales fueron filtrados, lavados con metanol y secados al aire. Las cantidades exactas utilizadas en cada una de las preparaciones, así como su rendimiento se muestran en la Tabla 7-1. En todos los casos, los valores obtenidos para el análisis químico elemental (Tabla 7-2) resulta consistente con la estructura resuelta a partir de DRX.

**Tabla 7-1.** Reactivos y cantidades utilizadas en la síntesis de los compuestos de la familia  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{tea}_2\}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb} / \text{Y}\}$  presentados en los Capítulos 2 y 3.

Compuesto	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	H piv*	$\text{H}_3\text{tea}$	$\text{NEt}_3$	Rend**
	/ g.	/ g.	/ $\mu\text{l}$	/ $\mu\text{l}$	/ $\mu\text{l}$	/ %
<b>1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	0.0480	0.0847	140	25	160	8.0
<b>2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	0.0480	0.0620	140	25	160	16.0
<b>3-Cr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	0.0480	0.0250	140	25	160	22.0
<b>4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	0.0480	0.0826	140	25	160	14.7
<b>5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	0.0480	0.0834	140	25	160	14.5
<b>6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	0.0480	0.0840	140	25	160	13.2
<b>7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	0.0480	0.0840	140	25	160	11.5
<b>8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	0.0480	0.084	140	25	160	20.2

\*Solución 6 M en acetonitrilo, \*\*Rendimiento basado en % Ln

**Tabla 7-2.** Análisis químico elemental (calculado y experimental) obtenido para los compuestos de la familia  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{tea}_2\}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb} / \text{Y}\}$  presentados en los Capítulos 2 y 3.

Compuesto	%C		%N		%H	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
<b>1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	38.2	38.2	2.0	2.0	6.3	6.1
<b>2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	38.0	38.1	2.0	2.1	6.2	6.1
<b>3-Cr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	42.4	42.5	2.2	2.2	7.0	6.8
<b>4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	38.2	38.2	2.0	2.0	6.3	6.1
<b>5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	37.8	37.9	2.0	2.0	6.2	6.1
<b>6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	37.7	37.8	2.0	1.8	6.2	6.0
<b>7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	37.6	37.5	2.0	2.1	6.2	6.1
<b>8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	37.4	37.5	2.0	2.2	6.1	5.9

### 7.2.2. Familia $\{\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{Ln}^{\text{III}}_3\text{mdea}_3\}$ ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy} / \text{Y}$ )

En un balón de 25 mL se colocaron 0.13 mmol de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 2 mL de acetonitrilo, calentándose la mezcla hasta su total disolución. Se dejó enfriar la misma a temperatura ambiente y se añadió una mezcla de 0.34 mmol de H<sub>2</sub>mdea en 0.07 mL de

acetonitrilo, obteniéndose una solución color verde. La misma se agitó durante 1.5 h., y luego se agregó una solución de 0.13 mmol de  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en 0.2 mL de acetonitrilo, seguida de una solución de 0.7 mmol de ácido piválico en 1 mL de acetonitrilo y 1 mmol de trietilamina. Finalmente, se incorporó 1 mL de diclorometano, y luego de unos minutos de agitación se observó que la solución se tornó de color violeta. La misma se agitó por 24 h., luego se filtró y se agregaron 0.5 mL de diclorometano. La solución final resultante se dejó evaporar muy lentamente en un vial semi-tapado. Luego de unos días se observaron cristales de color rosa de calidad apropiada para ser analizados por DRX de monocristal. Estos fueron filtrados y lavados con una mezcla de acetonitrilo : diclorometano (2 : 1) y se dejaron secar al aire. Las cantidades exactas utilizadas en cada una de las reacciones, así como su rendimiento se muestran en la Tabla 7-3. En todos los casos, los valores obtenidos para el análisis químico elemental (Tabla 7-4) resulta consistente con la estructura resuelta a partir de DRX.

**Tabla 7-3.** Reactivos y cantidades utilizadas en la síntesis de los compuestos de la familia  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{Ln}^{\text{III}}_3\text{mdea}_3\}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy} / \text{Y}$ ) presentados en el Capítulo 4.

Compuesto	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	H <sub>2</sub> mdea	N <sub>Et</sub> <sub>3</sub>	Rend*
	/ g.	/ g.	/ g.	/ $\mu_l$	/ %
<b>1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>	0.044	0.085	0.010	40	140
<b>2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>	0.044	0.060	0.010	40	140
<b>3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>	0.044	0.073	0.010	40	140

\*Rendimiento basado en % Ln

**Tabla 7-4.** Análisis químico elemental (calculado y experimental) obtenido para los compuestos de la familia  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{Ln}^{\text{III}}_3\text{mdea}_3\}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy} / \text{Y}$ ) presentados en el Capítulo 4.

Compuesto	%C		%N		%H	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
<b>1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>	34.3	34.1	2.2	2.5	6.1	5.7
<b>2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>	34.0	33.4	2.2	2.2	6.1	5.7
<b>3-Cr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>	38.3	38.2	2.4	2.4	6.8	6.4

### 7.2.3. Familia $\{\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{mdea}_2\}$ (Ln = Gd, Dy / Y)

En un balón de 25 mL se colocaron 0.75 mmol de  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 5 mL de acetonitrilo, calentándose la mezcla hasta disolución completa. La solución se dejó enfriar a temperatura ambiente y a esta se añadió una mezcla de 0.40 mmol de  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en 4 mL de acetonitrilo, resultando en una solución color verde. A la misma se agregaron 6 mL de acetonitrilo. Luego se incorporó una solución de 2.1 mmol de ácido piválico (disueltos en 6 mL de acetonitrilo) y 3.0 mmol de trietilamina, observándose que el color de la solución cambió a azul. A continuación, se agregaron 1 mmol de  $\text{H}_3\text{mdea}$ , y luego de unos minutos el color de la solución viró a violeta y se observó formación de un precipitado no cristalino color rosa. Luego de 7 h. de agitación, se filtró la solución separando el residuo insoluble, y se la transvasó a un vial semi-tapado en la que se la dejó evaporar lentamente. En menos de una semana se observó formación de dos tipos de cristales: prismas rosas y violetas (estos últimos de menor tamaño). Una vez removidas las aguas madres, se agregó metanol bajo agitación sobre los dos tipos de cristales, hasta completar la disolución de los cristales rosas, quedando aislados los cristales violetas. Estos se filtraron, se lavaron con metanol y se dejaron secar al aire. Las cantidades exactas utilizadas en cada una de las reacciones, así como su rendimiento se muestran en la Tabla 7-5. En todos los casos, los valores obtenidos para el análisis químico elemental (Tabla 7-6) resulta consistente con la estructura resuelta a partir de DRX.

**Tabla 7-5.** Reactivos y cantidades utilizadas en la síntesis de los compuestos de la familia  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{mdea}_2\}$  (Ln = Gd, Dy / Y) presentados en el Capítulo 5.

Compuesto	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	H <sub>2</sub> piv	H <sub>2</sub> mdea	NET <sub>3</sub>	Rend*
	/ g.	/ g.	/ g.	/ $\mu\text{l}$	/ $\mu\text{l}$	/ %
<b>1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>4</sub>mdea<sub>2</sub></b>	0.132	0.180	0.216	110	415	3.1
<b>2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>4</sub>mdea<sub>2</sub></b>	0.132	0.180	0.216	110	415	4.7
<b>3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>	0.132	0.137	0.216	110	415	2.4

\*Rendimiento basado en % Ln

**Tabla 7-6.** Análisis químico elemental (calculado y experimental) obtenido para los compuestos de la familia  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{mdea}_2\}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy} / \text{Y}$ ) presentados en el Capítulo 5.

<b>Compuesto</b>	%C		%N		%H	
	<b>Calc.</b>	<b>Exp.</b>	<b>Calc.</b>	<b>Exp.</b>	<b>Calc.</b>	<b>Exp.</b>
<b>1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>4</sub>mdea<sub>2</sub></b>	38.5	38.0	1.5	1.2	6.5	6.3
<b>2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>4</sub>mdea<sub>2</sub></b>	38.3	38.2	1.5	1.2	6.4	6.3
<b>3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>	41.5	41.7	1.6	1.3	7.0	7.0

### 7.3. Determinación estructural de rayos X

Los monocrstales obtenidos en los procedimientos sintéticos anteriormente descriptos fueron estudiados mediante difracción de rayos X de monocrstal. Las medidas se realizaron a 298 K utilizando un difractómetro de monocrstal Gemini Eos (Rigaku-Oxford Difraction), el cual cuenta con un detector CCD y está equipado con una fuente de radiación  $K_{\alpha}$  de Molibdeno ( $\lambda = 0.7169 \text{ \AA}$ ) y un monocromador de grafito. Los datos colectados fueron procesados utilizando el programa CrysAlisPro (Oxford Diffraction Ltd., versión 1.171.33.66), utilizando una corrección por absorción mediante armónicos esféricos según el algoritmo SCALE3 ABSPACK.<sup>133</sup>

Las estructuras obtenidas se resolvieron por el método de resolución directa con el programa SHELXT,<sup>134</sup> y se refinaron con un ajuste de cuadrados mínimos en  $F^2$  con SHELXL-2014<sup>135</sup> dentro de la plataforma WinGX.<sup>136</sup> En los casos en los que los grupos *tert*-butilo de los pivalatos o los metilenos de los ligandos alcohol-amina se encontraron desordenados en dos posiciones, se refinaron dividiéndolos con un factor de ocupación 0.5. Los átomos de H de moléculas de agua de solvente y de ligandos acuo e hidroxo se localizaron en el mapa de diferencia de densidad electrónica y se refinaron como átomos cabalgantes con  $U_{iso} = 1.5U_{iso}(O)$ . En los compuestos del Capítulo 4, las moléculas de agua de solvente se encontraban desordenadas y sus átomos de H no fueron incluidos en el modelo. El resto de los átomos de H se agregaron geométricamente y fueron refinados como átomos cabalgantes con un valor de  $U_{iso}$  uniforme.

En la Tabla 7-7 se muestran los códigos correspondientes a las estructuras depositadas en la base de datos cristalográficos CSD<sup>137</sup> de cada uno de los compuestos

presentados en esta Tesis.

**Tabla 7-7.** Números de depósito de los compuestos estudiados en esta Tesis.

Compuestos	Código
<b>Capítulo 2</b>	2122994-2122996
<b>Capítulo 3</b>	2306600-2306604
<b>Capítulo 4</b>	2108072-2108074
<b>Capítulo 5</b>	2369746-2369748

## 7.4. Determinación de las propiedades magnéticas

Las determinaciones magnéticas de los compuestos de la familia  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{tea}_2\}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb} / \text{Y}$ ), presentados en los Capítulos 2 y 3, se llevaron a cabo en un magnetómetro SQUID Quantum Design MPMS XL-7 en colaboración con el grupo de investigación de la Prof. Dra. Eva Renstchler, de la Universidad de Mainz, Alemania. Todos los datos recolectados fueron corregidos por el diamagnetismo del porta-muestra y de los átomos que constituyen la molécula (según la aproximación  $M_r/2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ ). Para esta familia, las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron entre 2 y 300 K bajo un campo magnético aplicado de 1 kOe. Las medidas de magnetización DC se realizaron entre 2 y 10 K, utilizando un rango de frecuencias entre 1-70 kOe. Las medidas de susceptibilidad magnética AC se hicieron aplicando un campo magnético oscilante de 3 Oe, con frecuencias entre 1-100 Hz.

Las determinaciones magnéticas de los compuestos de las familias  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{Ln}^{\text{III}}_3\text{mdea}_3\}$  y  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{mdea}_2\}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy} / \text{Y}$ ), presentados en los Capítulos 4 y 5, se realizaron en un equipo PPMS Quantum Design Dynacool equipado con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) en colaboración con el grupo de investigación de la Prof. Dra. Verónica Paredes-García, de la Universidad Andrés Bello, Santiago de Chile. Todos los datos recolectados fueron corregidos de la misma forma descripta para la familia  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{tea}_2\}$ . Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron entre 1.8 y 300 K bajo un campo magnético aplicado de 1 kOe. Las medidas de magnetización

DC se realizaron entre 1.8 y 8 K, utilizando un rango de campo magnético externo aplicado entre 1-90 kOe. Las medidas de susceptibilidad magnética AC se hicieron aplicando un campo magnético oscilante de 3 Oe y 6 Oe, con frecuencias entre 1-10000 Hz.

## 7.5. Cálculos computacionales

### 7.5.1. Programa PHI

Los datos de magnetismo DC de todos los sistemas magnéticamente isotrópicos que se estudian en esta Tesis se ajustaron con el programa PHI<sup>138</sup>, según el hamiltoniano descripto en cada caso. Este programa también se utilizó para ajustar los datos de magnetismo DC de los sistemas anisotrópicos de la familia  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{tea}_2\}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) bajo la aproximación de  $\hat{S}_{eff} = 1/2$  detallada en la sección 2.2.3.2. Las incertezas de los parámetros de los modelos utilizados se obtienen directamente del programa.

### 7.5.2. Paquete OpenMolcas

Los compuestos que poseen iones Ln(III) con momento orbital angular de primer orden no nulo no pueden abordarse desde el hamiltoniano de espín, por lo que los cálculos *ab-initio* resultan una gran herramienta que permite comprender las propiedades magnéticas de estos sistemas. Por lo tanto, los sistemas acoplados  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2\text{tea}_2\}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ),  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_3\text{Dy}^{\text{III}}_3\text{mdea}_3\}$  y  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Dy}^{\text{III}}_2\text{mdea}_2\}$  fueron estudiados mediante cálculos *ab-initio*.

Como se ha señalado en la sección 1.5, el cálculo de las propiedades magnéticas de un sistema acoplado comienza con el cálculo de las propiedades de cada ion individualmente (cálculo de iones aislados). Para lograr esto, los iones Cr(III)/Ln(III), excluyendo aquel sobre el cual se realiza el cálculo, fueron sustituidos por equivalentes diamagnéticos Al(III)/Y(III). En primer lugar, se calcularon los estados de espín libre (sin la inclusión del acoplamiento espín-órbita) a partir del método multi-

configuracional CASSCF del paquete OpenMolcas.<sup>139</sup> En el caso de los iones Cr(III) se realizó un cálculo CAS(3,5) teniendo en cuenta todos los microestados que surgen de la configuración  $d^3$  (10 cuartetos y 40 dobletes). Para los iones Dy(III), se realizó un cálculo CAS(9,7), teniendo en cuenta sólo los 21 sextetos que surgen de los términos  $^6\text{H}$ ,  $^6\text{F}$  y  $^6\text{P}$ . Se utilizaron conjuntos de bases ANO-RCC con el siguiente esquema de contracción: 6s5p3d2f1g (VTZP) para Cr, 5s4p2d1f (VTZP) para Al, 7s6p4d2f1g (VTZP) para Y 8s7p5d3f2g1h (VTZP) para Dy, 4s3p2d (VTZ) para O y N, 3s2p (VDZ) para C and 2s (VDZ) para H. En segundo lugar, se introdujo el acoplamiento espín-órbita (SOC) utilizando el método SO-SA-SI y se realizó un promedio de estados con pesos equivalentes (SA) sobre las funciones de onda de cada multiplicidad de espín. Finalmente, se utilizó el módulo SINGLE-ANISO para obtener el tensor  $g$  y  $\Delta_{tun}$  de cada uno de los estados espín-órbita de menor energía de los iones aislados.

La obtención de los parámetros de acoplamiento de intercambio y dipolares se llevó a cabo empleando el módulo POLY\_ANISO.<sup>140,141</sup> Este programa utiliza el modelo de Lines<sup>71</sup> (sección 1.5) para la descripción del acoplamiento de intercambio anisotrópico entre pares de iones metálicos, requiriendo de los estados espín-órbita de los iones aislados obtenidos a partir de metodología CASSCF-SOC-SA, así como las propiedades magnéticas locales obtenidas a partir del programa SINGLE\_ANISO. Este programa permite, entre otras cosas, el cálculo de la susceptibilidad magnética, la magnetización molar, las energías del sistema acoplado y los tensores  $g$  entre pares de multipletes. Dado que  $J_{tot,ij} = J_{exc,ij} + J_{dip,ij}$  y que  $J_{dip,ij}$  se calcula de forma exacta, los parámetros de intercambio  $J_{exc,ij}$  se extraen de la comparación entre los datos magnéticos calculados y medidos (susceptibilidad magnética, magnetización molar) mediante la minimización de la desviación estándar, y son los únicos parámetros de ajuste utilizados en este enfoque. El módulo POLY\_ANISO también posibilita el cálculo de los elementos de la matriz del momento de transición entre los distintos estados, los cuales están relacionados con mecanismos de relajación espín-fonón. Esto permite evaluar distintas vías probables para la relajación de la magnetización.

### 7.5.3. Programa ORCA

El cálculo de los parámetros de acoplamiento de intercambio se llevó a cabo a partir de la metodología BS-DFT utilizando el programa ORCA, versión 4.0.<sup>142</sup> En primer lugar, se realizaron los cálculos puntuales para el estado de mayor multiplicidad de espín (HS) y los estados de menor multiplicidad (BS) empleando el funcional híbrido B3LYP y utilizando la geometría molecular obtenida por DRX de monocrystal. Los efectos relativistas se tuvieron en cuenta mediante la aproximación regular de orden cero (ZORA) (excepto para los compuestos basados en Cr(III)-Y(III)) y empleando el conjunto de bases de Ahlrich ZORA-def2-TZVP para todos los átomos excepto para los Ln, donde se utilizó el conjunto de bases SARC-ZORA-TZVP. Todos los cálculos SCF fueron del tipo espín polarizado, utilizando la aproximación RI (Resolución de Identidad) con los siguientes criterios de convergencia:  $10^{-7}$  Eh en energía,  $10^{-6}$  en el cambio de la matriz de densidad y  $10^{-6}$  en elemento máximo del vector de error DIIS.

En segundo lugar, se utilizaron las energías obtenidas para el estado HS y los estados BS para estimar el parámetro de acoplamiento de intercambio isotrópico utilizando el método propuesto por Ruiz,<sup>74</sup> en el cual:

$$E_{BS} - E_{HS} = 2J_{12}(2S_1S_2 + S_2) \text{ con } S_2 < S_1 \quad (7.1)$$

Las configuraciones de los estados BS corresponden a inversiones del espín (respecto del estado HS) e involucran las interacciones de a pares entre el centro que invierte el espín y sus vecinos dentro de la topología del sistema. Teniendo en cuenta que la estimación de  $n$  parámetros  $J_{ij}$  requiere de  $n$  ecuaciones del tipo (7.1), se calcularon  $n$  estados HS, y se obtuvieron los distintos  $J_{ij}$  a partir de la resolución de un sistema de ecuaciones lineales.

## 7.6. Ajuste de datos experimentales

Los datos experimentales de magnetometría AC de todos los compuestos que se comportan como SMM estudiados en esta Tesis se ajustaron bajo el modelo generalizado de Debye para un proceso único o doble, según se especificó en cada caso. Para ello, se elaboraron rutinas específicas de Python, que utilizan principalmente el módulo *curve\_fit* de la librería Scipy,<sup>143</sup> el cual aplica cuadrados mínimos no lineales para ajustar las ecuaciones (1.49) o (1.50) a los datos. Los parámetros óptimos obtenidos (para cada valor de temperatura o campo magnético estático) a partir de este procedimiento son:  $\chi_S$ ,  $\chi_T$ ,  $\alpha$  y  $\tau$ . La dependencia del parámetro  $\tau$  con la temperatura o el campo magnético estático brinda información valiosa sobre los mecanismos involucrados en la relajación de la magnetización (sección 1.3). Es importante mencionar que  $\tau$  representa el tiempo característico medio de una distribución de tiempos característicos, y el ancho de esa distribución está asociado al parámetro  $\alpha$ . Por lo tanto, las incertezas asociadas a  $\tau$  dependen de la incerteza propia del ajuste y de la distribución de tiempos característicos asociados a  $\tau$  (dados por  $\alpha$ ), y corresponden al máximo entre estas. Se ha descripto en bibliografía que las incertezas asociadas a  $\tau$  vinculadas a la distribución de tiempos característicos siguen una distribución log-normal.<sup>144</sup>

$$\tau_{\pm} = \tau e^{\pm \frac{1.82\sqrt{\alpha}}{1-\alpha}} \quad (7.2)$$

A partir de la ecuación anterior puede notarse que las incertezas de  $\tau$  no son simétricas, sin embargo, las incertezas asociadas  $\log(\tau)$  (y  $\log(\tau^{-1})$ ) sí lo son.

Los perfiles de  $\tau$  en función de la temperatura o del campo magnético aplicado fueron ajustados utilizando una combinación de mecanismos de relajación espín-fonón y QTM (descriptos en la sección 1.3). Para ello, se elaboraron rutinas específicas de Python, que utilizan principalmente el módulo *least\_squares* de la librería Scipy.<sup>143</sup> Este módulo minimiza la suma de los cuadrados de los residuos, donde cada residuo se define como:

$$res_i = \frac{\log(\tau_{exp,i}^{-1}) - \log(\tau_{calc,i}^{-1})}{\sigma_{\log(\tau_{exp,i}^{-1})}} \quad (7.3)$$

Donde  $\sigma_{\log(\tau_{exp,i}^{-1})}$  son las incertezas en  $\log(\tau_{exp,i}^{-1})$  mencionadas líneas más arriba.

Las incertezas obtenidas en los parámetros de los mecanismos de relajación se calcularon a partir de la matriz Jacobiana (la cual se obtiene directamente a partir del módulo *least\_squares*) según:

$$\sigma_{\log(param,i)} = \sqrt{diag_i[(\mathbf{Jac}^T \mathbf{X} \mathbf{Jac})^{-1}]} \frac{RSS}{N - k} \quad (7.4)$$

Donde RSS es la suma de los residuos, obtenidos como la diferencia entre  $\log(\tau_{exp,i}^{-1})$  y  $\log(\tau_{ajuste,i}^{-1})$  ( $\tau_{ajuste,i}$  se obtiene a partir de los parámetros óptimos del ajuste),  $N$  es el número de datos y  $k$  es el número de parámetros ajustados.

Por otra parte, los datos experimentales de magnetometría DC de los compuestos anisotrópicos de esta Tesis fueron ajustados mediante el módulo POLY\_ANISO (sección 7.5.2). Para ello, se elaboró una rutina de Python que utiliza el módulo *least\_squares*. En este caso, se minimizó el cuadrado de la diferencia entre los datos experimentales y los datos simulados a partir de POLY\_ANISO para la susceptibilidad magnética y la magnetización. Las incertezas asociadas a las constantes de acoplamiento de intercambio, empleadas como parámetros de ajuste, fueron calculadas análogamente a la ecuación (7.4).

## Bibliografía

1. Affronte, M. Molecular nanomagnets for information technologies. *J. Mater. Chem.* **19**, 1731–1737 (2009).
2. Bogani, L. & Wernsdorfer, W. Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nat. Mater.* **7**, 179–186 (2008).
3. Leuenberger, M. N. & Loss, D. Quantum computing in molecular magnets. *Nature* **410**, 789–793 (2001).
4. Wernsdorfer, W. MQT of Magnetic Particles. in *Macroscopic Quantum Coherence and Quantum Computing* (eds. Averin, D. V, Ruggiero, B. & Silvestrini, P.) 195–205 (Springer, 2001).
5. Sessoli, R., Gatteschi, D., Caneschi, A. & Novak, M. A. Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature* **365**, 141–143 (1993).
6. Tasiopoulos, A. J., Vinslava, A., Wernsdorfer, W., Abboud, K. A. & Christou, G. Giant Single-Molecule Magnets: A {Mn<sub>84</sub>} Torus and Its Supramolecular Nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2117–2121 (2004).
7. Sañudo, E. C., Wernsdorfer, W., Abboud, K. A. & Christou, G. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of a Mn<sub>21</sub> Single-Molecule Magnet. *Inorg. Chem.* **43**, 4137–4144 (2004).
8. Ako, A. M. *et al.* A Ferromagnetically Coupled Mn<sub>19</sub> Aggregate with a Record S=83/2 Ground Spin State. *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 4926–4929 (2006).
9. Neese, F. & Pantazis, D. A. What is not required to make a single molecule magnet. *Faraday Discuss.* **148**, 229–238 (2011).
10. Guo, F.-S. *et al.* Magnetic hysteresis up to 80 Kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet. *Science* (1979) **362**, 1400–1403 (2018).
11. Boča, R. Zero-field splitting in metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 757–815 (2004).
12. Friedman, J. R. & Sarachik, M. P. Single-Molecule Nanomagnets. *Annu. Rev. Condens. Matter. Phys.* **1**, 109–128 (2010).
13. Milić, C. J. *et al.* A Record Anisotropy Barrier for a Single-Molecule Magnet. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 2754–2755 (2007).
14. Yang, C.-I., Wernsdorfer, W., Lee, G.-H. & Tsai, H.-L. A Pentanuclear Manganese Single-Molecule Magnet with a Large Anisotropy. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 456–457 (2007).
15. Milić, C. J. & Winpenny, R. E. P. Cluster-Based Single-Molecule Magnets. in *Molecular Nanomagnets and Related Phenomena* (ed. Gao, S.) 1–109 (Springer Berlin Heidelberg, 2015).
16. Murrie, M. Cobalt(II) single-molecule magnets. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 1986–1995 (2010).
17. Bencini, A. & Gatteschi, D. Spectra of Pairs. in *Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems* (eds. Bencini, A. & Gatteschi, D.) 48–85 (Springer Berlin Heidelberg, 1990).

18. Zadrozny, J. M. *et al.* Magnetic blocking in a linear iron(I) complex. *Nat. Chem.* **5**, 577–581 (2013).
19. Frost, J. M., Harriman, K. L. M. & Murugesu, M. The rise of 3-d single-ion magnets in molecular magnetism: towards materials from molecules? *Chem. Sci.* **7**, 2470–2491 (2016).
20. Craig, G. A. & Murrie, M. 3d single-ion magnets. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 2135–2147 (2015).
21. Yao, X.-N. *et al.* Two-Coordinate Co(II) Imido Complexes as Outstanding Single-Molecule Magnets. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 373–380 (2017).
22. 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.* **125**, 8694–8695 (2003).
23. Layfield, R. A. & Murugesu, M. *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism / Edited by Richard A. Layfield and Muralee Murugesu.* (Wiley-VCH, 2015).
24. Tang, J. & Zhang, P. *Lanthanide Single Molecule Magnets.* vol. 2 (Springer, 2015).
25. Sievers, J. Asphericity of 4f-shells in their Hund's rule ground states. *Z. Phys. B. Condens. Matter* **45**, 289–296 (1982).
26. Skomski, R. *Simple Models of Magnetism.* (Oxford University Press, 2008).
27. Rinehart, J. D. & Long, J. R. Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chem. Sci.* **2**, 2078–2085 (2011).
28. Jiang, S.-D., Wang, B.-W., Su, G., Wang, Z.-M. & Gao, S. A Mononuclear Dysprosium Complex Featuring Single-Molecule-Magnet Behavior. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 7448–7451 (2010).
29. Bi, Y. *et al.* Capping Ligand Perturbed Slow Magnetic Relaxation in Dysprosium Single-Ion Magnets. *Chem. – Eur. J.* **17**, 12476–12481 (2011).
30. Chen, G.-J. *et al.* Coordination-perturbed single-molecule magnet behaviour of mononuclear dysprosium complexes. *Dalton Trans.* **40**, 5579–5583 (2011).
31. Chen, G.-J. *et al.* Enhancing Anisotropy Barriers of Dysprosium(III) Single-Ion Magnets. *Chem. – Eur. J.* **18**, 2484–2487 (2012).
32. Zhang, P. *et al.* Equatorially Coordinated Lanthanide Single Ion Magnets. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 4484–4487 (2014).
33. Abragam, A. & Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions.* (OUP, 2012).
34. Ashebr, T. G. *et al.* Emerging Trends on Designing High-Performance Dysprosium(III) Single-Molecule Magnets. *ACS Mater. Lett.* **4**, 307–319 (2022).
35. Griffith, J. S. Spin Hamiltonian for Even-Electron Systems Having Even Multiplicity. *Phys. Rev.* **132**, 316–319 (1963).
36. K W H Stevens. Matrix Elements and Operator Equivalents Connected with the Magnetic Properties of Rare Earth Ions. *Proc. Phys. Soc. Section A* **65**, 209 (1952).
37. Chibotaru, L. F. Ab Initio Investigation of Anisotropic Magnetism and Magnetization Blocking in Metal Complexes. in *Computational Modelling of Molecular Nanomagnets* (ed.

- Rajaraman, G.) 1–62 (Springer International Publishing, 2023).
38. Guo, Y.-N. *et al.* Strong Axiality and Ising Exchange Interaction Suppress Zero-Field Tunneling of Magnetization of an Asymmetric Dy<sub>2</sub> Single-Molecule Magnet. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 11948–11951 (2011).
39. Mazarakioti, E. C. *et al.* Large Energy Barrier and Magnetization Hysteresis at 5 K for a Symmetric {Dy<sub>2</sub>} Complex with Spherical Tricapped Trigonal Prismatic Dy<sup>III</sup> Ions. *Inorg. Chem.* **56**, 3568–3578 (2017).
40. Bera, S. P., Mondal, A. & Konar, S. Investigation of the role of terminal ligands in magnetic relaxation in a series of dinuclear dysprosium complexes. *Inorg. Chem. Front.* **7**, 3352–3363 (2020).
41. Mukherjee, S. *et al.* Influence of Tuned Linker Functionality on Modulation of Magnetic Properties and Relaxation Dynamics in a Family of Six Isotypic Ln<sub>2</sub> (Ln = Dy and Gd) Complexes. *Inorg. Chem.* **55**, 11283–11298 (2016).
42. Moreno Pineda, E. *et al.* Direct measurement of dysprosium(III)…dysprosium(III) interactions in a single-molecule magnet. *Nat. Commun.* **5**, 5243 (2014).
43. Ding, X.-L. *et al.* A Local D<sub>4h</sub> Symmetric Dysprosium(III) Single-Molecule Magnet with an Energy Barrier Exceeding 2000 K. *Chem. – Eur. J.* **27**, 2623–2627 (2021).
44. Canaj, A. B. *et al.* Insight into D<sub>6h</sub> Symmetry: Targeting Strong Axiality in Stable Dysprosium(III) Hexagonal Bipyramidal Single-Ion Magnets. *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 14146–14151 (2019).
45. Parmar, V. S. *et al.* Probing Relaxation Dynamics in Five-Coordinate Dysprosium Single-Molecule Magnets *Chem. – Eur. J.* **26**, 7774–7778 (2020).
46. Gatteschi, D. & Sessoli, R. Quantum Tunneling of Magnetization and Related Phenomena in Molecular Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 268–297 (2003).
47. Gatteschi, D., Sessoli, R. & Villain, J. *Molecular Nanomagnets*. vol. 5 (Oxford University Press, 2006).
48. Swain, A., Sharma, T. & Rajaraman, G. Strategies to quench quantum tunneling of magnetization in lanthanide single molecule magnets. *Chem. Commun.* **59**, 3206–3228 (2023).
49. Vieru, V., Gómez-Coca, S., Ruiz, E. & Chibotaru, L. F. Increasing the Magnetic Blocking Temperature of Single-Molecule Magnets. *Angew. Chem. Int. Ed.* **63**, e202303146 (2024).
50. Liu, J.-L., Chen, Y.-C. & Tong, M.-L. Symmetry strategies for high performance lanthanide-based single-molecule magnets. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 2431–2453 (2018).
51. Ungur, L. & Chibotaru, L. F. Magnetic anisotropy in the excited states of low symmetry lanthanide complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 20086–20090 (2011).
52. Gupta, S. K., Rajeshkumar, T., Rajaraman, G. & Murugavel, R. An air-stable Dy(III) single-ion magnet with high anisotropy barrier and blocking temperature. *Chem. Sci.* **7**, 5181–5191 (2016).
53. 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. Chem. Int. Ed.* **55**, 16071–16074 (2016).
54. Chen, Y.-C. *et al.* Symmetry-Supported Magnetic Blocking at 20 K in Pentagonal Bipyramidal Dy(III) Single-Ion Magnets. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 2829–2837 (2016).
55. Randall McClain, K. *et al.* High-temperature magnetic blocking and magneto-structural correlations in a series of dysprosium(III) metallocenium single-molecule magnets. *Chem. Sci.* **9**, 8492–8503 (2018).
56. Meihaus, K. R. & Long, J. R. Magnetic Blocking at 10 K and a Dipolar-Mediated Avalanche in Salts of the Bis( $\eta^8$ -cyclooctatetraenide) Complex [Er(COT)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 17952–17957 (2013).
57. Blagg, R. J. *et al.* Magnetic relaxation pathways in lanthanide single-molecule magnets. *Nat. Chem.* **5**, 673–678 (2013).
58. Guo, Y.-N. *et al.* An NCN-pincer ligand dysprosium single-ion magnet showing magnetic relaxation via the second excited state. *Sci. Rep.* **4**, 5471 (2014).
59. 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. Chem. Int. Ed.* **53**, 4413–4417 (2014).
60. Langley, S. K. *et al.* Single-Molecule Magnetism in a Family of {Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>} Butterfly Complexes: Effects of Ligand Replacement on the Dynamics of Magnetic Relaxation. *Inorg. Chem.* **53**, 4303–4315 (2014).
61. Langley, S. K. *et al.* A {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>} Single-Molecule Magnet: Enhancing the Blocking Temperature through 3d Magnetic Exchange. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 12014–12019 (2013).
62. Topping, C. V & Blundell, S. J. A.C. susceptibility as a probe of low-frequency magnetic dynamics. *J. Phys.: Condens. Matter* **31**, 013001 (2019).
63. Zhang, L. *et al.* Site-Resolved Two-Step Relaxation Process in an Asymmetric Dy<sub>2</sub> Single-Molecule Magnet. *Chem. – Eur. J.* **22**, 1392–1398 (2016).
64. Guo, Y.-N. *et al.* Two-Step Relaxation in a Linear Tetranuclear Dysprosium(III) Aggregate Showing Single-Molecule Magnet Behavior. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 8538–8539 (2010).
65. Chandrasekhar, V., Hossain, S., Das, S., Biswas, S. & Sutter, J.-P. Rhombus-Shaped Tetranuclear [Ln<sub>4</sub>] Complexes [Ln = Dy(III) and Ho(III)]: Synthesis, Structure, and SMM Behavior. *Inorg. Chem.* **52**, 6346–6353 (2013).
66. Lin, P.-H. *et al.* A Polynuclear Lanthanide Single-Molecule Magnet with a Record Anisotropic Barrier. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 9489–9492 (2009).
67. Funes, A. V, Carrella, L., Rentschler, E. & Alborés, P. {Co<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>} single molecule magnet with two resolved thermal activated magnetization relaxation pathways at zero field. *Dalton Trans.* **43**, 2361–2364 (2014).
68. Boča, R., Miklović, J. & Titiš, J. Simple Mononuclear Cobalt(II) Complex: A Single-Molecule Magnet Showing Two Slow Relaxation Processes. *Inorg. Chem.* **53**, 2367–2369 (2014).
69. Miklović, J., Valigura, D., Boča, R. & Titiš, J. A mononuclear Ni(II) complex: a field induced

- single-molecule magnet showing two slow relaxation processes. *Dalton Trans.* **44**, 12484–12487 (2015).
70. Rinehart, J. D., Meihaus, K. R. & Long, J. R. Observation of a Secondary Slow Relaxation Process for the Field-Induced Single-Molecule Magnet  $\text{U}(\text{H}_2\text{BPz}_2)_3$ . *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 7572–7573 (2010).
71. Lines, M. E. Orbital Angular Momentum in the Theory of Paramagnetic Clusters. *J. Chem. Phys.* **55**, 2977–2984 (1971).
72. Noddleman, L. Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers. *J. Chem. Phys.* **74**, 5737–5743 (1981).
73. Noddleman, L. & Baerends, E. J. Electronic structure, magnetic properties, ESR, and optical spectra for 2-iron ferredoxin models by LCAO-X. alpha. valence bond theory. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 2316–2327 (1984).
74. Ruiz, E., Cano, J., Alvarez, S. & Alemany, P. Broken symmetry approach to calculation of exchange coupling constants for homobinuclear and heterobinuclear transition metal complexes. *J. Comput. Chem.* **20**, 1391–1400 (1999).
75. Shukla, P., Das, S., Bag, P. & Dey, A. Magnetic materials based on heterometallic  $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{III}-\text{Ln}^{\text{III}}$  complexes. *Inorg. Chem. Front.* **10**, 4322–4357 (2023).
76. Rosado Piquer, L. & Sañudo, E. C. Heterometallic 3d–4f single-molecule magnets. *Dalton Trans.* **44**, 8771–8780 (2015).
77. Dey, A., Acharya, J. & Chandrasekhar, V. Heterometallic 3d–4f Complexes as Single-Molecule Magnets. *Chem. Asian J.* **14**, 4433–4453 (2019).
78. Liu, K., Shi, W. & Cheng, P. Toward heterometallic single-molecule magnets: Synthetic strategy, structures and properties of 3d–4f discrete complexes. *Coord. Chem. Rev.* **289–290**, 74–122 (2015).
79. Peng, Y. & Powell, A. K. What do 3d-4f butterflies tell us? *Coord. Chem. Rev.* **426**, 213490 (2021).
80. Funes, A. V & Alborés, P. Recent Developments in  $\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2$  Single-Molecule Magnets. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2067–2089 (2018).
81. Langley, S. K., Chilton, N. F., Moubaraki, B. & Murray, K. S. Anisotropy barrier enhancement via ligand substitution in tetranuclear  $\{\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2\}$  single molecule magnets. *Chem. Commun.* **49**, 6965–6967 (2013).
82. Langley, S. K., Chilton, N. F., Moubaraki, B. & Murray, K. S. Single-Molecule Magnetism in Three Related  $\{\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2\}$ -Acetylacetone Complexes with Multiple Relaxation Mechanisms. *Inorg. Chem.* **52**, 7183–7192 (2013).
83. Langley, S. K., Chilton, N. F., Moubaraki, B. & Murray, K. S. Single-molecule magnetism in  $\{\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2\}$ -amine-polyalcohol-acetylacetone complexes: effects of ligand replacement at the DyIII sites on the dynamics of magnetic relaxation. *Inorg. Chem. Front.* **2**, 867–875 (2015).
84. Vignesh, K. R., Langley, S. K., Murray, K. S. & Rajaraman, G. Exploring the Influence of Diamagnetic Ions on the Mechanism of Magnetization Relaxation in  $\{\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2\}$  ( $\text{Ln} =$

- Dy, Tb, Ho) "Butterfly" Complexes. *Inorg. Chem.* **56**, 2518–2532 (2017).
85. Funes, A. V *et al.* Single Molecule Magnet Features in the Butterfly  $[Co^{III}2Ln^{III}2]$  Pivalate Family with Alcohol-Amine Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 3191–3210 (2021).
86. Langley, S. K., Wielechowski, D. P., Moubaraki, B., Abrahams, B. F. & Murray, K. S. Magnetic Exchange Effects in  $\{Cr^{III}2Dy^{III}2\}$  Single Molecule Magnets Containing Alcoholamine Ligands. *Aust. J. Chem.* **67**, 1581–1587 (2014).
87. Langley, S. K. *et al.* Modulation of slow magnetic relaxation by tuning magnetic exchange in  $\{Cr_2Dy_2\}$  single molecule magnets. *Chem. Sci.* **5**, 3246–3256 (2014).
88. Langley, S. K., Wielechowski, D. P., Moubaraki, B. & Murray, K. S. Enhancing the magnetic blocking temperature and magnetic coercivity of  $\{Cr^{III}2Ln^{III}2\}$  single-molecule magnets via bridging ligand modification. *Chem. Commun.* **52**, 10976–10979 (2016).
89. Akhtar, M. N., AlDamen, M. A., McMillen, C. D., Escuer, A. & Mayans, J. Exploring the Role of Intramolecular Interactions in the Suppression of Quantum Tunneling of the Magnetization in a 3d-4f Single-Molecule Magnet. *Inorg. Chem.* **60**, 9302–9308 (2021).
90. Ling, B.-K. *et al.* Suppression of zero-field quantum tunneling of magnetization by a fluorido bridge for a 'very hard' 3d-4f single-molecule magnet. *Matter* **5**, 3485–3498 (2022).
91. Wang, J. *et al.* Opening Magnetic Hysteresis by Axial Ferromagnetic Coupling: From Mono-Decker to Double-Decker Metallacrown. *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 5299–5306 (2021).
92. Huang, C. *et al.* A hard molecular nanomagnet from confined paramagnetic 3d-4f spins inside a fullerene cage. *Nat. Commun.* **14**, 8443 (2023).
93. Mondal, K. C. *et al.* Coexistence of Distinct Single-Ion and Exchange-Based Mechanisms for Blocking of Magnetization in a  $Co^{II}2Dy^{III}2$  Single-Molecule Magnet. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7550–7554 (2012).
94. Mukkamala, S. B., Clérac, R., Anson, C. E. & Powell, A. K. Structures and magnetic behaviour of hydroxo-bridged  $Cr^{III}$  aggregates:  $[Cr_4(\mu-OH)_4(hppta)_2]^{2-}$  and  $[Cr_6(\mu-OH)_8(hppta)_2(en)_2]$ . *Polyhedron* **25**, 530–538 (2006).
95. McInnes, E. J. L. *et al.* Solvothermal synthesis of  $[Cr_{10}(\mu-O_2CMe)_{10}(\mu-OR)_{20}]$  'chromic wheels' with antiferromagnetic ( $R = Et$ ) and ferromagnetic ( $R = Me$ )  $Cr(III)\cdots Cr(III)$  interactions. *Chem. Commun.* 89–90 (2001).
96. Alvarez, S. *et al.* Shape maps and polyhedral interconversion paths in transition metal chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **249**, 1693–1708 (2005).
97. Dey, A., Bag, P., Kalita, P. & Chandrasekhar, V. Heterometallic  $Cu^{II}-Ln^{III}$  complexes: Single molecule magnets and magnetic refrigerants. *Coord. Chem. Rev.* **432**, 213707 (2021).
98. Gupta, T. & Rajaraman, G. Modelling spin Hamiltonian parameters of molecular nanomagnets. *Chem. Commun.* **52**, 8972–9008 (2016).
99. 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.* **54**, 10497–10503 (2015).

100. Yin, J.-J. *et al.* Anion-Dependent Assembly of 3d–4f Heterometallic Clusters  $\text{Ln}_5\text{Cr}_2$  and  $\text{Ln}_8\text{Cr}_4$ . *Inorg. Chem.* **59**, 1959–1966 (2020).
101. Li, Z.-Y. *et al.* Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of Binuclear  $[\text{CrLn}]$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}$  or  $\text{Dy}$ ) and Trinuclear  $[\text{Cr}_2\text{Ln}]$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}$ ,  $\text{Dy}$ , or  $\text{Tb}$ ) Heterometallic Clusters with 2,2'-Bipyridine as Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5702–5707 (2015).
102. Mecchia Ortiz, J. H., Cabrosi, D., Cruz, C., Paredes-García, V. & Alborés, P. Synthesis, structural characterization, and magnetic property study of  $\{\text{Cr}_3\text{Ln}_3\}$ ,  $\text{Ln} = \text{Gd}$  and  $\text{Dy}$  complexes. *Dalton Trans.* **51**, 624–637 (2022).
103. Mecchia Ortiz, J. H., Cabrosi, D., Carrella, L. M., Rentschler, E. & Alborés, P. SMM Behaviour of the Butterfly  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2\}$  Pivalate Complex and Magneto-structurally Correlated Relaxation Thermal Barrier. *Chem. – Eur. J.* **28**, e202201450 (2022).
104. Chauhan, D. *et al.* Exploiting Strong  $\{\text{Cr}^{\text{III}}-\text{Dy}^{\text{III}}\}$  Ferromagnetic Exchange Coupling to Quench Quantum Tunneling of Magnetization in a Novel  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_3\}$  Single-Molecule Magnet. *Cryst. Growth Des.* **23**, 197–206 (2023).
105. Zhao, X.-Q. *et al.* Significant magnetocaloric effect in a ferromagnetic  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Gd}^{\text{III}}_3\}$  cluster. *Polyhedron* **179**, 114385 (2020).
106. Qin, L. *et al.* A giant spin molecule with ninety-six parallel unpaired electrons. *iScience* **24**, (2021).
107. Qin, L. *et al.* Quantum Monte Carlo Simulations and High-Field Magnetization Studies of Antiferromagnetic Interactions in a Giant Hetero-Spin Ring. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 16571–16574 (2017).
108. Pedersen, K. S. *et al.* Fluoride-Bridged  $\{\text{Gd}^{\text{III}}_3\text{M}^{\text{III}}_2\}$  ( $\text{M}=\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ga}$ ) Molecular Magnetic Refrigerants. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 2394–2397 (2014).
109. Singh, S. K. *et al.* Angular dependence of the exchange interaction in fluoride-bridged  $\text{Gd}^{\text{III}}-\text{Cr}^{\text{III}}$  complexes. *Chem. Commun.* **49**, 5583–5585 (2013).
110. Koroteev, P. S. *et al.* Magnetostructural correlation for the Gd complexes with bridging oxygen. *Russ. Chem. Bull.* **62**, 1768–1771 (2013).
111. Xiang, S. *et al.* A Fan-Shaped Polynuclear  $\text{Gd}_6\text{Cu}_{12}$  Amino Acid Cluster: A “Hollow” and Ferromagnetic  $[\text{Gd}_6(\mu_3-\text{OH})_8]$  Octahedral Core Encapsulated by Six  $[\text{Cu}_2]$  Glycinato Blade Fragments. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 15144–15146 (2007).
112. Langley, S. K. *et al.* Heterometallic 3d–4f Single-Molecule Magnets: Ligand and Metal Ion Influences on the Magnetic Relaxation. *Inorg. Chem.* **54**, 3631–3642 (2015).
113. Goodwin, C. A. P., Ortu, F., Reta, D., Chilton, N. F. & Mills, D. P. Molecular magnetic hysteresis at 60 Kelvin in dysprosocenium. *Nature* **548**, 439–442 (2017).
114. Ding, Y.-S. *et al.* A Study of Magnetic Relaxation in Dysprosium(III) Single-Molecule Magnets. *Chem. – Eur. J.* **26**, 5893–5902 (2020).
115. Ishikawa, N. *et al.* Determination of Ligand-Field Parameters and f-Electronic Structures of Double-Decker Bis(phthalocyaninato)lanthanide Complexes. *Inorg. Chem.* **42**, 2440–2446 (2003).
116. Funes, A. V *et al.* Synthesis, structural characterization and magnetic behaviour of a

- family of  $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_2]$  butterfly compounds. *Dalton Trans.* **46**, 3400–3409 (2017).
- 117. Kahn, O. *Molecular Magnetism*. (Courier Dover Publications, 2021).
  - 118. Rinck, J. *et al.* An Octanuclear  $[\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Dy}^{\text{III}}_4]$  3d–4f Single-Molecule Magnet. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 7583–7587 (2010).
  - 119. Vignesh, K. R., Langley, S. K., Murray, K. S. & Rajaraman, G. Quenching the Quantum Tunneling of Magnetization in Heterometallic Octanuclear  $\{\text{TM}^{\text{III}}_4\text{Dy}^{\text{III}}_4\}$  ( $\text{TM}=\text{Co}$  and  $\text{Cr}$ ) Single-Molecule Magnets by Modification of the Bridging Ligands and Enhancing the Magnetic Exchange Coupling. *Chem. – Eur. J.* **23**, 1654–1666 (2017).
  - 120. Vignesh, K. R. *et al.* Ferrotoroidic ground state in a heterometallic  $\{\text{Cr}^{\text{III}}\text{Dy}^{\text{III}}_6\}$  complex displaying slow magnetic relaxation. *Nat. Commun.* **8**, 1023 (2017).
  - 121. Chen, S. *et al.* Targeted replacement: systematic studies of dodecanuclear  $\{\text{M}^{\text{III}}_6\text{Ln}^{\text{III}}_6\}$  coordination clusters ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}; \text{Ln}=\text{Dy}, \text{Y}$ ). *Dalton Trans.* **47**, 7456–7462 (2018).
  - 122. Langley, S. K., Forsyth, C. M., Mousbaraki, B. & Murray, K. S. A fluoride bridged  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_4\text{Dy}^{\text{III}}_4\}$  single molecule magnet. *Dalton Trans.* **44**, 912–915 (2015).
  - 123. Zhao, X.-Q., Xiang, S., Wang, J., Bao, D.-X. & Li, Y.-C. Magnetic Nature of the  $\text{Cr}^{\text{III}}-\text{Ln}^{\text{III}}$  Interactions in  $[\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_3]$  Clusters with Slow Magnetic Relaxation. *ChemistryOpen* **7**, 192–200 (2018).
  - 124. Rinck, J., Lan, Y., Anson, C. E. & Powell, A. K. Coordination Cluster Nuclearity Decreases with Decreasing Rare Earth Ionic Radius in 1:1 Cr/Ln N-Butyldiethanolamine Compounds: A Journey across the Lanthanide Series from  $\text{Cr}_4^{\text{III}}\text{La}_4$ – $\text{Cr}_4^{\text{III}}\text{Tb}_4$  via  $\text{Cr}_3^{\text{III}}\text{Dy}_3$  and  $\text{Cr}_3^{\text{III}}\text{Ho}_3$  to  $\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{Er}_2$ – $\text{Cr}_2^{\text{III}}\text{Lu}_2$ . *Inorg. Chem.* **54**, 3107–3117 (2015).
  - 125. Xiang, H., Lu, W.-G., Zhang, W.-X. & Jiang, L. A  $\{\text{Cr}_2\text{Dy}_4\}$  compressed octahedron: the first sulfate-based single-molecule magnet. *Dalton Trans.* **42**, 867–870 (2013).
  - 126. Xiang, H., Lu, W.-G., Jiang, L., Zhang, W.-X. & Lan, Y. A Family of Double Cubanes  $\{\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{Ln}^{\text{III}}_4\text{O}_6\}$  ( $\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$ ) Based on Sulfate: Single-Molecule Magnet Behavior in the Terbium and Erbium Analogues. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 907–912 (2016).
  - 127. Liu, C.-M., Zhang, D.-Q., Hao, X. & Zhu, D.-B. Arraying Octahedral  $\{\text{Cr}_2\text{Dy}_4\}$  Units into 3D Single-Molecule-Magnet-Like Inorganic Compounds with Sulfate Bridges. *Inorg. Chem.* **57**, 6803–6806 (2018).
  - 128. Yin, J.-J. *et al.* Magnetocaloric Effect and Slow Magnetic Relaxation on Two-Dimensional Layered 3d-4f Cluster-Based Metal–Organic Frameworks. *Cryst. Growth Des.* **20**, 4005–4012 (2020).
  - 129. Peng, Y. *et al.* Mechanism of magnetisation relaxation in  $\{\text{M}^{\text{III}}_2\text{Dy}^{\text{III}}_2\}$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Al}$ ) “Butterfly” complexes: how important are the transition metal ions here? *Chem. Sci.* **10**, 5528–5538 (2019).
  - 130. Peng, Y., Mereacre, V., Anson, C. E. & Powell, A. K. Multiple superhyperfine fields in a  $\{\text{DyFe2Dy}\}$  coordination cluster revealed using bulk susceptibility and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 21469–21480 (2016).
  - 131. Fraser, H. W. L. *et al.* A simple methodology for constructing ferromagnetically coupled Cr(III) compounds. *Dalton Trans.* **47**, 8100–8109 (2018).

132. Fraser, H. W. L., Nichol, G. S., Velmurugan, G., Rajaraman, G. & Brechin, E. K. Magneto-structural correlations in a family of di-alkoxo bridged chromium dimers. *Dalton Trans.* **46**, 7159–7168 (2017).
133. ABSPACK, S. An Oxford Diffraction Program. *Diffraction Ltd., UK* (2005).
134. Sheldrick, G. M. SHELXT—Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr. A Found. Adv.* **71**, 3–8 (2015).
135. Sheldrick, G. M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr. A* **64**, 112–122 (2008).
136. Farrugia, L. J. WinGX and ORTEP for Windows: an update. *J. Appl. Crystallogr.* **45**, 849–854 (2012).
137. Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. The Cambridge structural database. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater* **72**, 171–179 (2016).
138. 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.* **34**, 1164–1175 (2013).
139. Aquilante, F. *et al.* Molcas 8: New capabilities for multiconfigurational quantum chemical calculations across the periodic table. *J. Comput. Chem.* **37**, 506–541 (2016).
140. Chibotaru, L., Ungur, L. & Soncini, A. The origin of nonmagnetic Kramers doublets in the ground state of dysprosium triangles: evidence for a toroidal magnetic moment. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 4126–4129 (2008).
141. Chibotaru, L. F. *et al.* Structure, Magnetism, and Theoretical Study of a Mixed-Valence  $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}_4$  Heptanuclear Wheel: Lack of SMM Behavior despite Negative Magnetic Anisotropy. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12445–12455 (2008).
142. Neese, F. Wiley interdiscip. Rev.: *Comput. Mol. Sci.* **2**, 73–78 (2012)
143. Virtanen, P. *et al.* SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python. *Nat Methods* **17**, 261–272 (2020).
144. Reta, D. & Chilton, N. F. Uncertainty estimates for magnetic relaxation times and magnetic relaxation parameters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 23567–23575 (2019).

## Apéndice I. Familia {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>} (Ln = Gd, Dy / Y)

**Tabla 1-AI.** Datos cristalográficos de los compuestos **1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**.

	<b>1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	<b>2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	<b>3-Cr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>
<b>Formula Empírica</b>	C <sub>44</sub> H <sub>86</sub> Cr <sub>2</sub> Gd <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>20</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>86</sub> Cr <sub>2</sub> Dy <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>20</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>86</sub> Cr <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>20</sub>
<b>Peso molecular (g/mol)</b>	1381.64	1392.14	1244.96
<b>T (K)</b>	298(2)	298(2)	298(2)
<b>Sistema cristalino</b>	triclínico	triclínico	triclínico
<b>Grupo espacial</b>	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<b>a (Å)</b>	11.1135(4)	11.1343(4)	11.1390(6)
<b>b (Å)</b>	11.2991(4)	11.2771(4)	11.2554(4)
<b>c (Å)</b>	12.3099(3)	12.2710(4)	12.2371(6)
<b>α (°)</b>	105.770(3)	106.214(3)	106.405(4)
<b>β (°)</b>	90.849(3)	90.966(3)	91.010(4)
<b>γ (°)</b>	94.577(3)	94.212(3)	93.997(4)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1481.79(8)	1474.38(9)	1467.06(12)
<b>Z</b>	1	1	1
<b>D<sub>calc</sub> (mg m<sup>-3</sup>)</b>	1.548	1.568	1.409
<b>Coeficiente de absorción (mm<sup>-1</sup>)</b>	2.633	2.931	2.386
<b>F(000)</b>	700	704	650
<b>λ (Å)</b>	0.71073	0.71073	0.71073
<b>Rango de θ para la recolección de datos (°)</b>	3.96-29.06	3.97-28.42	3.85-28.22
<b>Rangos de índices</b>	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15
<b>Reflexiones recolectadas / únicas</b>	31179 / 6435	18638 / 6355	24528 / 6368
<b>R<sub>int</sub></b>	0.0458	0.0391	0.0715
<b>Reflexiones observadas [I&gt;2σ(I)]</b>	5770	5728	5404
<b>Complejidad (%)</b>	99.7	99.7	99.7
<b>Máxima / mínima transmisión</b>	0.739 / 1.000	0.882 / 1.000	0.868 / 1.000

<b>Datos /</b>			
<b>restricciones/ parámetros</b>	6435/ 117/ 336	6355/ 354/ 355	6368/ 149/ 336
<b>Bondad del ajuste (GOF) en <math>F^2</math></b>	1.103	1.069	1.069
<b>Índice R final</b>			
<b>[I&gt;2σ(I)]/ todos los datos</b>	0.0354/ 0.0427	0.0353/ 0.0406	0.0592/ 0.0697
<b>Índice wR [I&gt;2σ(I)] / all data</b>	0.0908/ 0.0980	0.0932/ 0.0975	0.1663/ 0.1777
<b>Máximo pico y pozo (e A<sup>-3</sup>)</b>	2.019/ -1.310	1.772/ -1.651	1.878/ -1.603
<b>Factor de peso, w</b>	$1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0439P)^2+3.5148P]; P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0481P)^2+2.7296P]; P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0991P)^2+2.5173P]; P=(F_o^2+2F_c^2)/3$

**Tabla 2-A1.** Distancias de enlace (en Å) M(III)-O (M= Cr, Ln) y Cr(III)-N para el entorno de coordinación de los iones Cr(III) y Ln(III) de los compuestos **1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**.

<b>Gd1</b>	<b>02</b>	2.294(3)	<b>Dy1</b>	<b>02</b>	2.257(3)	<b>Y1</b>	<b>02</b>	2.246(3)
<b>Gd1</b>	<b>07</b>	2.387(3)	<b>Dy1</b>	<b>07</b>	2.363(3)	<b>Y1</b>	<b>07</b>	2.341(3)
<b>Gd1</b>	<b>08</b>	2.468(4)	<b>Dy1</b>	<b>08</b>	2.446(4)	<b>Y1</b>	<b>08</b>	2.362(3)
<b>Gd1</b>	<b>09</b>	2.403(3)	<b>Dy1</b>	<b>09</b>	2.375(3)	<b>Y1</b>	<b>09</b>	2.429(4)
<b>Gd1</b>	<b>05</b>	2.402(3)	<b>Dy1</b>	<b>05</b>	2.381(3)	<b>Y1</b>	<b>05</b>	2.358(3)
<b>Gd1</b>	<b>03</b>	2.291(3)	<b>Dy1</b>	<b>03</b>	2.261(3)	<b>Y1</b>	<b>03</b>	2.245(3)
<b>Gd1</b>	<b>010</b>	2.524(2)	<b>Dy1</b>	<b>010</b>	2.508(3)	<b>Y1</b>	<b>010</b>	2.495(3)
<b>Gd1</b>	<b>010'</b>	2.509(3)	<b>Dy1</b>	<b>010'</b>	2.493(4)	<b>Y1</b>	<b>010'</b>	2.478(4)
<b>Cr1</b>	<b>010</b>	1.970(3)	<b>Cr1</b>	<b>010</b>	1.970(3)	<b>Cr1</b>	<b>010</b>	1.966(3)
<b>Cr1</b>	<b>03</b>	1.950(3)	<b>Cr1</b>	<b>03</b>	1.950(3)	<b>Cr1</b>	<b>03</b>	1.949(3)
<b>Cr1</b>	<b>04</b>	1.978(4)	<b>Cr1</b>	<b>04</b>	1.978(4)	<b>Cr1</b>	<b>04</b>	1.977(4)
<b>Cr1</b>	<b>02</b>	1.955(4)	<b>Cr1</b>	<b>02</b>	1.957(4)	<b>Cr1</b>	<b>02</b>	1.952(4)
<b>Cr1</b>	<b>06</b>	1.984(3)	<b>Cr1</b>	<b>06</b>	1.981(3)	<b>Cr1</b>	<b>06</b>	1.976(3)
<b>Cr1</b>	<b>N1</b>	2.115(4)	<b>Cr1</b>	<b>N1</b>	2.118(4)	<b>Cr1</b>	<b>N1</b>	2.117(4)

**Tabla 3-AI.** Métricas estructurales relevantes dentro de la familia {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>}. Las distancias de enlace Dy-O se expresan en Å y los ángulos O-Dy-O en grados.

	Dy-O máx.	Dy-O mín1	Dy-O mín2	Dy-O media mín.	Dy-O media total	Angulo O-Dy-O	Cr-Dy	Cr'-Dy	Cr-Dy media	Dy-Dy	Cr-Cr	Ref.
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2-x</sub> (OH) <sub>x</sub> (2-Cl-4,5-F-O <sub>2</sub> CPh) <sub>4</sub> (mdea) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.449 (3)	2.241 (3)	2.242 (3)	2.242 (3)	2.377 (3)	147.5 (1)	3.273 (1)	3.282 (1)	3.277 (1)	4.091 (1)	5.122 (2)	88
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> (mdea) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.452 (2)	2.245 (2)	2.248 (2)	2.247 (2)	2.368 (2)	146.64 (9)	3.2895 (5)	3.3021 (5)	3.2958 (5)	4.1051 (2)	5.1574 (7)	61
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe)(OH)(O <sub>2</sub> CPh) <sub>4</sub> (edea) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.461 (2)	2.268 (2)	2.282 (2)	2.275 (2)	2.377 (2)	148.88 (7)	3.3018 (4)	3.3058 (4)	3.3038 (4)	4.0342 (2)	5.2331 (6)	86
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> (teaH) <sub>2</sub> (piv) <sub>6</sub>	2.508 (3)	2.257 (3)	2.261 (3)	2.259 (3)	2.385 (3)	143.2 (1)	3.3106 (7)	3.3305 (7)	3.3205 (7)	4.2192 (4)	5.1286 (8)	Cap. 2
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe)(OH)(4-tBu-O <sub>2</sub> CPh) <sub>4</sub> (t-budea) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.445 (3)	2.243 (4)	2.248 (4)	2.246 (4)	2.368 (3)	147.6 (1)	3.311 (1)	3.311 (1)	3.311 (1)	4.057 (1)	5.234 (2)	88
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>4</sub> (bdea) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.467 (4)	2.239 (3)	2.247 (3)	2.243 (3)	2.372 (3)	147.1 (1)	3.287 (1)	3.298 (2)	3.292 (2)	4.086 (1)	5.164 (2)	86
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>4</sub> (teaH) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>2</sub>	2.482 (3)	2.255 (3)	2.262 (3)	2.259 (3)	2.373 (3)	143.4 (1)	3.3183 (7)	3.3275 (7)	3.3229 (7)	4.1715 (3)	5.174 (1)	86
[Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>4</sub> (dea) <sub>2</sub> (MeOH) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.494 (2)	2.259 (2)	2.267 (2)	2.263 (2)	2.374 (2)	144.15 (7)	3.2999 (4)	3.3319 (4)	3.3159 (4)	4.1480 (2)	5.1745 (5)	86
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> (mdea) <sub>2</sub> (hfacac) <sub>6</sub>	2.519 (3)	2.247 (3)	2.251 (3)	2.249 (3)	2.367 (3)	144.88 (9)	3.3713 (6)	3.3805 (6)	3.3759 (6)	4.1454 (3)	5.3293 (8)	87
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> (edea) <sub>2</sub> (acac) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.523 (3)	2.250 (3)	2.253 (3)	2.252 (3)	2.374 (3)	145.4 (1)	3.3433 (8)	3.4003 (6)	3.3718 (7)	4.1199 (3)	5.339 (1)	112
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> (bdea) <sub>2</sub> (acac) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.591 (2)	2.245 (1)	2.265 (2)	2.255 (2)	2.383 (2)	143.76 (6)	3.3468 (5)	3.4230 (4)	3.3849 (5)	4.1519 (2)	5.3477 (6)	87
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> (mdea) <sub>2</sub> (acac) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.562 (2)	2.264 (2)	2.253 (1)	2.259 (2)	2.382 (2)	144.02 (6)	3.3515 (5)	3.4097 (3)	3.3806 (4)	4.1737 (2)	5.3195 (5)	87

**Tabla 4-AI.** Distancias inter-moleculares más cortas M(III)-M(III) (M = Cr, Ln) para los compuestos **1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**.

	1-Cr <sub>2</sub> Gd <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>	2-Cr <sub>2</sub> Dy <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>	3-Cr <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>
Dist. Ln(III)-Cr(III) / Å	9.2580(7)	9.2499(8)	9.2337(9)
Dist. Ln(III)-Ln(III) / Å	8.3852(4)	8.4123(4)	8.4133(7)
Dist. Cr(III)-Cr(III) / Å	8.548(1)	8.555(1)	8.539(1)

**Tabla 5-AI.** Ángulos Cr(III)-O-Gd(III), distancias Cr(III)-Gd(III) y parámetros de acoplamiento de intercambio Cr(III)-Gd(III) reportados en compuestos basados en iones Cr(III)-Gd(III) con al menos un puente Cr(III)-O-Gd(III). En los casos donde se encontró más de una distancia o ángulo, se consideró el promedio.

Código CSD	$J_{CrGd}/\text{cm}^{-1}$	$\angle \text{Cr-O-Gd} / {}^\circ$	$d \text{ Cr-Gd}/\text{\AA}$	Ref.
<b>DERCUB</b>	-0.72	104.1	3.415	107
<b>1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	-1.2	99.7	3.345	<b>Cap. 2</b>
<b>EQOJAY</b>	-1.04	102.7	3.475	106
<b>JACSAK</b>	-0.102	107.2	3.417	101
<b>JACSIS</b>	-0.038	107.1	3.449	101
<b>GUTNUQ</b>	-0.96	99.6	3.296	99
<b>SETTAQ</b>	0.135	103.5	3.475	104
<b>SUBVUJ</b>	-0.0705	103.9	3.483	100
<b>SUBVAP</b>	-0.113	101.8	3.416	100
<b>SUJSAU</b>	0.215	103.3	3.462	105
<b>1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>	-0.92	101.0	3.359	<b>Cap. 4</b>
<b>1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mde<sub>a2</sub></b>	-0.5	107.0	3.583	<b>Cap. 5</b>

**Tabla 6-AI.** Energías, valores principales del tensor  $g$  y composición en términos de  $M_J$  de los dobletes de Kramers del ion Dy(III) aislado del compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**.

E /cm <sup>-1</sup>	$g_x$	$g_y$	$g_z$	Composición
<b>0.000</b>				98% $M_J=15/2$
<b>0.000</b>	0.03	0.05	19.85	82% $M_J=13/2$
<b>78.534</b>				8% $M_J=11/2$
<b>78.534</b>	0.71	1.58	16.51	6% $M_J=9/2$
				20% $M_J=11/2$
<b>133.646</b>				19% $M_J=3/2$
<b>133.646</b>	2.00	3.21	14.70	19% $M_J=1/2$
				14% $M_J=7/2$
				14% $M_J=5/2$
<b>206.113</b>				
<b>206.113</b>	1.01	5.29	9.59	
<b>291.136</b>				
<b>291.136</b>	2.08	4.20	11.73	
<b>324.318</b>				
<b>324.318</b>	1.41	2.68	15.17	
<b>383.875</b>				
<b>383.875</b>	0.17	0.52	16.50	
<b>709.844</b>				
<b>709.844</b>	0.00	0.01	19.85	

**Tabla 7-AI.** Energía y valor de  $g_z$  calculados mediante la metodología ab-initio para el doblete fundamental y primer doblete excitado del ion Dy(III) aislado dentro de la familia {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Dy<sup>III</sup><sub>2</sub>}.

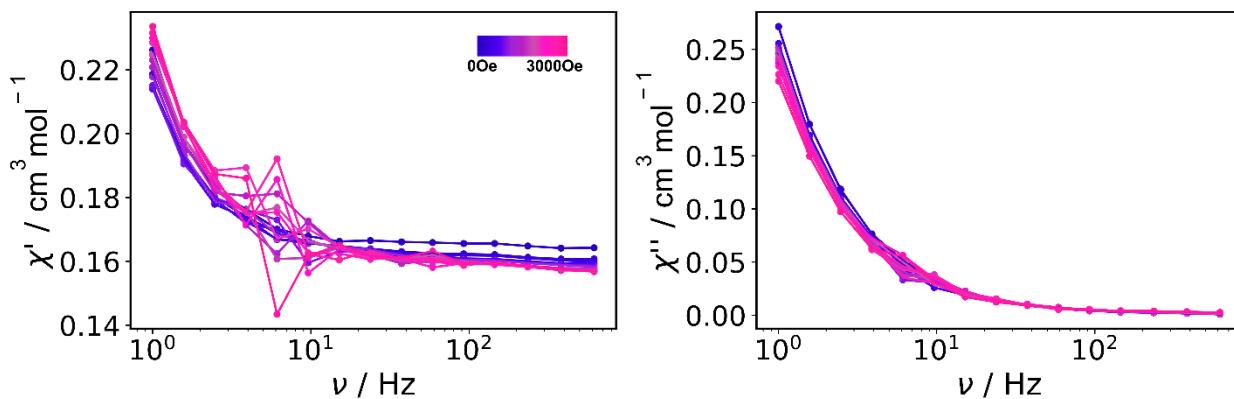
	$g_z$ del KD fundamental	Energía del primer KD excitado/ cm <sup>-1</sup>	$g_z$ del primer KD excitado	Ref.
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> (mdea) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> CPh) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	19.86	101	17.24	61
<b>2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	<b>19.85</b>	<b>78.5</b>	<b>16.51</b>	<b>Cap. 2</b>
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> (edea) <sub>2</sub> (acac) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	19.71	171	16.61	87
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> (mdea) <sub>2</sub> (acac) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	19.70	169	16.63	87
Cr <sup>III</sup> <sub>2</sub> Dy <sup>III</sup> <sub>2</sub> (OMe) <sub>2</sub> (bdea) <sub>2</sub> (acac) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	19.67	171	16.70	87

**Tabla 8-AI.** Parámetros de ajuste de los datos de susceptibilidad AC en fase y fuera de fase del compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** según el modelo de Debye.

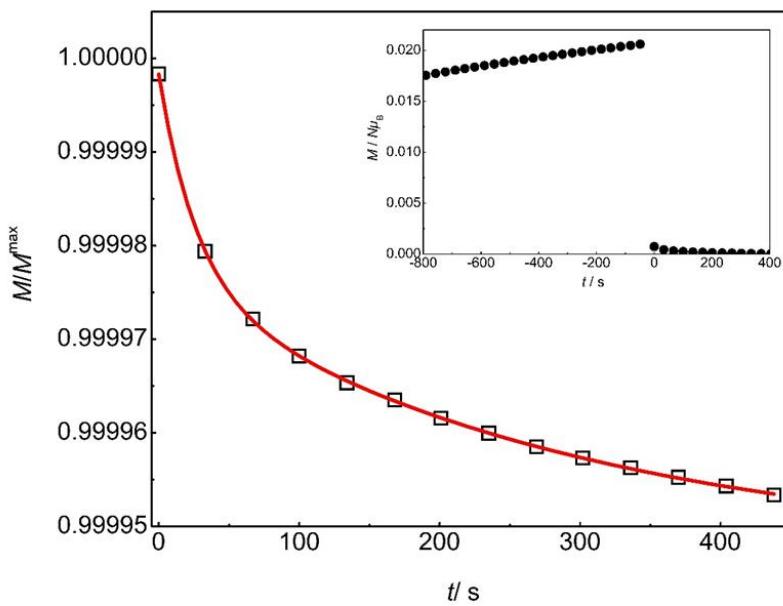
T / K	$\chi_s$ / cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\chi_T$ / cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\alpha$	$\tau$ / s
4.9	0.16	5.46	0.088	3.01 x 10 <sup>-1</sup>
5.1	0.16	5.04	0.074	1.62 x 10 <sup>-1</sup>
5.5	0.17	4.53	0.053	5.72 x 10 <sup>-2</sup>
5.9	0.17	4.20	0.045	1.12 x 10 <sup>-2</sup>
6.3	0.17	3.93	0.042	2.40 x 10 <sup>-2</sup>
6.7	0.18	3.71	0.039	5.73 x 10 <sup>-3</sup>
7.1	0.18	3.51	0.037	3.14 x 10 <sup>-3</sup>
7.5	0.19	3.34	0.033	1.82 x 10 <sup>-3</sup>
7.9	0.20	3.18	0.032	1.12 x 10 <sup>-3</sup>
8.3	0.22	3.05	0.015	7.16 x 10 <sup>-4</sup>
8.7	0.24	2.92	0.022	4.79 x 10 <sup>-4</sup>
9.1	0.28	2.81	0.007	3.32 x 10 <sup>-4</sup>
9.5	0.33	2.70	0.000	2.38 x 10 <sup>-4</sup>
9.9	0.37	2.61	0.000	1.75 x 10 <sup>-4</sup>
10.3	0.44	2.52	0.000	1.32 x 10 <sup>-4</sup>
10.7	0.53	2.44	0.000	1.04 x 10 <sup>-4</sup>
10.3	0.44	2.52	0.000	1.32 x 10 <sup>-4</sup>
10.9	0.59	2.39	0.000	9.33 x 10 <sup>-5</sup>

**Tabla 9-AI.** Estados “broken symmetry” (BS) y “high spin” (HS) obtenidos mediante DFT para los compuestos **1-Cr<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**.

1					
	Densidad de espín				Energía / hartrees
	Gd1	Gd1'	Cr1	Cr1'	
HS	7.023709	7.023620	3.105859	3.105776	-28500.34799228
BS1	7.023928	7.024338	<b>-3.102569</b>	3.106439	-28500.34841652
BS2	<b>-7.022682</b>	7.021737	3.103477	3.103345	-28500.34841697
BS3	<b>-7.022461</b>	7.022467	<b>-3.104223</b>	3.104143	-28500.34836932
BS4	7.021996	<b>-7.021982</b>	<b>-3.104866</b>	3.104789	-28500.34841605
2					
	Densidad de espín				Energía / hartrees
	Dy1	Dy1'	Cr1	Cr1'	
HS	4.999092	4.999058	3.104938	3.104861	-30344.16534370
BS1	4.999788	4.999739	<b>-3.106759</b>	3.105629	-30344.16559760
BS2	<b>-4.999676</b>	4.998304	3.105755	3.105071	-30344.16559994
BS3	<b>-4.998983</b>	4.998993	<b>-3.105932</b>	3.105844	-30344.16562454
BS4	4.999028	<b>-4.999016</b>	<b>-3.106541</b>	3.106466	-30344.16556518
3					
	Densidad de espín				energía / hartrees
	Cr1	Cr1'			
HS	3.102219	3.102135			-5507.02658903
BS1	<b>-3.100779</b>	3.100673			-5507.02658472



**Figura 1-AI.** Susceptibilidad AC en fase (izquierda) y fuera de fase (derecha) en función de la frecuencia bajo campos magnéticos estáticos entre 0-3 kOe a 2 K del compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**. Los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas se grafican sólo como guías visuales.



**Figura 2-AI.** Relajación de la magnetización del compuesto **2-Cr<sub>2</sub>Dy<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** a 2 K luego de aplicar un campo magnético de 1000 Oe y dejarlo relajar. Los puntos corresponden a datos experimentales y la línea roja corresponde al ajuste de los datos según un decaimiento exponencial doble.

## Apéndice II. Familia {Cr<sup>III</sup><sub>2</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>tea<sub>2</sub>} (Ln = Tb, Ho, Er, Tm, Yb)

**Tabla 1-AII.** Datos cristalográficos de los compuestos **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**.

	<b>4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	<b>5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	<b>6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	<b>7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	<b>8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>
<b>Formula empírica</b>	C <sub>44</sub> H <sub>86</sub> Cr <sub>2</sub> Tb <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>20</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>86</sub> Cr <sub>2</sub> Ho <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>20</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>86</sub> Cr <sub>2</sub> Er <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>20</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>86</sub> Cr <sub>2</sub> Tm <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>20</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>86</sub> Cr <sub>2</sub> Yb <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>20</sub>
<b>Peso molecular (g/mol)</b>	1385	1397	1401.66	1405	1413.22
<b>T (K)</b>	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)	298(2)
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico
<b>Grupo espacial</b>	<i>P</i> -1				
<b>a (Å)</b>	11.1421(5)	11.1437(4)	11.1602(5)	11.1582(4)	11.1858(8)
<b>b (Å)</b>	11.3002(4)	11.2605(5)	11.2588(5)	11.2288(4)	11.2445(6)
<b>c (Å)</b>	12.3000(3)	12.2413(5)	12.2291(5)	12.2148(4)	12.2084(6)
<b>α (°)</b>	105.975(3)	106.323(4)	106.575(4)	106.728(3)	106.881(5)
<b>β (°)</b>	90.898(3)	90.948(3)	91.167(4)	91.108(3)	91.234(5)
<b>γ (°)</b>	94.388(3)	94.054(3)	93.723(4)	93.631(3)	93.317(5)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	1483.41(9)	1469.43(10)	1468.44(12)	1461.59(9)	1465.74(15)
<b>Z</b>	1	1	1	1	1
<b>D<sub>calc</sub> (mg/m<sup>3</sup>)</b>	1.550	1.579	1.585	1.596	1.601
<b>Coeficiente de absorción (mm<sup>-1</sup>)</b>	2.778	3.090	3.256	3.434	3.589
<b>F(000)</b>	702	706	708	710	712
<b>λ (Å)</b>	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
<b>Rango de θ para la recolección de datos (°)</b>	3.67-26.31	3.84-28.74	3.86-27.71	3.79-28.62	4.01-28.60
<b>Rangos de índices</b>	-14≤ h ≤13 -14 ≤ k ≤14 -15≤ l ≤15	-14≤ h ≤14 -14≤ k ≤14 -15≤ l ≤15	-14≤ h ≤14 -14≤ k ≤14 -15≤ l ≤15	-14≤ h ≤13 -14≤ k ≤14 -15≤ l ≤15	-14≤ h ≤13 -14≤ k ≤14 -15≤ l ≤13
<b>Reflexiones recolectadas / únicas</b>	30931/6431	30724/6382	11491/6301	24730/6348	11631
<b>Rint</b>	0.0410	0.0578	0.0424	0.0375	0.0419
<b>Reflexiones observadas</b>	5773	5647	5405	5798	5700

**[I>2σ(I)]**

<b>Compleitud (%)</b>	99.74	99.73	99.68	99.72	99.70
<b>Máxima / mínima transmisión</b>	1.000 / 0.640	1.000 / 0.856	1.000 / 0.934	1.000 / 0.541	1.000 / 0.687
<b>Datos / restricciones / parámetros</b>	6431/217/328	6382/205/328	6301/199/328	6348/208/328	6617/205/328
<b>Bondad del ajuste (GOF) en F<sup>2</sup></b>	1.077	1.095	1.050	1.074	1.057
<b>Índice R final</b>					
<b>[I&gt;2σ(I)]/ todos los datos</b>	0.0392/0.0457	0.0376/0.0452	0.0399/0.503	0.0368/0.0416	0.0413/0.0516
<b>Índice wR</b>					
<b>[I&gt;2σ(I)]/ todos los datos</b>	0.1055/0.1128	0.0376/0.0452	0.0934/0.1029	0.0975/0.1025	0.0983/0.1077
<b>Máximo pico y pozo (e A<sup>-3</sup>)</b>	3.002 y -1.701	1.171 y -1.294	1.089 y -1.290	2.814 y -1.792	1.215 y -1.583
<b>Factor de peso, w</b>	1/[σ <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+(0.056 9P) <sup>2</sup> +5.2438P]; P=(Fo <sup>2</sup> +2Fc <sup>2</sup> )/3	1/[σ <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+(0.04 31P) <sup>2</sup> +2.6984P]; P=(Fo <sup>2</sup> +2Fc <sup>2</sup> )/3	1/[σ <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+(0.03 81P) <sup>2</sup> +2.6038P]; P=(Fo <sup>2</sup> +2Fc <sup>2</sup> )/3	1/[σ <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+(0.05 18P) <sup>2</sup> +5.0765P]; P=(Fo <sup>2</sup> +2Fc <sup>2</sup> )/3	1/[σ <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+(0.04 55P) <sup>2</sup> +1.7781P]; P=(Fo <sup>2</sup> +2Fc <sup>2</sup> )/3

**Tabla 2-AII.** Distancias de enlace (en Å) M(III)-O (M= Cr, Ln) y Cr(III)-N para el entorno de coordinación de los iones Cr(III) y Ln(III) de los compuestos **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>, 5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>, 6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>, 7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub> y 8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>.**

<b>Tb1</b>	<b>02</b>	2.275(4)	<b>Ho1</b>	<b>02</b>	2.249(4)	<b>Tm1</b>	<b>02</b>	2.223(4)	<b>Er1</b>	<b>02</b>	2.232(4)	<b>Yb1</b>	<b>02</b>	2.211(3)
<b>Tb1</b>	<b>03</b>	2.277(3)	<b>Ho1</b>	<b>03</b>	2.247(3)	<b>Tm1</b>	<b>03</b>	2.222(3)	<b>Er1</b>	<b>03</b>	2.239(3)	<b>Yb1</b>	<b>03</b>	2.213(4)
<b>Tb1</b>	<b>05</b>	2.379(3)	<b>Ho1</b>	<b>05</b>	2.351(3)	<b>Tm1</b>	<b>05</b>	2.326(3)	<b>Er1</b>	<b>05</b>	2.350(3)	<b>Yb1</b>	<b>05</b>	2.333(3)
<b>Tb1</b>	<b>07</b>	2.389(3)	<b>Ho1</b>	<b>07</b>	2.362(3)	<b>Tm1</b>	<b>07</b>	2.337(3)	<b>Er1</b>	<b>07</b>	2.336(3)	<b>Yb1</b>	<b>07</b>	2.319(4)
<b>Tb1</b>	<b>08</b>	2.460(4)	<b>Ho1</b>	<b>08</b>	2.363(3)	<b>Tm1</b>	<b>08</b>	2.341(4)	<b>Er1</b>	<b>08</b>	2.425(5)	<b>Yb1</b>	<b>08</b>	2.410(5)
<b>Tb1</b>	<b>09</b>	2.396(4)	<b>Ho1</b>	<b>09</b>	2.436(4)	<b>Tm1</b>	<b>09</b>	2.413(4)	<b>Er1</b>	<b>09</b>	2.358(5)	<b>Yb1</b>	<b>09</b>	2.335(5)
<b>Tb1</b>	<b>010</b>	2.504(4)	<b>Ho1</b>	<b>010</b>	2.481(4)	<b>Tm1</b>	<b>010</b>	2.462(4)	<b>Er1</b>	<b>010</b>	2.472(4)	<b>Yb1</b>	<b>010</b>	2.459(4)
<b>Tb1</b>	<b>010'</b>	2.521(3)	<b>Ho1</b>	<b>010'</b>	2.500(3)	<b>Tm1</b>	<b>010'</b>	2.481(3)	<b>Er1</b>	<b>010'</b>	2.487(3)	<b>Yb1</b>	<b>010'</b>	2.474(3)
<b>Cr1</b>	<b>N1</b>	2.118(4)	<b>Cr1</b>	<b>N1</b>	2.109(4)	<b>Cr1</b>	<b>N1</b>	2.112(4)	<b>Cr1</b>	<b>N1</b>	2.111(5)	<b>Cr1</b>	<b>N1</b>	2.112(5)
<b>Cr1</b>	<b>02</b>	1.952(3)	<b>Cr1</b>	<b>02</b>	1.947(3)	<b>Cr1</b>	<b>02</b>	1.949(3)	<b>Cr1</b>	<b>02</b>	1.948(3)	<b>Cr1</b>	<b>02</b>	1.955(4)
<b>Cr1</b>	<b>03</b>	1.960(4)	<b>Cr1</b>	<b>03</b>	1.957(4)	<b>Cr1</b>	<b>03</b>	1.951(4)	<b>Cr1</b>	<b>03</b>	1.955(4)	<b>Cr1</b>	<b>03</b>	1.945(3)
<b>Cr1</b>	<b>04</b>	1.986(3)	<b>Cr1</b>	<b>04</b>	1.981(3)	<b>Cr1</b>	<b>04</b>	1.983(3)	<b>Cr1</b>	<b>04</b>	1.984(4)	<b>Cr1</b>	<b>04</b>	1.984(4)
<b>Cr1</b>	<b>06</b>	1.980(4)	<b>Cr1</b>	<b>06</b>	1.982(4)	<b>Cr1</b>	<b>06</b>	1.975(4)	<b>Cr1</b>	<b>06</b>	1.980(3)	<b>Cr1</b>	<b>06</b>	1.985(4)
<b>Cr1</b>	<b>010</b>	1.967(4)	<b>Cr1</b>	<b>010</b>	1.968(4)	<b>Cr1</b>	<b>010</b>	1.964(4)	<b>Cr1</b>	<b>010</b>	1.963(4)	<b>Cr1</b>	<b>010</b>	1.961(4)

**Tabla 3-AII.** Distancias inter-moleculares más cortas M(III)-M(III) (M = Cr, Ln) para los compuestos **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**.

	<b>4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	<b>5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	<b>6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	<b>7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	<b>8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>
<b>Dist. Ln-Cr / Å</b>	9.2617(9)	9.2331(8)	9.2360(1)	9.2317(9)	9.2364(9)
<b>Dist. Ln-Ln / Å</b>	8.4123(5)	8.4180(4)	8.4371(4)	8.4370(4)	8.4666(7)
<b>Dist. Cr-Cr / Å</b>	8.560(1)	8.537(1)	8.537(1)	8.541(1)	8.544(1)

**Tabla 4-AII.** Energías, valores principales del tensor *g* y composición en términos de *M<sub>J</sub>* de los dobletes o pseudo-dobletes (según corresponda) del ion Ln(III) aislado de los compuestos **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**, **7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** y **8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**.

<b>4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>					<b>5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>				
<i>E</i> / cm <sup>-1</sup>	<i>g<sub>x</sub></i>	<i>g<sub>y</sub></i>	<i>g<sub>z</sub></i>	Comp.	<i>E</i> / cm <sup>-1</sup>	<i>g<sub>x</sub></i>	<i>g<sub>y</sub></i>	<i>g<sub>z</sub></i>	Comp.
0	0	0	17.42	92% <i>M<sub>J</sub></i> = 6 7% <i>M<sub>J</sub></i> = 4	0	0	0	19.11	90% <i>M<sub>J</sub></i> = 8
0.4					0.2				
130.3	0	0	13.34	78% <i>M<sub>J</sub></i> = 5 19% <i>M<sub>J</sub></i> = 3	94.6				
131.8					119.8	0	0	13.7	
247.6	0	0	9.50	53% <i>M<sub>J</sub></i> = 4 31% <i>M<sub>J</sub></i> = 2	124.7				
262.6					151.5	0	0	9.24	
330.1					154.8				
402.4					197.8	0	0	7.57	
418.5	0	0	12.27		233.4				
500.1					252.7	0	0	6.79	
503.5	0	0	16.14		255.4				
703.0					270.5	0	0	11.11	
703.9	0	0	17.63		281.2				
					332.2	0	0	18.46	
					332.3				
					390.2	0	0	18.18	
					392.1				

6-Cr <sub>2</sub> Er <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>					7-Cr <sub>2</sub> Tm <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>				
E / cm <sup>-1</sup>	g <sub>x</sub>	g <sub>y</sub>	g <sub>z</sub>	Comp.	E / cm <sup>-1</sup>	g <sub>x</sub>	g <sub>y</sub>	g <sub>z</sub>	Comp.
0	0.12	0.58	16.30	69% M <sub>J</sub> =15/2 18% M <sub>J</sub> =11/2	0	0	13.82	97% M <sub>J</sub> =6	
0					0.7				
47.8	0.25	0.38	16.23	69% M <sub>J</sub> =13/2 15% M <sub>J</sub> =15/2 10% M <sub>J</sub> =11/2	279.9	0	0	10.39	68% M <sub>J</sub> =5 15% M <sub>J</sub> =4
47.8					294.1				
95.2	1.87	2.76	12.11		317.1	0	0	8.84	40% M <sub>J</sub> =4
95.2					362.8				45% M <sub>J</sub> =3
127.8	1.98	3.63	11.39		402.0				
127.8					454.7	0	0	11.02	
183.1	1.39	4.87	10.23		489.7				
183.1					570.2	0	0	11.22	
232.1	0.30	3.95	8.72		576.9				
232.1					676.2	0	0	13.89	
269.5	9.50	7.05	2.48		676.7				
269.5									
380.1	0.26	0.29	17.17						
380.1									
8-Cr <sub>2</sub> Yb <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>									
E / cm <sup>-1</sup>	g <sub>x</sub>	g <sub>y</sub>	g <sub>z</sub>	Composición					
0	0.65	1.25	7.33	87% M <sub>J</sub> = 7/2 7% M <sub>J</sub> = 3/2					
0									
250.0	1.0	1.02	6.40	57% M <sub>J</sub> = 5/2 28% M <sub>J</sub> = 3/2					
250.0									
402.5	1.71	2.22	4.50						
402.5									
628.4	0.09	0.16	7.52						
628.4									

**Tabla 5-AII.** Parámetros de acoplamiento dipolar (se asigna el valor máximo a  $J_z$ ) en los compuestos indicados. La interacción Ln(III)-Ln(III) corresponde al acoplamiento entre dos espines  $\tilde{s} = 1/2$  y la interacción Cr(III)-Ln(III) corresponde a un espín  $S = 3/2$  y un espín  $\tilde{s} = 1/2$ .

	$J_{dip}$ Ln-Ln ( $x, y, z$ ) / cm <sup>-1</sup>	$J_{dip}$ Cr-Ln ( $x, y, z$ ) / cm <sup>-1</sup>
<b>4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	0, 0, -0.58	0, 0, -0.06 0, -0.01, 0.09
<b>5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	0, 0.31, -2.10	0, -0.01, 0.12 0, 0.12, -0.14
<b>6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	0, 0, -1.55	0, 0.7, -0.11 0, 0.03, -0.11
<b>7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>	0, 0, -1.13	0, 0.01, -0.11 0, 0.01, -0.12

**Tabla 6-AII.** Parámetros de ajuste de los datos de susceptibilidad AC en fase y fuera de fase de los compuestos indicados según el modelo de Debye para un único proceso.

<b>4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub></b>				
<b>T / K</b>	$\chi_s$ / cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\chi_T$ / cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\alpha$	$\tau$ / s
3.50	1.79 X 10 <sup>-1</sup>	4.57	9.21 X 10 <sup>-2</sup>	6.93 X 10 <sup>-2</sup>
3.70	1.93 X 10 <sup>-1</sup>	4.26	6.54 X 10 <sup>-2</sup>	3.14 X 10 <sup>-2</sup>
3.90	1.97 X 10 <sup>-1</sup>	4.02	6.28 X 10 <sup>-2</sup>	1.55 X 10 <sup>-2</sup>
4.10	1.88 X 10 <sup>-1</sup>	3.83	6.73 X 10 <sup>-2</sup>	7.88 X 10 <sup>-3</sup>
4.30	1.88 X 10 <sup>-1</sup>	3.65	6.21 X 10 <sup>-2</sup>	4.18 X 10 <sup>-3</sup>
4.50	2.08 X 10 <sup>-1</sup>	3.48	4.20 X 10 <sup>-2</sup>	2.30 X 10 <sup>-3</sup>
4.70	2.07 X 10 <sup>-1</sup>	3.37	5.01 X 10 <sup>-2</sup>	1.37 X 10 <sup>-3</sup>
4.90	1.94 X 10 <sup>-1</sup>	3.24	5.58 X 10 <sup>-2</sup>	8.21 X 10 <sup>-4</sup>
5.10	1.78 X 10 <sup>-1</sup>	3.11	5.54 X 10 <sup>-2</sup>	5.04 X 10 <sup>-4</sup>
5.30	2.26 X 10 <sup>-1</sup>	2.99	3.53 X 10 <sup>-2</sup>	3.31 X 10 <sup>-4</sup>
5.50	2.84 X 10 <sup>-1</sup>	2.89	1.95 X 10 <sup>-2</sup>	2.26 X 10 <sup>-4</sup>
5.70	4.13 X 10 <sup>-1</sup>	2.80	4.34 X 10 <sup>-13</sup>	1.66 X 10 <sup>-4</sup>
5.90	4.97 X 10 <sup>-1</sup>	2.72	3.72 X 10 <sup>-19</sup>	1.22 X 10 <sup>-4</sup>
6.10	5.46 X 10 <sup>-1</sup>	2.64	2.33 X 10 <sup>-12</sup>	8.95 X 10 <sup>-5</sup>

Ajuste de datos AC dependientes de la temperatura a 0 Oe.

5-Cr <sub>2</sub> Ho <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>				
T / K	$\chi_s / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\alpha$	$\tau / \text{s}$
2.60	2.23 X 10 <sup>-1</sup>	9.48	9.47 X 10 <sup>-2</sup>	1.35 X 10 <sup>-1</sup>
2.70	2.15 X 10 <sup>-1</sup>	9.02	9.34 X 10 <sup>-2</sup>	7.61 X 10 <sup>-2</sup>
2.80	2.07 X 10 <sup>-1</sup>	8.64	9.35 X 10 <sup>-2</sup>	4.40 X 10 <sup>-2</sup>
2.90	1.96 X 10 <sup>-1</sup>	8.31	9.47 X 10 <sup>-2</sup>	2.61 X 10 <sup>-2</sup>
3.00	1.84 X 10 <sup>-1</sup>	8.01	9.53 X 10 <sup>-2</sup>	1.58 X 10 <sup>-2</sup>
3.10	1.70 X 10 <sup>-1</sup>	7.73	9.61 X 10 <sup>-2</sup>	9.76 X 10 <sup>-3</sup>
3.20	1.55 X 10 <sup>-1</sup>	7.49	9.65 X 10 <sup>-2</sup>	6.18 X 10 <sup>-3</sup>
3.30	1.42 X 10 <sup>-1</sup>	7.26	9.53 X 10 <sup>-2</sup>	3.99 X 10 <sup>-3</sup>
3.40	1.26 X 10 <sup>-1</sup>	7.05	9.48 X 10 <sup>-2</sup>	2.63 X 10 <sup>-3</sup>
3.50	1.12 X 10 <sup>-1</sup>	6.85	9.34 X 10 <sup>-2</sup>	1.77 X 10 <sup>-3</sup>
3.70	8.54 X 10 <sup>-2</sup>	6.49	8.95 X 10 <sup>-2</sup>	8.53 X 10 <sup>-4</sup>
3.90	5.19 X 10 <sup>-2</sup>	6.19	8.91 X 10 <sup>-2</sup>	4.40 X 10 <sup>-4</sup>
4.10	6.57 X 10 <sup>-3</sup>	5.92	9.30 X 10 <sup>-2</sup>	2.39 X 10 <sup>-4</sup>
4.30	1.58 X 10 <sup>-13</sup>	5.67	1.03 X 10 <sup>-1</sup>	1.36 X 10 <sup>-4</sup>

Ajuste de datos AC dependientes de la temperatura a 0 Oe.

6-Cr <sub>2</sub> Er <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>				
T / K	$\chi_s / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\alpha$	$\tau / \text{s}$
1.90	9.04 X 10 <sup>-1</sup>	6.80	1.33 X 10 <sup>-1</sup>	5.60 X 10 <sup>-4</sup>
2.00	1.11	6.43	8.92 X 10 <sup>-2</sup>	3.45 X 10 <sup>-4</sup>
2.10	1.33	6.15	5.56 X 10 <sup>-2</sup>	2.39 X 10 <sup>-4</sup>
2.20	1.63	5.91	2.17 X 10 <sup>-2</sup>	1.75 X 10 <sup>-4</sup>
2.30	1.93	5.69	3.21 X 10 <sup>-16</sup>	1.32 X 10 <sup>-4</sup>
2.40	2.23	5.50	4.90 X 10 <sup>-13</sup>	1.01 X 10 <sup>-4</sup>

Ajuste de datos AC dependientes de la temperatura a 600 Oe.

7-Cr <sub>2</sub> Tm <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>				
T / K	$\chi_s / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\alpha$	$\tau / \text{s}$
1.90	6.62 X 10 <sup>-1</sup>	4.48	6.05 X 10 <sup>-2</sup>	3.25 X 10 <sup>-4</sup>
2.00	8.47 X 10 <sup>-1</sup>	4.32	3.55 X 10 <sup>-2</sup>	1.90 X 10 <sup>-4</sup>
2.10	1.13	4.20	1.46 X 10 <sup>-2</sup>	1.32 X 10 <sup>-4</sup>
2.20	1.52	4.09	6.82 X 10 <sup>-14</sup>	1.00 X 10 <sup>-4</sup>

Ajuste de datos AC dependientes de la temperatura a 1400 Oe.

6-Cr <sub>2</sub> Er <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>				
H / T	$\chi_s / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\alpha$	$\tau / \text{s}$
400	1.97	6.62	4.00 X 10 <sup>-2</sup>	2.18 X 10 <sup>-4</sup>
600	1.15	6.51	8.54 X 10 <sup>-2</sup>	3.38 X 10 <sup>-4</sup>
800	8.66 X 10 <sup>-1</sup>	6.36	1.03 X 10 <sup>-1</sup>	4.67 X 10 <sup>-4</sup>
1000	7.47 X 10 <sup>-1</sup>	6.15	1.09 X 10 <sup>-1</sup>	5.95 X 10 <sup>-4</sup>
1200	6.66 X 10 <sup>-1</sup>	5.91	1.10 X 10 <sup>-1</sup>	7.04 X 10 <sup>-4</sup>
1400	6.08 X 10 <sup>-1</sup>	5.65	1.09 X 10 <sup>-1</sup>	7.89 X 10 <sup>-4</sup>
1600	5.61 X 10 <sup>-1</sup>	5.37	1.11 X 10 <sup>-1</sup>	8.46 X 10 <sup>-4</sup>
1800	5.32 X 10 <sup>-1</sup>	5.09	1.12 X 10 <sup>-1</sup>	8.84 X 10 <sup>-4</sup>
2000	5.09 X 10 <sup>-1</sup>	4.80	1.13 X 10 <sup>-1</sup>	9.03 X 10 <sup>-4</sup>
2200	4.92 X 10 <sup>-1</sup>	4.53	1.15 X 10 <sup>-1</sup>	9.09 X 10 <sup>-4</sup>
2400	4.78 X 10 <sup>-1</sup>	4.26	1.17 X 10 <sup>-1</sup>	9.05 X 10 <sup>-4</sup>
2600	4.71 X 10 <sup>-1</sup>	4.00	1.16 X 10 <sup>-1</sup>	8.94 X 10 <sup>-4</sup>
2800	4.63 X 10 <sup>-1</sup>	3.76	1.18 X 10 <sup>-1</sup>	8.78 X 10 <sup>-4</sup>
3000	4.55 X 10 <sup>-1</sup>	3.53	1.20 X 10 <sup>-1</sup>	8.56 X 10 <sup>-4</sup>

7-Cr <sub>2</sub> Tm <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>				
H / T	$\chi_s / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\chi_T / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\alpha$	$\tau / \text{s}$
600	1.79	4.78	2.22 X 10 <sup>-18</sup>	1.13 X 10 <sup>-4</sup>
800	1.42	4.70	8.51 X 10 <sup>-19</sup>	1.37 X 10 <sup>-4</sup>
1000	1.18	4.60	9.63 X 10 <sup>-3</sup>	1.60 X 10 <sup>-4</sup>
1200	9.93 X 10 <sup>-1</sup>	4.49	2.27 X 10 <sup>-2</sup>	1.79 X 10 <sup>-4</sup>
1400	8.75 X 10 <sup>-1</sup>	4.37	3.02 X 10 <sup>-2</sup>	1.94 X 10 <sup>-4</sup>
1600	7.94 X 10 <sup>-1</sup>	4.24	3.61 X 10 <sup>-2</sup>	2.04 X 10 <sup>-4</sup>
1800	7.36 X 10 <sup>-1</sup>	4.10	4.25 X 10 <sup>-2</sup>	2.10 X 10 <sup>-4</sup>
2000	6.95 X 10 <sup>-1</sup>	3.95	4.70 X 10 <sup>-2</sup>	2.14 X 10 <sup>-4</sup>
2200	6.57 X 10 <sup>-1</sup>	3.80	5.34 X 10 <sup>-2</sup>	2.15 X 10 <sup>-4</sup>
2400	6.31 X 10 <sup>-1</sup>	3.66	5.93 X 10 <sup>-2</sup>	2.15 X 10 <sup>-4</sup>
2600	6.14 X 10 <sup>-1</sup>	3.51	6.21 X 10 <sup>-2</sup>	2.13 X 10 <sup>-4</sup>
2800	6.00 X 10 <sup>-1</sup>	3.36	6.54 X 10 <sup>-2</sup>	2.09 X 10 <sup>-4</sup>
3000	5.98 X 10 <sup>-1</sup>	3.22	6.56 X 10 <sup>-2</sup>	2.06 X 10 <sup>-4</sup>

**Tabla 7-AII.** Estados “broken symmetry” (BS) y “high spin” (HS) obtenidos mediante DFT para los compuestos indicados.

4-Cr <sub>2</sub> Tb <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>					
	Densidad de espín				energía / hartrees
	Tb1	Tb1'	Cr1	Cr1'	
HS	6.016093	6.016050	3.104876	3.104795	-29410.63983473
BS1	6.018269	6.016785	<b>-3.107343</b>	3.105501	-29410.64017623
BS2	<b>-6.018464</b>	6.015578	3.106202	3.105222	-29410.64017716
BS3	<b>-6.016293</b>	6.016314	<b>-3.106023</b>	3.105930	-29410.64021615
BS4	6.017778	<b>-6.017767</b>	<b>-3.106917</b>	3.106839	-29410.64012706

5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>

	Densidad de espín				energía / hartrees
	Ho1	Ho1'	Cr1	Cr1'	
HS	4.000534	4.002762	3.103485	3.104505	-31301.11931970
BS1	3.999855	4.003771	<b>-3.107191</b>	3.105306	-31301.11947238
BS2	<b>-3.998744</b>	4.002054	3.104722	3.104761	-31301.11944560
BS3	<b>-3.999416</b>	4.003081	<b>-3.105951</b>	3.105563	-31301.11945153
BS4	3.997781	<b>-4.001530</b>	<b>-3.105547</b>	3.105799	-31301.11941866

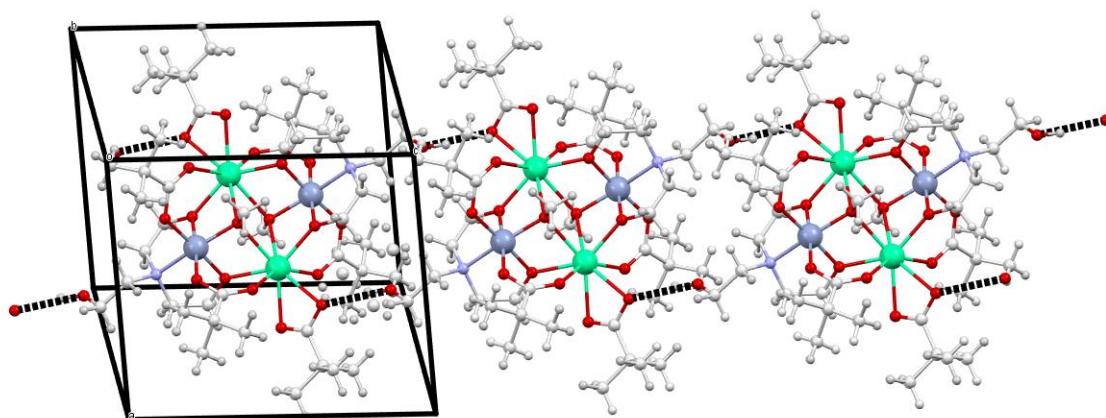
6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>

	Densidad de espín				energía / hartrees
	Er1	Er1'	Cr1	Cr1'	
HS	3.003092	3.009057	3.104745	3.104129	-32281.79495600
BS1	3.000502	3.009736	<b>-3.104085</b>	3.104945	-32281.79507967
BS2	<b>-3.002126</b>	3.007022	3.105073	3.103894	-32281.79504783
BS3	<b>-3.004728</b>	3.007701	<b>-3.103754</b>	3.104712	-32281.79510591
BS4	3.001281	<b>-3.004070</b>	<b>-3.105888</b>	3.104594	-32281.79511339

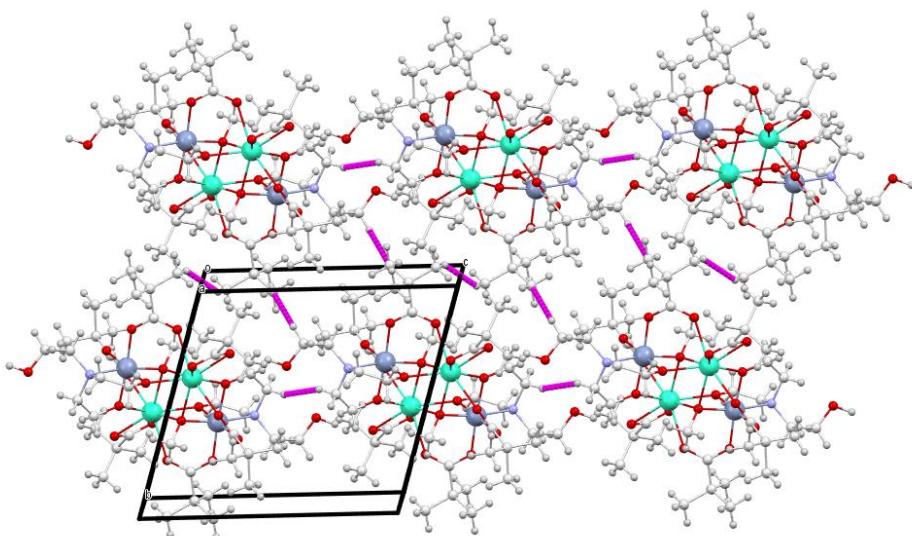
7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>

	Densidad de espín				energía / hartrees
	Tm1	Tm1'	Cr1	Cr1'	
HS	1.998946	1.992704	3.102873	3.103334	-33286.55742161
BS1	1.994434	1.992736	<b>-3.103745</b>	3.104136	-33286.55757689
BS2	<b>-1.994709</b>	1.991474	3.102990	3.103580	-33286.55748954
BS3	<b>-1.999217</b>	1.991507	<b>-3.103626</b>	3.104389	-33286.55753619
BS4	1.994044	<b>-1.986478</b>	<b>-3.103789</b>	3.103223	-33286.55757947

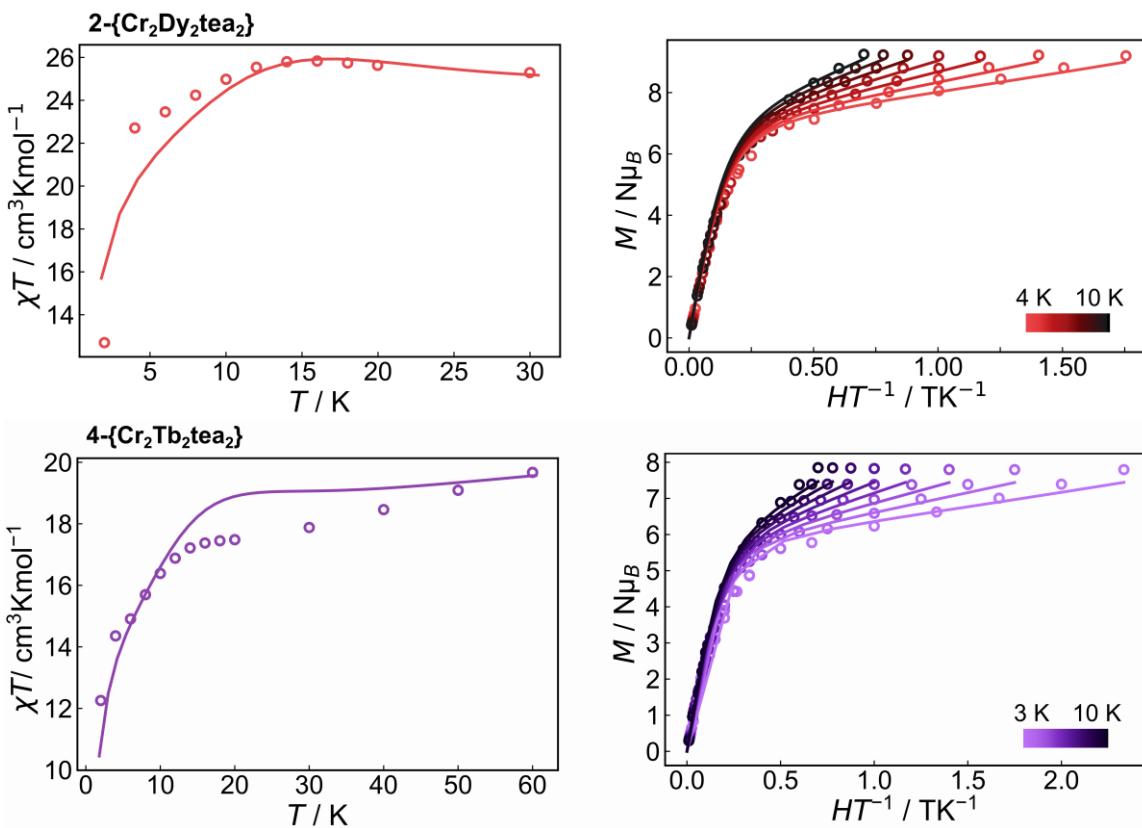
8-Cr <sub>2</sub> Yb <sub>2</sub> tea <sub>2</sub>					
	Densidad de espín				energía / hartrees
	Yb1	Yb1'	Cr1	Cr1'	
HS	0.982220	0.982205	3.102138	3.102069	-34315.90584382
BS1	0.974876	0.981710	<b>-3.103013</b>	3.102846	-34315.90599609
BS2	<b>-0.974427</b>	0.982301	3.102431	3.101851	-34315.90600034
BS3	<b>-0.981821</b>	0.981807	<b>-3.102707</b>	3.102640	-34315.90596745
BS4	0.974950	<b>-0.974948</b>	<b>-3.103213</b>	3.103144	-34315.90602360

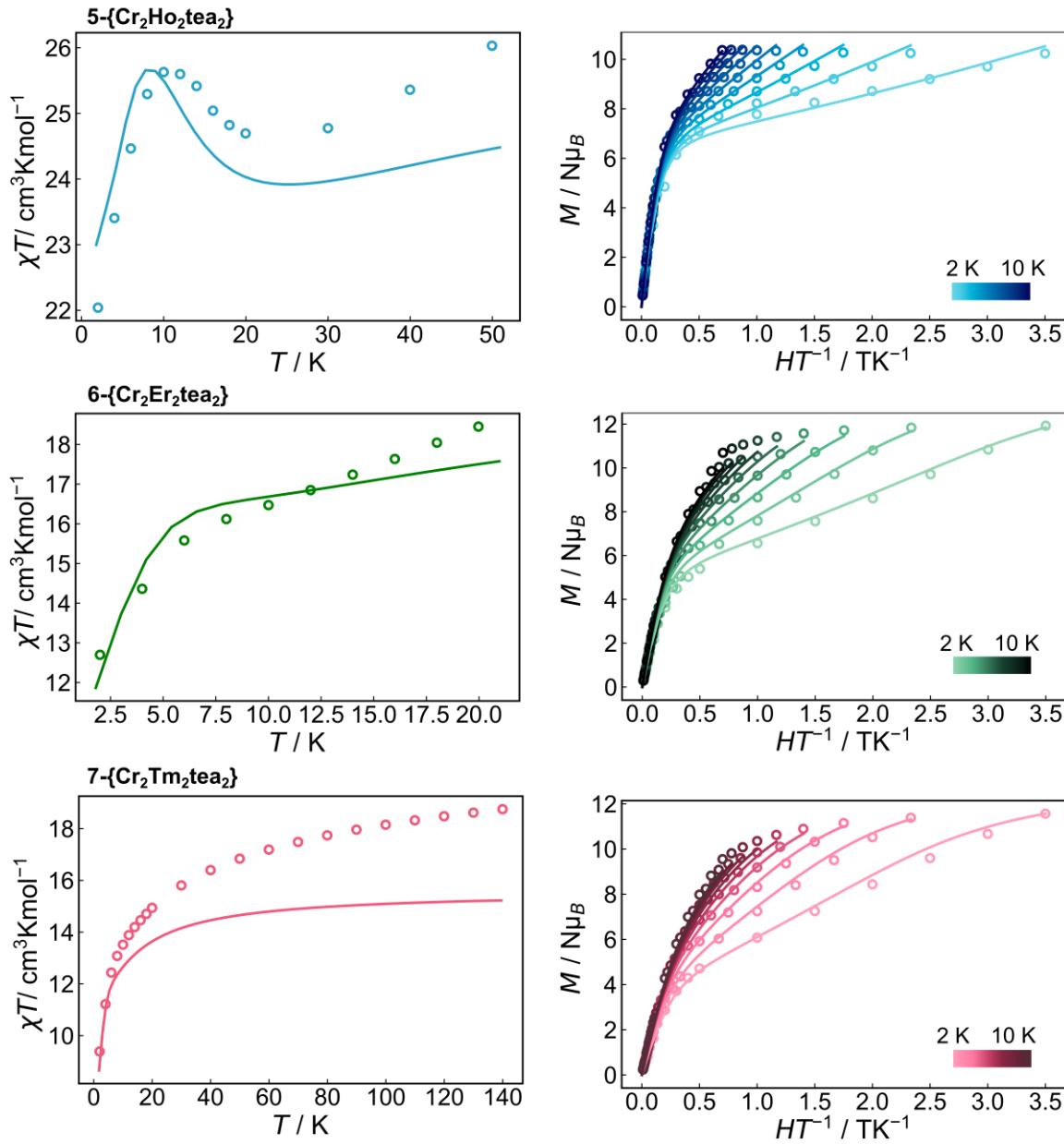


**Figura 1-AII.** Interacciones de puente hidrógeno (líneas punteadas negras) en el compuesto **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**.

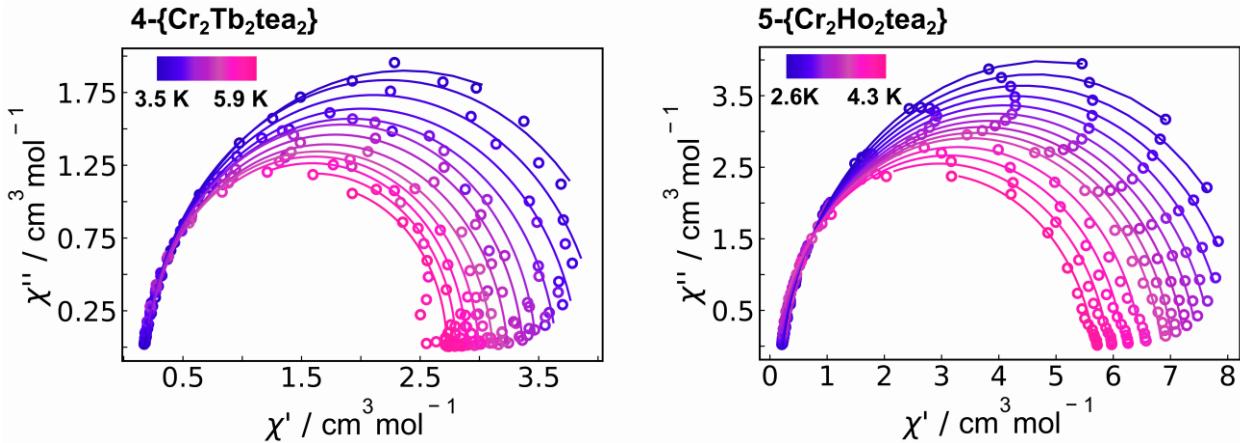


**Figura 2-AII.** Empaquetamiento cristalino del compuesto **4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>**. Las interacciones C...C-H se muestran en magenta.

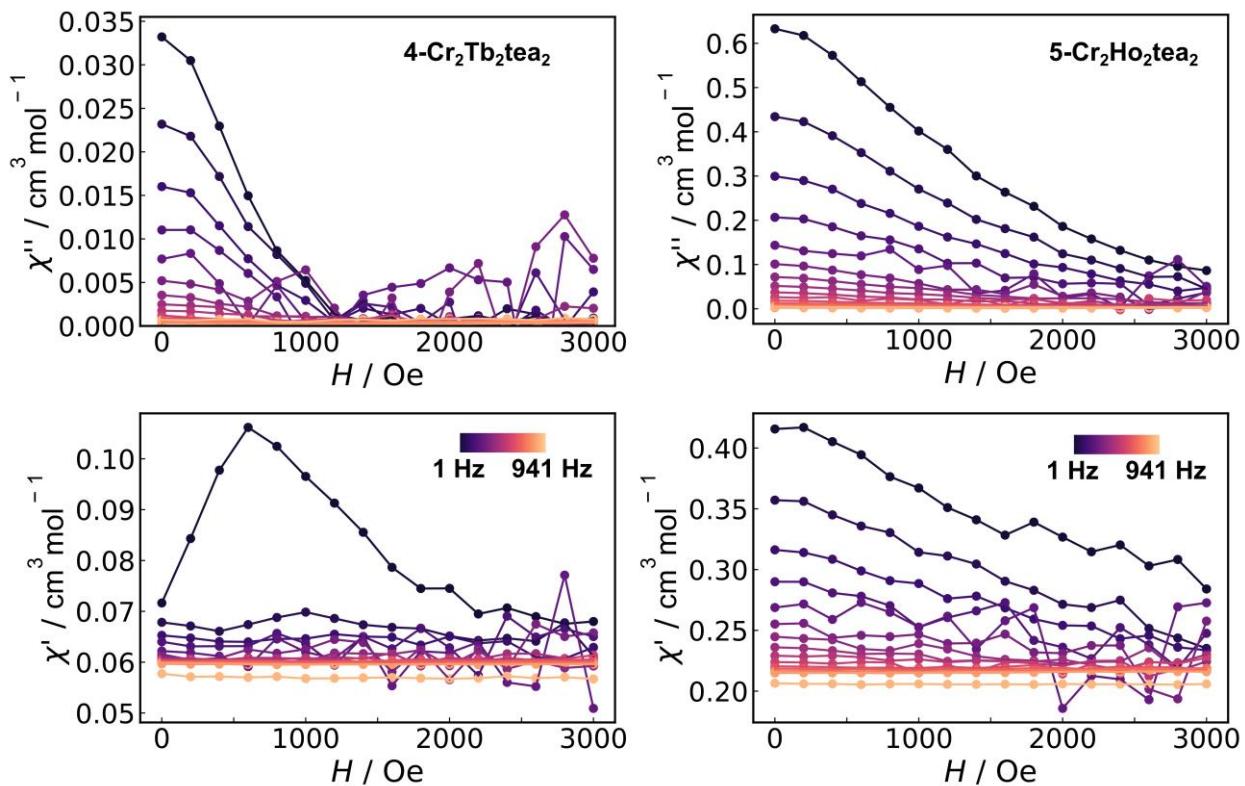




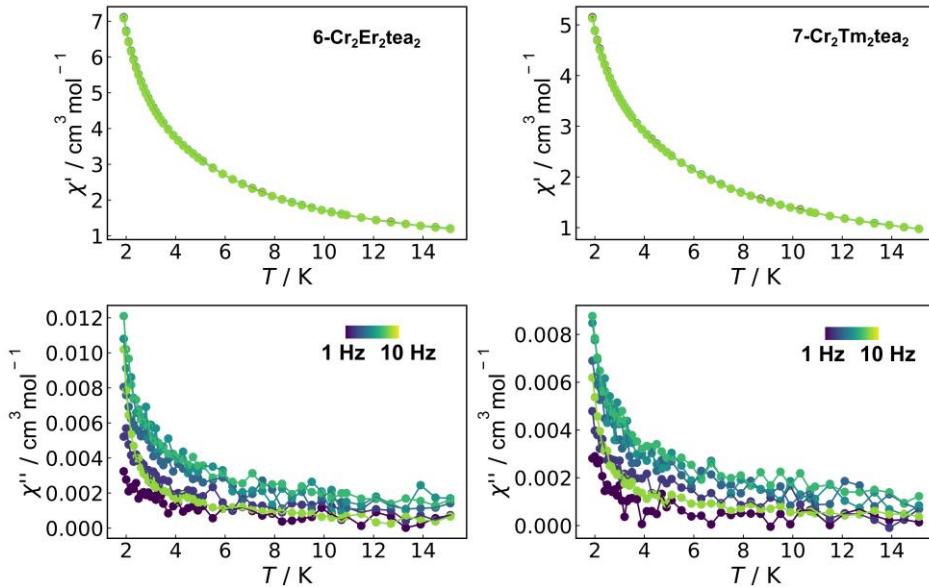
**Figura 3-AII.** Gráfico de  $\chi T$  vs  $T$  (izquierda) y de  $M$  vs  $H/T$  (derecha) para los compuestos 4-Cr<sub>2</sub>Tb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>, 5-Cr<sub>2</sub>Ho<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>, 6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>, 7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub> y 8-Cr<sub>2</sub>Yb<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>. Los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas sólidas corresponden al modelado de los datos según la aproximación de  $\tilde{s} = 1/2$  (ver texto).



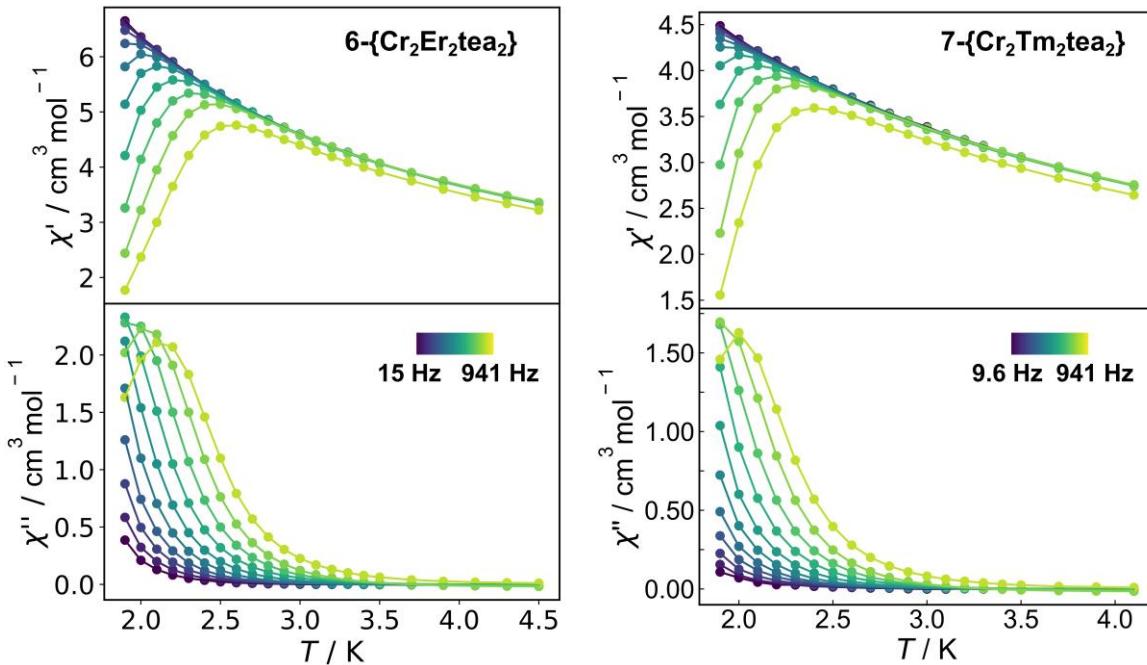
**Figura 4-AII.** Gráfico de Cole-Cole a 0 Oe para los compuestos 4- $\text{Cr}_2\text{Tb}_2\text{tea}_2$  (izquierda) y 5- $\text{Cr}_2\text{Ho}_2\text{tea}_2$  (derecha). Los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas corresponden a la simulación de los datos según el modelo de Debye.



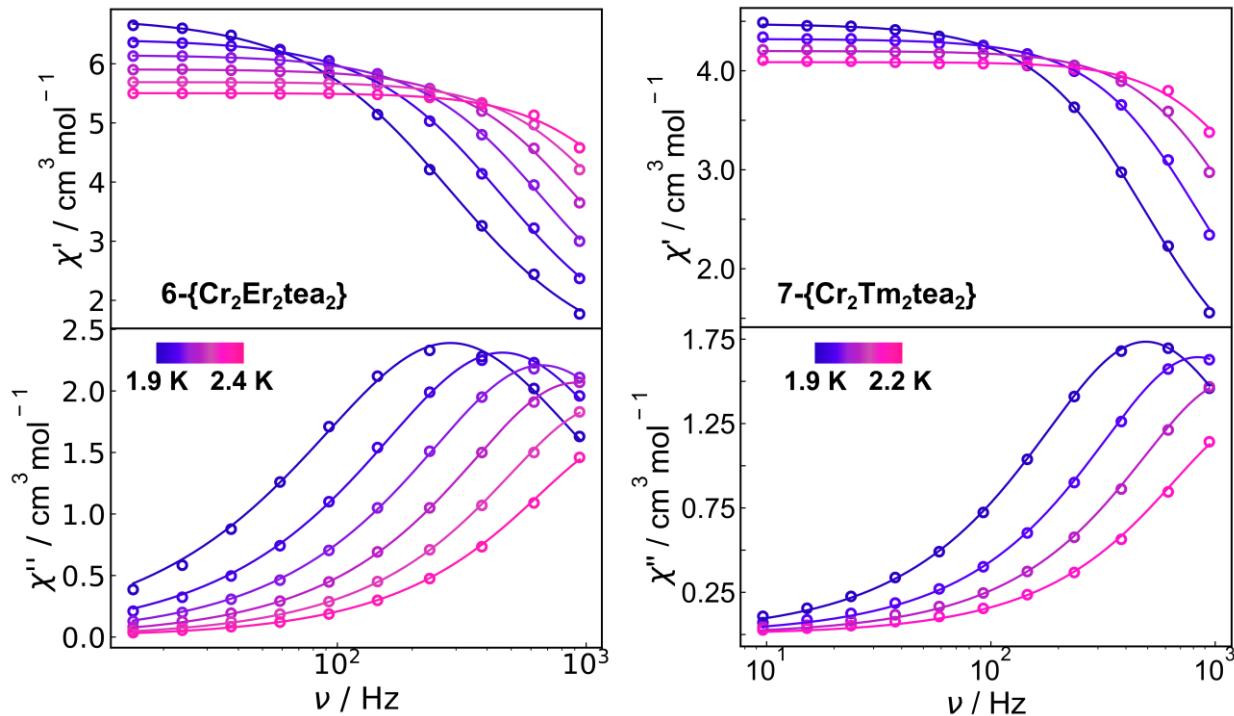
**Figura 5-AII.** Gráfico de susceptibilidad magnética AC fuera de fase (arriba) y en fase (abajo) en función del campo magnético estático aplicado a 2 K de los compuestos 4- $\text{Cr}_2\text{Tb}_2\text{tea}_2$  (izquierda) y 5- $\text{Cr}_2\text{Ho}_2\text{tea}_2$  (derecha). Los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas sólidas son una guía visual.



**Figura 6-AII.** Gráfico de susceptibilidad magnética AC en fase (arriba) y fuera de fase (abajo) en función de la temperatura a 0 Oe de los compuestos **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (izquierda) y **7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (derecha). Los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas sólidas son una guía visual.



**Figura 7-AII.** Gráfico de susceptibilidad magnética AC en fase (arriba) y fuera de fase (abajo) en función de la temperatura a 600 Oe para el compuesto **6-Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (izquierda) y a 1400 Oe para el compuesto **7-Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>** (derecha). Los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas sólidas son una guía visual.



**Figura 8-AII.** Gráfico de susceptibilidad magnética AC en fase (arriba) y fuera de fase (abajo) en función de la frecuencia a 600 Oe para el compuesto **6-[Cr<sub>2</sub>Er<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>]** (izquierda) y a 1400 Oe para el compuesto **7-[Cr<sub>2</sub>Tm<sub>2</sub>tea<sub>2</sub>]** (derecha). Los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas sólidas corresponden a la simulación de los datos según el modelo de Debye para un único proceso.

## Apéndice III. Familia {Cr<sup>III</sup><sub>3</sub>Ln<sup>III</sup><sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>} (Ln = Gd, Dy / Y)

**Tabla 1-AIII.** Datos cristalográficos de los compuestos 1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>, 2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub> y 3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>.

	1-Cr <sub>3</sub> Gd <sub>3</sub> mdea <sub>3</sub>	2-Cr <sub>3</sub> Dy <sub>3</sub> mdea <sub>3</sub>	3-Cr <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> mdea <sub>3</sub>
<b>Formula empírica</b>	C <sub>55</sub> H <sub>113</sub> Cr <sub>3</sub> Gd <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>30</sub>	C <sub>55</sub> H <sub>113</sub> Cr <sub>3</sub> Dy <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>30</sub>	C <sub>55</sub> H <sub>113</sub> Cr <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>30</sub>
<b>Peso molecular (g/mol)</b>	1924.23	1939.98	1705.18
<b>T (K)</b>	298(2)	298(2)	298(2)
<b>Sistema cristalino</b>	triclínico	triclínico	triclínico
<b>Grupo espacial</b>	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1	<i>P</i> 1
<b>a (Å)</b>	11.8817(4)	11.840(5)	11.8453(7)
<b>b (Å)</b>	12.7992(5)	12.803(5)	12.7740(11)
<b>c (Å)</b>	15.9038(6)	15.825(5)	15.8177(8)
<b>α (°)</b>	70.902(3)	70.741(5)	70.849(6)
<b>β (°)</b>	73.484(3)	73.517(5)	73.570(5)
<b>γ (°)</b>	86.308(3)	86.314(5)	86.200(6)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	2190.08(15)	2170.4(14)	2167.7(3)
<b>Z</b>	1	1	1
<b>D<sub>calc</sub> (mg m<sup>-3</sup>)</b>	1.459	1.484	1.306
<b>Coeficiente de absorción (mm<sup>-1</sup>)</b>	2.666	2.980	2.416
<b>F(000)</b>	968	974	885
<b>λ (Å)</b>	0.71073	0.71073	0.71073
<b>Rango de θ para la recolección de datos (°)</b>	3.53-26.99	3.89-28.37	3.64-27.00
<b>Rangos de índices</b>	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
<b>Reflexiones recolectadas / únicas</b>	17407 / 13972	17525 / 13362	45162 / 18719
<b>R<sub>int</sub></b>	0.0737	0.0579	0.2219
<b>Reflexiones observadas [I &gt; 2σ(I)]</b>	12408	12378	9530
<b>Completitud (%)</b>	99.7	99.6	99.7
<b>Máxima / mínima transmisión</b>	0.942 / 1.000	0.892 / 1.000	0.708 / 1.000
<b>Datos / restricciones /</b>	13972 / 35 / 857	13362 / 47 / 778	18719 / 66 / 780

parámetros			
<b>Bondad del ajuste (GOF) en <math>F^2</math></b>	1.030	1.045	1.007
<b>Índice R final [I&gt;2σ(I)] / todos los datos</b>	0.0467 / 0.0562	0.0408 / 0.0468	0.1123 / 0.2045
<b>Índice wR [I&gt;2σ(I)] / todos los datos</b>	0.1101 / 0.1197	0.1027 / 0.1099	0.2516 / 0.3364
<b>Máximo pico y pozo (e A<sup>-3</sup>)</b>	1.526 / -1.126	1.693 / -0.690	2.821 / -0.957
<b>Factor de peso, w</b>	$1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0597P)^2]; P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0604P)^2+0.9709P]; P=(F_o^2+2F_c^2)/3$	$1/[\sigma^2(F_o^2)+(1736PP)^2]; P=(F_o^2+2F_c^2)/3$

**Tabla 2-AIII.** Distancias de enlace (en Å) Cr(III)-O y Cr(III)-N para el entorno de coordinación de los iones Cr(III) de los compuestos **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**, **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** y **3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**.

<b>1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>			<b>2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>			<b>3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>			
Cr1 013	1.99(1)	Cr1 N1	2.09(1)	Cr1 N1	2.09(3)	Cr1 06	1.97(2)	Cr1 05	1.97(3)
Cr1 04	1.942(9)	Cr1 022	1.979(9)	Cr1 02	1.937(7)	Cr1 013	2.01(2)	Cr1 02	1.95(2)
Cr1 05	1.96(1)	Cr1 05	1.956(8)	Cr1 011	1.976(8)	Cr1 012	1.98(2)	Cr2 02	1.951(9)
Cr1 012	2.01(1)	Cr1 02	1.937(7)	Cr2 07	1.958(7)	Cr2 N2	2.11(3)	Cr2 07	1.952(8)
Cr1 06	1.943(9)	Cr1 06	1.943(8)	Cr2 03	1.949(8)	Cr2 016	1.98(3)	Cr2 08	1.95(1)
Cr1 N1	2.09(1)	Cr1 011	1.976(8)	Cr2 08	1.953(9)	Cr2 07	2.01(2)	Cr2 08	1.95(1)
Cr2 02	1.951(9)	Cr2 07	1.958(7)	Cr2 015	1.984(8)	Cr2 03	2.00(2)	Cr2 017	1.988(9)
Cr2 07	1.952(8)	Cr2 03	1.949(8)	Cr2 014	1.98(1)	Cr2 08	1.99(3)	Cr2 016	2.00(1)
Cr2 08	1.95(1)	Cr2 08	1.953(9)	Cr2 N2	2.08(1)	Cr2 017	2.01(2)	Cr3 03	1.95(1)
Cr2 017	1.988(9)	Cr2 015	1.984(8)	Cr3 010	1.974(7)	Cr3 N3	2.04(4)	Cr3 010	1.976(8)
Cr2 016	2.00(1)	Cr2 014	1.98(1)	Cr3 019	1.972(9)	Cr3 021	1.98(2)	Cr3 021	1.99(1)
Cr2 N2	2.10(1)	Cr2 N2	2.08(1)	Cr3 N3	2.10(2)	Cr3 010	1.95(2)	Cr3 021	1.99(1)
Cr3 03	1.95(1)	Cr3 010	1.974(7)	Cr3 018	1.979(7)	Cr3 04	1.99(3)	Cr3 018	2.10(2)
Cr3 010	1.976(8)	Cr3 019	1.972(9)	Cr3 09	1.964(8)	Cr3 09	1.95(2)	Cr3 020	1.969(8)
Cr3 021	1.99(1)	Cr3 N3	2.10(2)	Cr3 04	1.93(1)	Cr3 020	1.98(2)	Cr3 020	1.955(9)
Cr3 N3	2.10(2)	Cr3 018	1.979(7)	Cr3 09	1.964(8)	Cr3 09	1.95(2)	Cr3 09	1.955(9)
Cr3 020	1.969(8)	Cr3 09	1.964(8)	Cr3 04	1.93(1)	Cr3 020	1.98(2)	Cr3 04	1.955(9)
Cr3 09	1.955(9)	Cr3 04	1.93(1)	Cr3 04	1.93(1)	Cr3 020	1.98(2)	Cr3 09	1.955(9)

**Tabla 3-AIII.** Distancias de enlace (en Å) Ln(III)-O para el entorno de coordinación de los iones Ln(III) de los compuestos **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**, **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** y **3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**.

<b>1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>		<b>2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>		<b>3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>	
<b>Gd1</b>	<b>05</b>	2.346(8)	<b>Dy1</b>	<b>027</b>	2.38(1)
<b>Gd1</b>	<b>04</b>	2.425(9)	<b>Dy1</b>	<b>021</b>	2.370(9)
<b>Gd1</b>	<b>011</b>	2.40(1)	<b>Dy1</b>	<b>020</b>	2.359(7)
<b>Gd1</b>	<b>022</b>	2.397(8)	<b>Dy1</b>	<b>04</b>	2.422(7)
<b>Gd1</b>	<b>010</b>	2.35(1)	<b>Dy1</b>	<b>010</b>	2.315(9)
<b>Gd1</b>	<b>03</b>	2.434(8)	<b>Dy1</b>	<b>01</b>	2.390(8)
<b>Gd1</b>	<b>023</b>	2.41(1)	<b>Dy1</b>	<b>05</b>	2.322(7)
<b>Gd1</b>	<b>01</b>	2.417(9)	<b>Dy1</b>	<b>02</b>	2.400(8)
<b>Gd2</b>	<b>06</b>	2.354(9)	<b>Dy2</b>	<b>02</b>	2.377(7)
<b>Gd2</b>	<b>04</b>	2.413(8)	<b>Dy2</b>	<b>01</b>	2.402(8)
<b>Gd2</b>	<b>014</b>	2.43(1)	<b>Dy2</b>	<b>03</b>	2.394(7)
<b>Gd2</b>	<b>01</b>	2.42(1)	<b>Dy2</b>	<b>013</b>	2.386(9)
<b>Gd2</b>	<b>02</b>	2.416(8)	<b>Dy2</b>	<b>07</b>	2.323(8)
<b>Gd2</b>	<b>07</b>	2.35(1)	<b>Dy2</b>	<b>06</b>	2.333(8)
<b>Gd2</b>	<b>015</b>	2.40(1)	<b>Dy2</b>	<b>012</b>	2.406(8)
<b>Gd2</b>	<b>024</b>	2.38(1)	<b>Dy2</b>	<b>023</b>	2.35(1)
<b>Gd3</b>	<b>01</b>	2.457(8)	<b>Dy3</b>	<b>01</b>	2.418(7)
<b>Gd3</b>	<b>03</b>	2.415(8)	<b>Dy3</b>	<b>04</b>	2.386(8)
<b>Gd3</b>	<b>019</b>	2.420(8)	<b>Dy3</b>	<b>09</b>	2.35(1)
<b>Gd3</b>	<b>09</b>	2.37(1)	<b>Dy3</b>	<b>017</b>	2.388(7)
<b>Gd3</b>	<b>026</b>	2.40(1)	<b>Dy3</b>	<b>025</b>	2.35(1)
<b>Gd3</b>	<b>02</b>	2.432(9)	<b>Dy3</b>	<b>016</b>	2.388(8)
<b>Gd3</b>	<b>08</b>	2.345(8)	<b>Dy3</b>	<b>03</b>	2.405(8)
<b>Gd3</b>	<b>018</b>	2.422(9)	<b>Dy3</b>	<b>08</b>	2.316(7)
					2.30(2)

**Tabla 4-AIII.** Distancias inter-moleculares más cortas M(III)-M(III) (M = Cr, Ln) para los compuestos **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**, **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** y **3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**.

	<b>1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>	<b>2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>	<b>3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub></b>
<b>Dist. Ln1-Cr2 / Å</b>	8.077(2)	8.089(3)	8.115(6)
<b>Dist. Ln1-Ln3 / Å</b>	10.104(9)	10.082(4)	10.106(4)
<b>Dist. Cr-Cr / Å</b>	9.614(3)	9.594(4)	9.564(6)

**Tabla 5-AIII.** Energías, valores principales del tensor  $g$  y composición en términos de  $M_J$  de los dobletes de Kramers del ion Dy(III) aislado del compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**.

Dy(1)			Dy(2)		
E / cm <sup>-1</sup>	$g_x, g_y, g_z$	Composición / % $M_j$	E / cm <sup>-1</sup>	$g_x, g_y, g_z$	Composición / % $M_j$
0.00	0.94, 1.76, 14.5	41% (13/2)	0.00	0.05, 0.06, 19.33	90% (15/2)
0.00			0.00		
20.83	1.17, 3.22, 10.73	29% (11/2)	79.53	0.65, 0.90, 15.63	66% (13/2)
20.83			79.53		
46.05	1.95, 5.14, 10.23	44% (9/2)	123.75	3.46, 5.70, 9.01	35% (11/2)
46.05			123.75		
60.23	0.17, 3.32, 11.73	22% (11/2)	146.07	0.75, 3.11, 12.34	30% (5/2)
60.23			146.07		
67.98	1.70, 4.55, 10.86	32% (5/2)	156.16	2.69, 3.47, 11.22	29% (1/2)
67.98			156.16		
92.18	2.24, 3.32, 13.35	34% (3/2)	170.65	1.36, 2.14, 13.02	36% (3/2)
92.18			170.65		
118.41	0.38, 0.92, 18.47	52% (1/2)	191.81	0.78, 3.53, 15.95	31% (7/2)
118.41			191.81		
378.27	0.00, 0.00, 19.96	58% (15/2)	465.52	0.00, 0.00, 19.95	25% (9/2)
378.27			465.52		
Dy(3)					
E / cm <sup>-1</sup>	$g_x, g_y, g_z$	Composición / % $M_j$			
0.00	0.05, 0.09, 19.23	88% (15/2)			
0.00					
72.06	0.26, 0.35, 16.32	73% (13/2)			
72.06					
119.23	1.59, 3.14, 13.47	30% (9/2)			
119.23					
141.23	0.85, 3.27, 13.10	28% (3/2)			
141.23					
162.16	3.31, 5.79, 10.50	30% (7/2)			
162.16					
188.91	0.14, 0.90, 17.18	55% (1/2)			
188.91					
207.44	0.28, 1.73, 16.19	39% (5/2)			
207.44					
473.32	0.00, 0.00, 19.93	27% (9/2)			
473.32					

**Tabla 6-AIII.** Parámetros de acoplamiento dipolar M(III)-M(III) (M = Cr, Dy) calculados para el compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**. Todos los valores se expresan en cm<sup>-1</sup>. El término “Contr. Iso.” es la abreviatura de “Contribución isotrópica”.

	Dy1-Dy2	Dy1-Dy3	Dy2-Dy3	Cr1-Dy2	Cr1-Dy1	Cr2-Dy2	Cr2-Dy3	Cr3-Dy3	Cr3-Dy1
<i>J<sub>exc</sub></i>									
<i>x</i>	-0.058	-0.024	0.366	1.428	-2.087	2.355	1.299	-1.486	0.816
<i>y</i>	0.017	0.001	0.000	-0.342	0.020	-2.014	-0.015	-0.011	0.290
<i>z</i>	0.000	0.024	-0.129	0.000	0.520	0.013	-2.916	2.534	-1.742
Contr. Iso.	<b>-0.014</b>	<b>0.001</b>	<b>0.079</b>	<b>0.362</b>	<b>-0.516</b>	<b>0.118</b>	<b>-0.544</b>	<b>0.346</b>	<b>-0.212</b>
<i>J<sub>dip</sub></i>									
<i>x</i>	0.377	0.406	-0.900	0.017	0.061	-0.101	0.031	-0.053	0.061
<i>y</i>	-0.303	0.001	0.000	-0.018	-0.028	0.061	0.000	0.062	0.010
<i>z</i>	0.000	-0.200	0.318	0.000	0.001	0.000	-0.087	0.001	-0.058
Contr. Iso.	<b>0.025</b>	<b>0.069</b>	<b>-0.194</b>	<b>0.000</b>	<b>0.012</b>	<b>-0.013</b>	<b>-0.019</b>	<b>0.003</b>	<b>0.004</b>
<i>J<sub>tot</sub></i>									
Contr. Iso.	<b>0.011</b>	<b>0.070</b>	<b>-0.115</b>	<b>0.362</b>	<b>-0.504</b>	<b>0.105</b>	<b>-0.563</b>	<b>0.349</b>	<b>-0.208</b>

**Tabla 7-AIII.** Ángulos entre el eje principal del doblete fundamental del ion aislado  $Dy_i$  (i = 1,2,3) y el momento magnético local sobre el ion  $Dy_i$  de los estados 1 a 9 del sistema acoplado de **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**.

Estado	$g_{z,Dy2}$ y $M_{Dy2}$ / °	$g_{z,Dy1}$ y $M_{Dy1}$ / °	$g_{z,Dy3}$ y $M_{Dy3}$ / °
<b>±1 (fund)</b>	0	20.1	0
<b>±2</b>	0	177.6	0
<b>±3</b>	0	169.8	0
<b>±4</b>	0	155.9	0
<b>±5</b>	0	8.3	0
<b>±6</b>	0	35.9	0
<b>±7</b>	0	20.1	0
<b>±8</b>	0	177.6	0
<b>±9</b>	0	0.1	180

**Tabla 8-AIII.** Ángulos entre el momento magnético local de los iones  $Dy_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) de los estados 1 a 9 del sistema acoplado de **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**.

Estado	$M_{Dy2}$ y $M_{Dy3}$ / °	$M_{Dy1}$ y $M_{Dy2}$ / °	$M_{Dy1}$ y $M_{Dy3}$ / °
<b>±1 (fund)</b>	15.7	61.1	74.2
<b>±2</b>	15.7	101.5	89.3
<b>±3</b>	15.7	89.1	77.4
<b>±4</b>	15.7	75.7	65.1
<b>±5</b>	15.7	88.9	100.7
<b>±6</b>	15.7	116.2	126.4
<b>±7</b>	15.7	61.2	74.2
<b>±8</b>	15.7	101.5	89.2
<b>±9</b>	164.2	80.9	86.9

**Tabla 9-AIII.** Parámetros de ajuste de los datos de susceptibilidad AC en fase y fuera de fase del compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** según el modelo de Debye (ver texto).

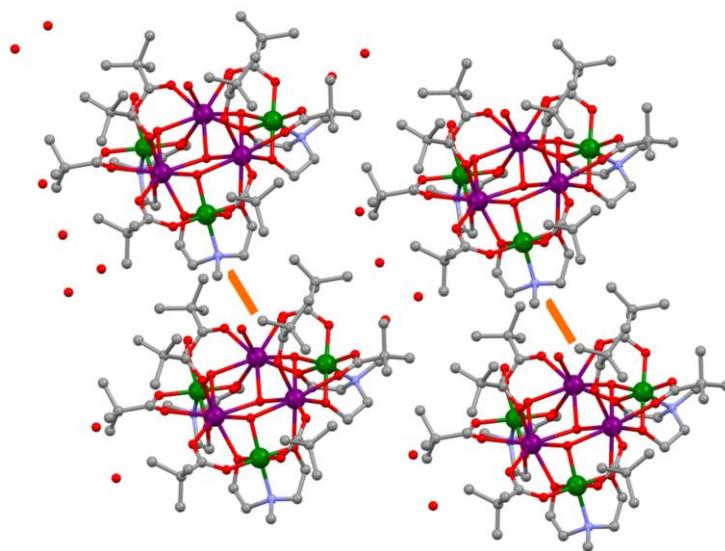
	T / K	$\chi_{S1}$ / cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\chi_{T1}$ / cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\chi_{S2}$ / cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\chi_{T2}$ / cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\tau_1$ / s	$\tau_2$ / s
0 Oe	2	1.29	3.82	1.81	10.26	0.19	0.23	7.43e-4	4.74e-5
	2.2	1.29	3.20	1.54	10.20	0.17	0.26	3.80e-4	2.32e-5
	2.3	1.13	2.47	1.40	10.20	0.13	0.28	1.94e-4	1.14e-5
	2.5	1.13	1.95	0.01	10.05	0.06	0.35	8.45e-5	4.25e-6
	2.7	1.13	1.77	0.01	9.54	0.00	0.32	4.76e-5	2.24e-6
	3	1.13	1.67	0.01	9.04	0.02	0.29	2.72e-5	1.23e-6
	3.2	1.13	1.58	0.01	8.53	0.07	0.20	1.89e-5	8.50e-7
	3.4	1.05	1.55	0.00	8.03	0.00	0.23	8.37e-6	3.29e-7
1500 Oe	2.0	1.09	3.48	5.08	10.03	0.28	0.18	7.58e-4	4.11e-5
	2.2	0.90	3.16	5.08	10.27	0.30	0.20	3.29e-4	1.96e-5
	2.3	0.55	2.84	5.08	10.40	0.33	0.22	1.22e-4	8.61e-6
	2.5	0.55	2.86	4.25	10.08	0.31	0.23	4.70e-5	3.20e-6
	2.7	0.14	3.45	4.19	9.23	0.30	0.00	1.59e-5	1.39e-6
	3.0	0.14	2.86	3.32	9.49	0.24	0.00	9.74e-6	6.48e-7
	3.2	0.00	2.88	3.31	9.17	0.23	0.00	4.28e-6	2.63e-7
	2.0	0.43	1.26	0.23	2.89	0.23	0.24	6.86e-4	2.88e-5
3000 Oe	2.2	0.39	1.51	0.19	2.92	0.36	0.23	2.93e-4	1.36e-5
	2.3	0.37	1.25	0.19	3.28	0.27	0.23	1.67e-4	7.54e-6
	2.5	0.30	1.71	0.19	2.96	0.35	0.15	4.58e-5	3.42e-6
	2.7	0.00	2.08	0.00	2.65	0.34	0.00	1.22e-5	1.36e-6
	3.0	0.00	1.73	0.00	3.02	0.30	0.00	8.31e-6	8.28e-7

$H /$ Oe	$\chi_{s1} /$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\chi_{T1} /$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\chi_{s2} /$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\chi_{T2} /$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\tau_1$ / s	$\tau_2$ / s
0	0.00	3.44	4.74	11.69	0.17	0.23	8.39e-4	5.43e-5
200	0.00	3.44	4.71	11.50	0.18	0.22	7.93e-4	5.67e-5
400	0.08	3.44	4.71	11.28	0.15	0.20	9.39e-4	6.18e-5
600	0.08	3.44	4.71	10.80	0.18	0.19	8.79e-4	6.19e-5
800	0.12	3.44	4.71	10.30	0.17	0.17	8.37e-4	5.92e-5
1000	0.10	3.44	4.71	10.09	0.18	0.18	1.05e-3	5.83e-5
1200	0.13	2.90	4.69	9.71	0.14	0.18	8.56e-4	5.40e-5
1400	0.12	2.90	4.69	9.27	0.19	0.19	9.31e-4	5.01e-5
1600	0.14	2.50	4.67	8.84	0.18	0.19	7.66e-4	4.57e-5
1800	0.14	2.50	4.67	8.44	0.22	0.20	8.16e-4	4.23e-5
2000	0.21	2.13	4.62	8.11	0.18	0.20	7.13e-4	4.01e-5

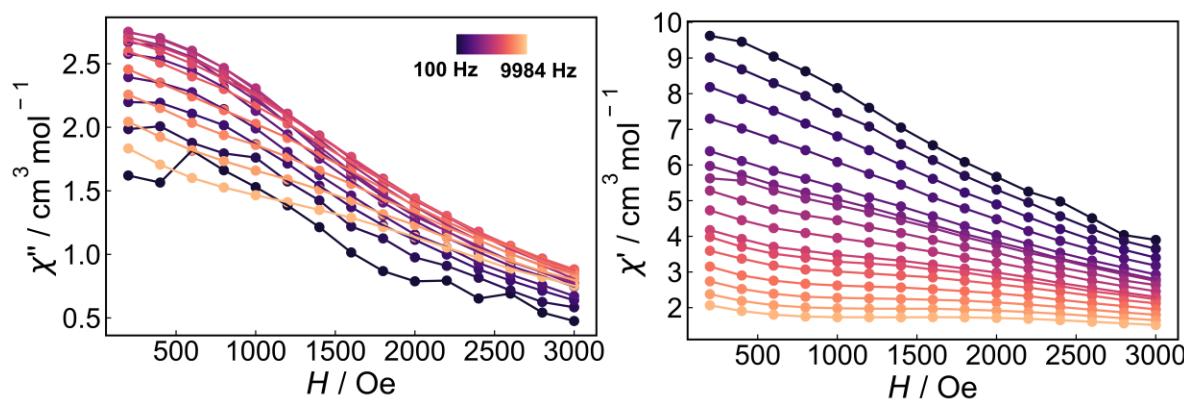
**Tabla 10-AIII.** Estados “broken symmetry” (BS) y “high spin” (HS) obtenidos mediante DFT para los compuestos **1-Cr<sub>3</sub>Gd<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**, **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** y **3-Cr<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**.

1-Cr <sub>3</sub> Gd <sub>3</sub> mdea <sub>2</sub>							
	Densidad de espín						energía / hartrees
	Gd1	Gd2	Gd3	Cr1	Cr2	Cr3	
HS	7.030636	7.019895	7.022084	3.103535	3.103966	3.104018	-42171.26435364
BS1	7.025827	7.029480	7.018649	<b>-3.100190</b>	3.103821	3.103884	-42171.26461822
BS2	7.027005	7.024539	7.022595	3.103345	<b>-3.101652</b>	3.103895	-42171.26463101
BS3	7.033495	7.016355	7.032389	3.103685	3.103691	<b>-3.099802</b>	-42171.26463770
BS4	<b>-7.021467</b>	7.020622	7.021698	3.101442	3.104122	3.101727	-42171.26465029
BS5	7.028550	<b>-7.030868</b>	7.021890	3.102295	3.102384	3.104133	-42171.26460572
BS6	7.029108	7.019447	<b>-7.028892</b>	3.103547	3.103483	3.102225	-42171.26462936
BS7	7.022198	7.034130	7.019156	<b>-3.100373</b>	<b>-3.101794</b>	3.103761	-42171.26489414
BS8	7.029871	7.020996	7.032903	3.103496	<b>-3.101919</b>	<b>-3.099923</b>	-42171.26491406
BS9	7.028697	7.025938	7.028949	<b>-3.100035</b>	3.103548	<b>-3.099930</b>	-42171.26490169
BS10	<b>-7.023550</b>	<b>-7.030139</b>	7.021505	3.100205	3.102541	3.101843	-42171.26490073
BS11	7.027025	<b>-7.031317</b>	<b>-7.029081</b>	3.102309	3.101903	3.102339	-42171.26488297
BS12	<b>-7.022988</b>	7.020177	<b>-7.029279</b>	3.101455	3.103641	3.099935	-42171.26492424
2-Cr <sub>3</sub> Dy <sub>3</sub> mdea <sub>2</sub>							
	Densidad de espín						energía / hartrees
	Dy1	Dy2	Dy3	Cr1	Cr2	Cr3	
HS	5.012296	5.008149	5.008876	3.096606	3.100598	3.102621	-44860.53125569
BS1	5.011670	5.008145	5.004826	<b>-3.098220</b>	3.100359	3.102516	-44860.53133291
BS2	5.008482	5.009443	5.009557	3.096468	<b>-3.101294</b>	3.102492	-44860.53138059
BS3	5.015293	5.003634	5.016460	3.096752	3.100346	<b>-3.101914</b>	-44860.53143496
BS4	<b>-5.006657</b>	5.006200	5.009662	3.097846	3.100599	3.102276	-44860.53139673
BS5	5.011540	<b>-4.997276</b>	5.005657	3.096919	3.101236	3.102520	-44860.53138684
BS6	5.008869	5.002439	<b>-5.010655</b>	3.096643	3.101135	3.102591	-44860.53135976
BS7	<b>-5.007282</b>	5.006189	5.005611	<b>-3.096971</b>	3.100360	3.102177	-44860.53139249
BS8	5.007723	<b>-4.995979</b>	5.006337	3.096787	<b>-3.100651</b>	3.102391	-44860.53131721
BS9	5.011863	4.997927	<b>-5.003073</b>	3.096790	3.100889	<b>-3.101944</b>	-44860.53137956

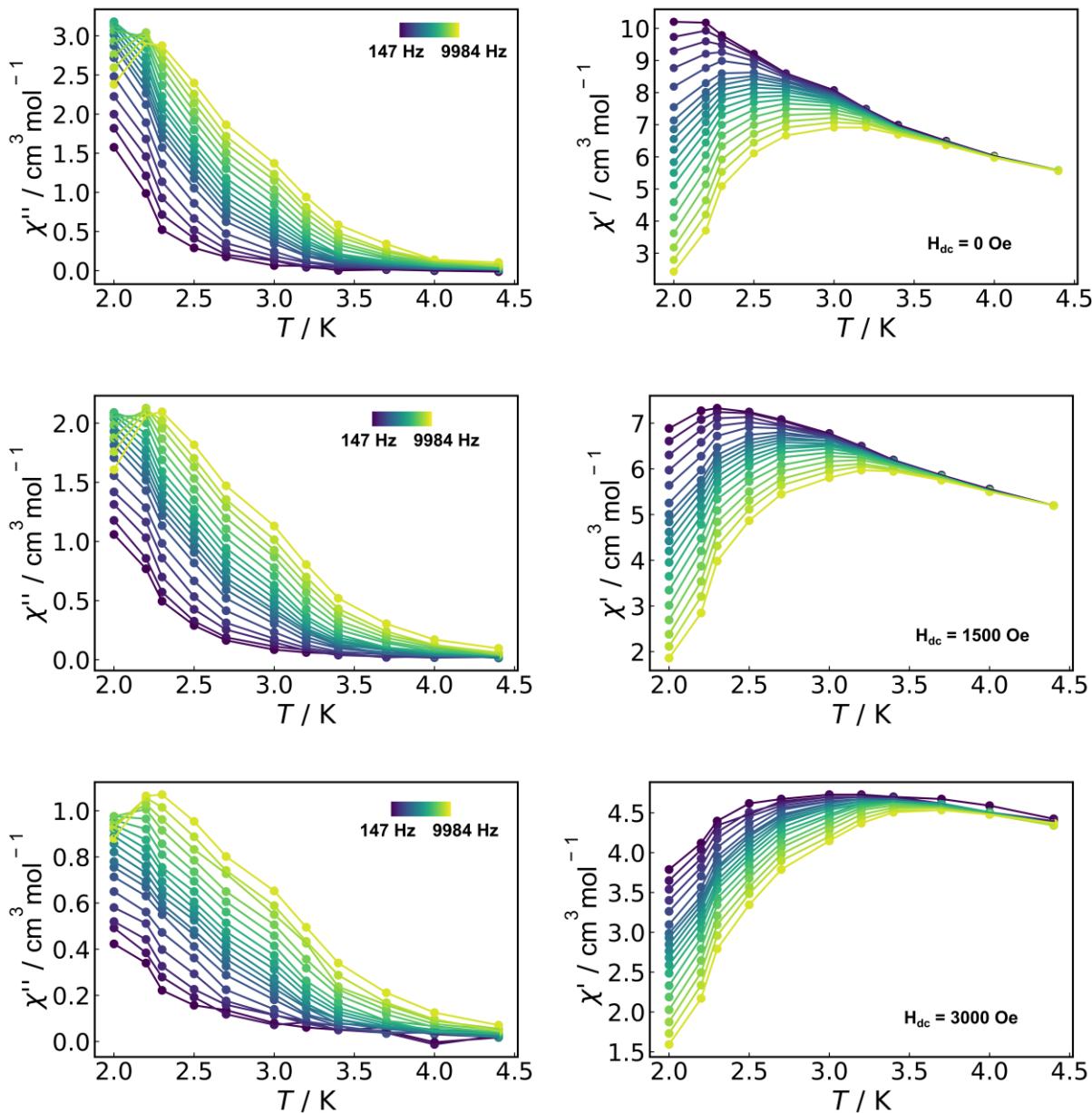
3-Cr <sub>3</sub> Y <sub>3</sub> mdea <sub>2</sub>				
	Densidad de espín			energía / hartrees
	Cr1	Cr2	Cr3	
HS	3.110680	3.130028	3.113920	-7681.58091298
BS1	<b>-3.110330</b>	3.129907	3.113777	-7681.58091320
BS2	3.110513	<b>-3.129396</b>	3.113690	-7681.58091349
BS3	3.110498	3.129516	<b>-3.113547</b>	-7681.58091317



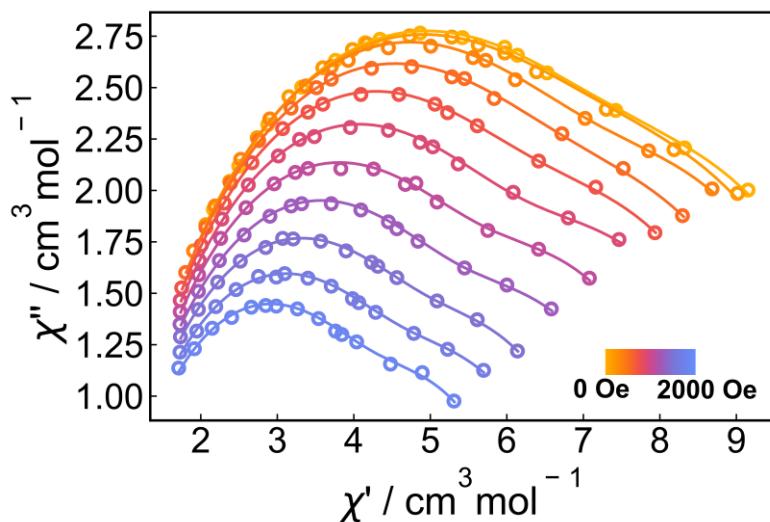
**Figura 1-AIII.** Interacciones C-H....C-H (señaladas en color naranja) en el compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>tea<sub>3</sub>**. La vista corresponde al plano ac de la celda unidad del compuesto.



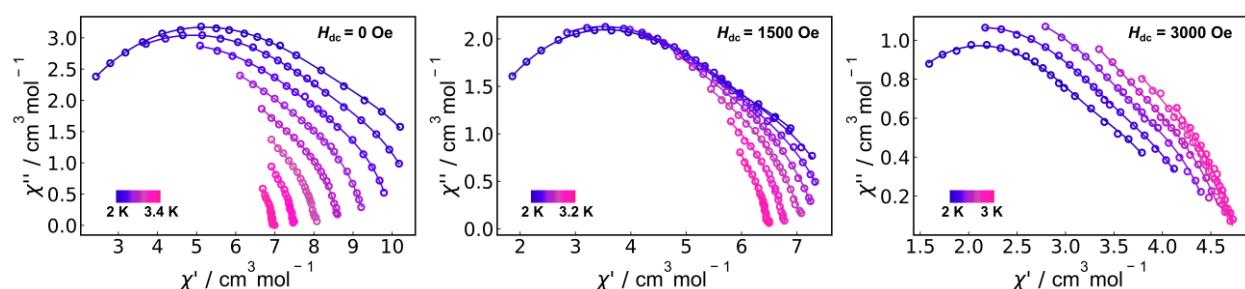
**Figura 2-AIII.** Susceptibilidad magnética AC en fase (derecha) y fuera de fase (izquierda) en función del campo magnético estático variable a  $T = 2$  K del compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**. Los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas se utilizan únicamente como guía visual.



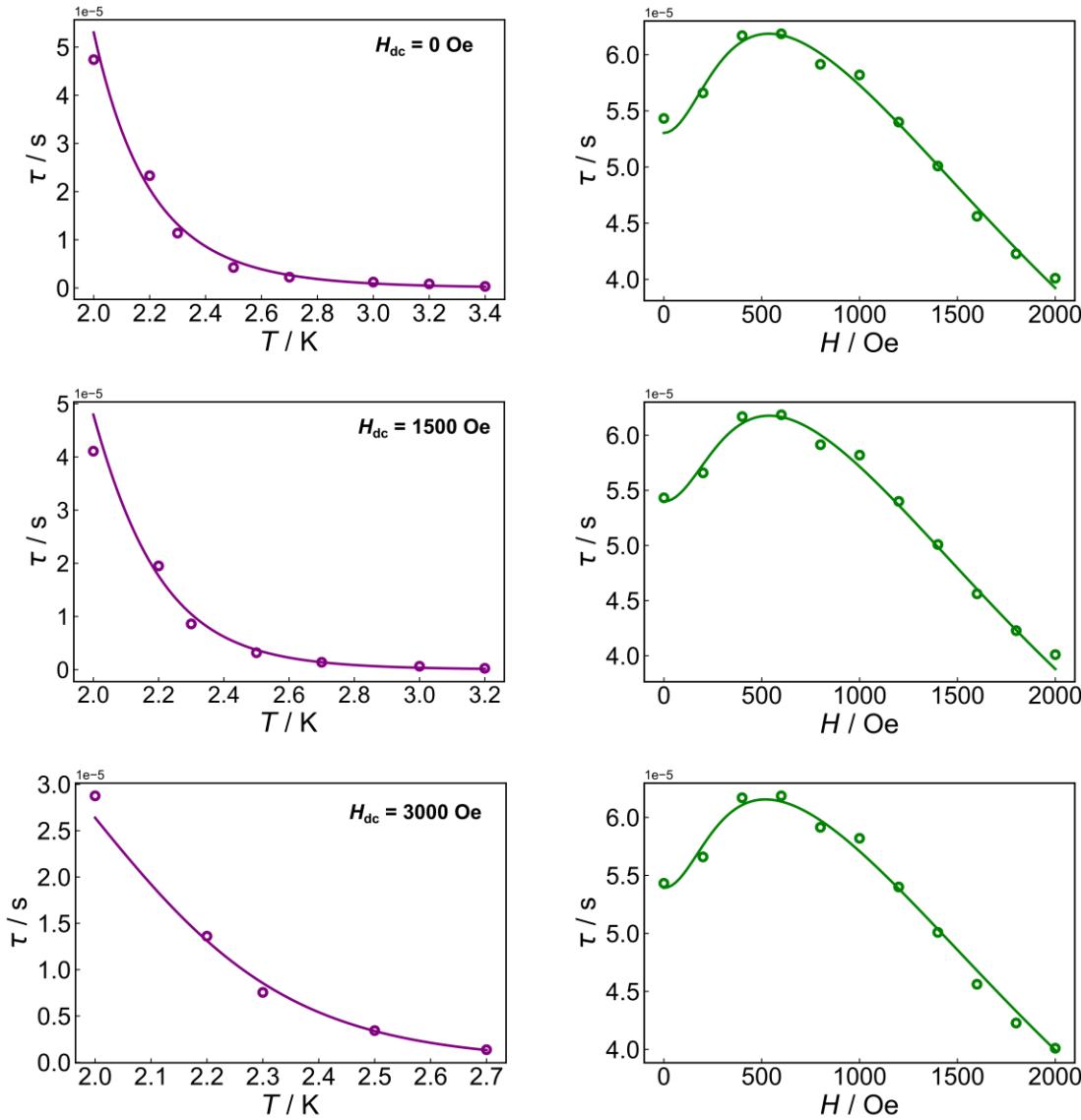
**Figura 3-AIII.** Susceptibilidad magnética AC en fase (derecha) y fuera de fase (izquierda) en función de la temperatura del compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**. Los puntos corresponden a datos experimentales y las líneas se utilizan únicamente como guía visual.



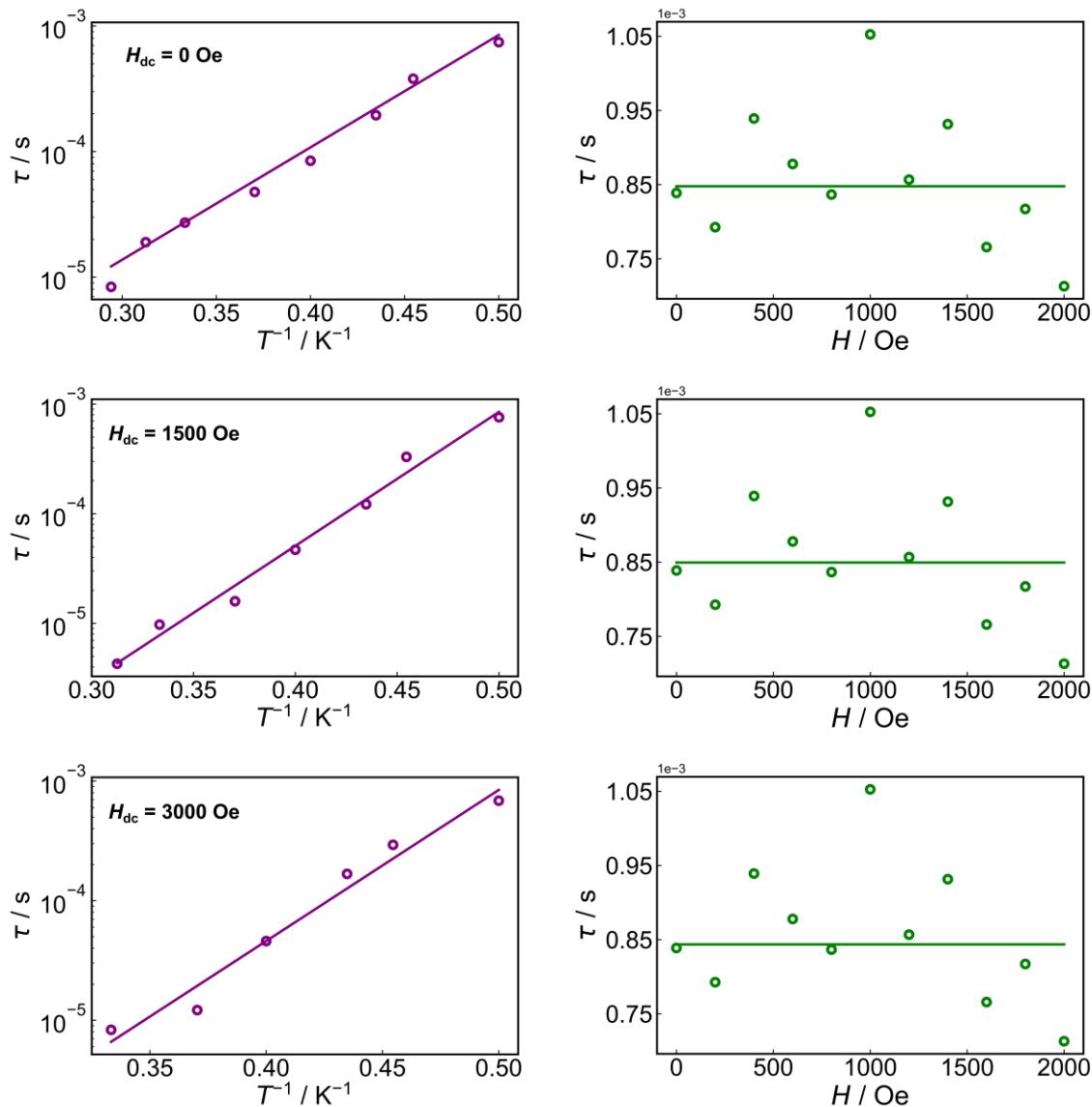
**Figura 4-AIII.** Gráfico de Cole-Cole del compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** a campos magnéticos estáticos entre 0-2 kOe y  $T = 2$  K. Los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas corresponden a la simulación de los datos utilizando el modelo de Debye para un doble proceso.



**Figura 5-AIII.** Gráficos de Cole-Cole del compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>** a campos magnéticos estáticos fijos (0, 1.5 kOe y 3 kOe) y temperatura variable. Los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas corresponden a la simulación de los datos utilizando el modelo de Debye para un doble proceso.



**Figura 6-AIII.** Gráficos de  $\tau$  vs  $T$  (izquierda) y  $\tau$  vs  $H$  (derecha) para el proceso rápido de relajación de la magnetización del compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**. Los círculos corresponden a los tiempos característicos obtenidos a partir del ajuste de las curvas de susceptibilidad magnética AC y las líneas corresponden al ajuste de estos según los mecanismos Raman y Directo (ver texto).



**Figura 7-AIII.** Gráficos de  $\tau$  vs  $T$  (izquierda) y  $\tau$  vs  $H$  (derecha) para el proceso lento de relajación de la magnetización del compuesto **2-Cr<sub>3</sub>Dy<sub>3</sub>mdea<sub>3</sub>**. Los círculos corresponden a los tiempos característicos obtenidos a partir del ajuste de las curvas de susceptibilidad magnética AC y las líneas corresponden al ajuste de estos según el mecanismo Orbach (ver texto).

## Apéndice IV. Familia {Cr<sup>III</sup><sub>4</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>} (Ln = Gd, Dy / Y)}

**Tabla 1-AIV.** Datos cristalográficos de los compuestos 1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>, 2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub> y 3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>.

	1-Cr <sub>4</sub> Gd <sub>2</sub> mdea <sub>2</sub>	2-Cr <sub>4</sub> Dy <sub>2</sub> mdea <sub>2</sub>	3-Cr <sub>4</sub> Y <sub>2</sub> mdea <sub>2</sub>
<b>Formula empírica</b>	C <sub>60</sub> H <sub>120</sub> Cr <sub>4</sub> Gd <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>30</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>120</sub> Cr <sub>4</sub> Dy <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>30</sub>	C <sub>60</sub> H <sub>120</sub> Cr <sub>4</sub> Y <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>30</sub>
<b>Peso molecular (g/mol)</b>	1872.07	1882.57	1735.39
<b>T (K)</b>	298(2)	298(2)	298(2)
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
<b>Grupo espacial</b>	<i>P</i> <sub>21/n</sub>	<i>P</i> <sub>21/n</sub>	<i>P</i> <sub>21/n</sub>
<b>a (Å)</b>	16.2766(9)	16.0031(9)	16.0973(17)
<b>b (Å)</b>	16.5127(9)	16.7262(14)	16.6020(15)
<b>c (Å)</b>	17.0208(9)	17.0616(9)	17.0076(11)
<b>β (°)</b>	100.177(5)	99.532(5)	99.693(7)
<b>V (Å<sup>3</sup>)</b>	4502.7(4)	4503.8(5)	4480.3(7)
<b>Z</b>	2	2	2
<b>D<sub>calc</sub> (mg/m<sup>3</sup>)</b>	1.381	1.388	1.286
<b>Coeficiente de absorción (mm<sup>-1</sup>)</b>	1.985	2.171	1.817
<b>F(000)</b>	1916	1924	1816
<b>λ (Å)</b>	0.71073	0.71073	0.71073
<b>Rango de θ para la recolección de datos (°)</b>	3.42- 27.0	3.55-27.0	3.45-27.0
<b>Rangos de índices</b>	-20≤ h ≤19 -21 ≤ k ≤21 -21≤ l ≤21	-20≤ h ≤20 -21≤ k ≤21 -21≤ l ≤21	-17≤ h ≤20 -20≤ k ≤19 -18≤ l ≤21
<b>Reflexiones recolectadas / únicas</b>	35921/9719	46746/9800	23303/9594
<b>Rint</b>	0.1321	0.1120	0.1096
<b>Reflexiones observadas [I&gt;2σ(I)]</b>	5057	6694	4595
<b>Compleitud (%)</b>	99.7	99.7	99.7
<b>Máxima / mínima</b>	1.000 / 0.956	1.000/0.834	1.000/0.938

transmisión				
Datos / restricciones / parámetros		9719/283/484	9800/258/484	9594/487/527
Bondad del ajuste (GOF) en $F^2$		1.019	1.056	1.021
Índice R final				
[I>2σ(I)] / todos los datos		0.0753/0.1612	0.0688/0.1065	0.1147/0.2185
Índice wR				
[I>2σ(I)] / todos los datos		0.1634/0.2134	0.1762/0.2121	0.2985/0.3803
Máximo pico y pozo (e A <sup>-3</sup> )		1.388 y -1.356	1.909 y -1.714	1.416 y -1.465
Factor de peso, w		1/[σ <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+(0.079 3P) <sup>2</sup> +9.1256P]; P=(Fo <sup>2</sup> +2Fc <sup>2</sup> )/3	1/[σ <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+(0.094 7P) <sup>2</sup> +26.0769P]; P=(Fo <sup>2</sup> +2Fc <sup>2</sup> )/3	1/[σ <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> )+(0.1 857P) <sup>2</sup> +26.0019 P]; P=(Fo <sup>2</sup> +2Fc <sup>2</sup> )/3

**Tabla 2-AIV.** Distancias de enlace (en Å) M(III)-O (M= Cr, Ln) y Cr(III)-N para el entorno de coordinación de los iones Cr(III) y Ln(III) de los compuestos **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**, **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**.

<b>Gd1</b>	<b>01</b>	2.431(7)	<b>Dy1</b>	<b>013</b>	2.412(5)	<b>Y1</b>	<b>02</b>	2.392(7)
<b>Gd1</b>	<b>02'</b>	2.439(7)	<b>Dy1</b>	<b>014'</b>	2.399(6)	<b>Y1</b>	<b>06'</b>	2.389(8)
<b>Gd1</b>	<b>02</b>	2.510(6)	<b>Dy1</b>	<b>014</b>	2.477(5)	<b>Y1</b>	<b>06</b>	2.469(7)
<b>Gd1</b>	<b>03</b>	2.342(7)	<b>Dy1</b>	<b>01</b>	2.334(6)	<b>Y1</b>	<b>01</b>	2.315(8)
<b>Gd1</b>	<b>04</b>	2.427(7)	<b>Dy1</b>	<b>011</b>	2.408(7)	<b>Y1</b>	<b>03</b>	2.400(8)
<b>Gd1</b>	<b>06</b>	2.329(7)	<b>Dy1</b>	<b>09</b>	2.300(7)	<b>Y1</b>	<b>07</b>	2.294(9)
<b>Gd1</b>	<b>012</b>	2.383(7)	<b>Dy1</b>	<b>06</b>	2.358(6)	<b>Y1</b>	<b>04</b>	2.340(7)
<b>Gd1</b>	<b>013</b>	2.341(8)	<b>Dy1</b>	<b>08</b>	2.328(8)	<b>Y1</b>	<b>05</b>	2.31(1)
<b>Cr1</b>	<b>01</b>	1.933(7)	<b>Cr1</b>	<b>013</b>	1.938(5)	<b>Cr1</b>	<b>02</b>	1.935(7)
<b>Cr1</b>	<b>03</b>	1.937(7)	<b>Cr1</b>	<b>01</b>	1.940(6)	<b>Cr1</b>	<b>01</b>	1.927(8)
<b>Cr1</b>	<b>05</b>	1.952(6)	<b>Cr1</b>	<b>012</b>	1.960(6)	<b>Cr1</b>	<b>08</b>	1.959(9)
<b>Cr1</b>	<b>07</b>	1.954(6)	<b>Cr1</b>	<b>02</b>	1.953(6)	<b>Cr1</b>	<b>09</b>	1.964(8)
<b>Cr1</b>	<b>08</b>	1.990(7)	<b>Cr1</b>	<b>03</b>	1.993(7)	<b>Cr1</b>	<b>011</b>	1.995(9)
<b>Cr1</b>	<b>N1</b>	2.09(1)	<b>Cr1</b>	<b>N1</b>	2.100(8)	<b>Cr1</b>	<b>N1</b>	2.09(1)
<b>Cr2</b>	<b>01</b>	1.967(6)	<b>Cr2</b>	<b>013</b>	1.977(5)	<b>Cr2</b>	<b>02</b>	1.976(7)
<b>Cr2</b>	<b>02</b>	1.961(6)	<b>Cr2</b>	<b>014</b>	1.965(6)	<b>Cr2</b>	<b>06</b>	1.969(8)
<b>Cr2</b>	<b>07</b>	1.947(7)	<b>Cr2</b>	<b>02</b>	1.945(7)	<b>Cr2</b>	<b>09</b>	1.952(9)
<b>Cr2</b>	<b>09</b>	2.010(8)	<b>Cr2</b>	<b>04</b>	2.001(7)	<b>Cr2</b>	<b>010</b>	2.001(8)
<b>Cr2</b>	<b>010</b>	1.943(8)	<b>Cr2</b>	<b>07</b>	1.936(7)	<b>Cr2</b>	<b>013</b>	1.941(9)
<b>Cr2</b>	<b>011</b>	1.965(6)	<b>Cr2</b>	<b>05</b>	1.961(6)	<b>Cr2</b>	<b>012</b>	1.945(8)

**Tabla 4-AIV.** Distancias inter-moleculares más cortas M(III)-M(III) (M = Cr, Ln) para los compuestos **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**, **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**.

	<b>1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>	<b>2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>	<b>3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>
<b>Dist. Ln(III)-Cr(III) / Å</b>	10.069(2)	10.219(1)	10.163(2)
<b>Dist. Ln(III)-Ln(III) / Å</b>	11.7150(8)	11.8357(8)	11.786(2)
<b>Dist. Cr(III)-Cr(III) / Å</b>	9.331(2)	9.228(2)	9.261(3)

**Tabla 5-AIV.** Energías, valores principales del tensor *g* y composición en términos de *M<sub>J</sub>* de los dobletes de Kramers del ion Dy(III) aislado del compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**.

<b>E / cm<sup>-1</sup></b>	<b><i>g<sub>x</sub></i></b>	<b><i>g<sub>y</sub></i></b>	<b><i>g<sub>z</sub></i></b>	<b>Composición / %<i>M<sub>J</sub></i></b>
<b>0</b>	0.01	0.03	19.55	91.8% <i>M<sub>J</sub></i> =15/2; 6.3% <i>M<sub>J</sub></i> =11/2
<b>0</b>				
<b>113.4</b>	0.78	1.35	15.71	65.3% <i>M<sub>J</sub></i> =13/2; 25.2% <i>M<sub>J</sub></i> =9/2; 3.6% <i>M<sub>J</sub></i> =11/2
<b>113.4</b>				
<b>169.7</b>	3.38	3.63	11.97	39.5% <i>M<sub>J</sub></i> =7/2; 31.4% <i>M<sub>J</sub></i> =11/2; 6.6% <i>M<sub>J</sub></i> =3/2
<b>169.7</b>				
<b>208.9</b>	10.51	5.88	1.10	
<b>208.9</b>				
<b>256.7</b>	2.13	2.88	11.82	
<b>256.7</b>				
<b>322.2</b>	0.47	0.51	18.31	
<b>322.2</b>				
<b>377.3</b>	0.01	0.04	18.78	
<b>377.3</b>				
<b>568.6</b>	0.00	0.00	19.77	
<b>568.6</b>				

**Tabla 6-AIV.** Parámetros de acoplamiento dipolar M(III)-M(III) obtenidos para **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**. Todos los valores se expresan en cm<sup>-1</sup>.

	<b><i>J<sub>dip</sub></i> Dy-Dy (x,y,z)</b>	<b><i>J<sub>dip</sub></i> Cr-Dy (x,y,z)</b>	<b><i>J<sub>dip</sub></i> Cr-Cr (x,y,z)</b>
		0, 0, -0.065	
<b>2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub></b>	0, 0, -1.11	0, 0.02, -0.02	0, 0, 0.12
		0, -0.01, 0.02	

**Tabla 7-AIV.** Parámetros de ajuste de los datos de susceptibilidad AC en fase y fuera de fase del compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** según el modelo de Debye (ver texto).

$H_{DC} = 0 \text{ Oe}$								
$T / \text{K}$	$\chi_{S1} / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\chi_{T1} / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\chi_{S2} / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\chi_{T2} / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\tau_1 / \text{s}$	$\tau_2 / \text{s}$
2	0.20	9.17	-	-	0.30	-	$9.24 \times 10^{-4}$	-
2.2	0.19	8.67	-	-	0.31	-	$8.96 \times 10^{-4}$	-
2.4	0.21	8.04	-	-	0.3	-	$8.21 \times 10^{-4}$	-
2.5	0.19	7.80	-	-	0.32	-	$8.35 \times 10^{-4}$	-
2.8	0.18	7.43	-	-	0.32	-	$8.09 \times 10^{-4}$	-
3	0.18	6.89	-	-	0.32	-	$7.29 \times 10^{-4}$	-
3.2	0.17	6.58	-	-	0.33	-	$6.90 \times 10^{-4}$	-
3.5	0.16	6.12	-	-	0.34	-	$6.06 \times 10^{-4}$	-
3.8	0.15	5.86	-	-	0.36	-	$5.41 \times 10^{-4}$	-
4.1	0.05	2.20	0.01	2.53	0.04	0.38	$5.30 \times 10^{-4}$	$1.10 \times 10^{-4}$
4.5	0.05	2.45	0.03	1.97	0.05	0.37	$3.74 \times 10^{-4}$	$5.63 \times 10^{-5}$
4.9	0.07	2.35	0.09	1.68	0.02	0.3	$2.45 \times 10^{-4}$	$3.37 \times 10^{-5}$
5.3	0.15	2.4	0.09	1.34	0.01	0.23	$1.46 \times 10^{-4}$	$1.90 \times 10^{-5}$
5.7	0.22	2.41	0.09	1.07	0.02	0.16	$8.38 \times 10^{-5}$	$1.16 \times 10^{-5}$
6.2	0.69	3.27	-	-	0.07	-	$3.83 \times 10^{-5}$	-
6.7	0.71	3.03	-	-	0.05	-	$2.15 \times 10^{-5}$	-
7.3	0.70	2.81	-	-	0.03	-	$1.19 \times 10^{-5}$	-
7.9	0.69	2.61	-	-	0.02	-	$6.65 \times 10^{-6}$	-
8.5	0.65	2.43	-	-	0.02	-	$3.54 \times 10^{-6}$	-

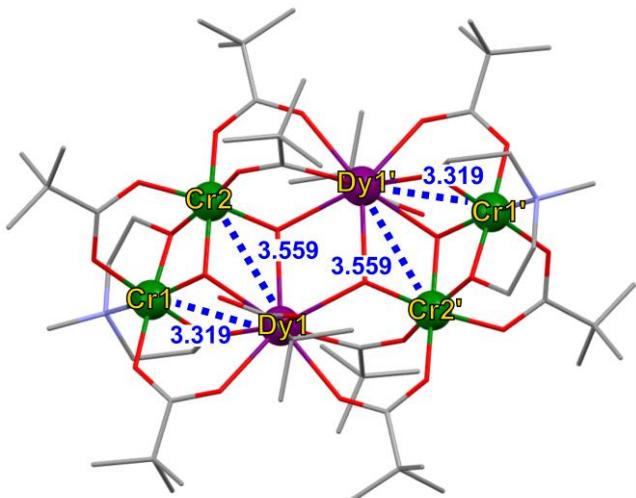
$H_{DC} = 500 \text{ Oe}$								
$T / \text{K}$	$\chi_{S1} / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\chi_{T1} / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\chi_{S2} / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\chi_{T2} / \text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\tau_1 / \text{s}$	$\tau_2 / \text{s}$
3	0.15	1.29	0.01	3.94	0.00	0.37	$9.47 \times 10^{-3}$	$2.35 \times 10^{-3}$
3.2	0.11	2.61	0.05	2.44	0.07	0.33	$7.65 \times 10^{-3}$	$6.91 \times 10^{-4}$
3.5	0.10	2.53	0.05	1.98	0.00	0.29	$3.91 \times 10^{-3}$	$2.89 \times 10^{-4}$
3.8	0.01	3.69	0.12	1.29	0.20	0.24	$3.14 \times 10^{-3}$	$8.75 \times 10^{-5}$
4.1	0.04	3.77	0.09	1.07	0.18	0.22	$1.74 \times 10^{-3}$	$3.72 \times 10^{-5}$
4.5	0.14	3.28	0.00	1.07	0.12	0.26	$8.63 \times 10^{-4}$	$2.61 \times 10^{-5}$
4.9	0.16	2.92	0.00	1.07	0.08	0.30	$4.17 \times 10^{-4}$	$1.72 \times 10^{-5}$
5.3	0.65	3.88	-	-	0.19	-	$1.73 \times 10^{-4}$	-
5.7	0.68	3.55	-	-	0.15	-	$8.57 \times 10^{-5}$	-
6.2	0.73	3.26	-	-	0.11	-	$4.39 \times 10^{-5}$	-
6.7	0.79	3.02	-	-	0.07	-	$2.38 \times 10^{-5}$	-
7.3	0.86	2.80	-	-	0.04	-	$1.35 \times 10^{-5}$	-
7.9	0.84	2.60	-	-	0.03	-	$7.40 \times 10^{-6}$	-
8.5	0.54	2.43	-	-	0.05	-	$3.17 \times 10^{-6}$	-

$H_{DC} = 1200$ Oe								
T / K	$\chi_{S1}$ / cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\chi_{T1}$ / cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\chi_{S2}$ / cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\chi_{T2}$ / cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\tau_1$ / s	$\tau_2$ / s
2.5	0.53	3.71	0.60	3.88	0.27	0.68	7.37 X 10 <sup>-3</sup>	3.96 X 10 <sup>-3</sup>
2.8	0.56	2.62	0.57	4.25	0.10	0.6	5.74 X 10 <sup>-3</sup>	3.28 X 10 <sup>-3</sup>
3	0.53	2.31	0.57	3.83	0.08	0.56	4.69 X 10 <sup>-3</sup>	2.03 X 10 <sup>-3</sup>
3.2	0.5	1.95	0.54	3.73	0.02	0.51	3.92 X 10 <sup>-3</sup>	1.50 X 10 <sup>-3</sup>
3.5	0.54	1.71	0.42	3.96	0.0	0.5	3.40 X 10 <sup>-3</sup>	1.46 X 10 <sup>-3</sup>
3.8	0.48	2.23	0.48	2.49	0.0	0.36	2.40 X 10 <sup>-3</sup>	2.67 X 10 <sup>-4</sup>
4.1	0.4	2.3	0.4	2.34	0.09	0.41	1.64 X 10 <sup>-3</sup>	1.65 X 10 <sup>-4</sup>
4.5	0.4	2.16	0.35	2.21	0.05	0.38	9.86 X 10 <sup>-4</sup>	1.02 X 10 <sup>-4</sup>
4.9	0.38	2.0	0.37	1.98	0.02	0.31	5.01 X 10 <sup>-4</sup>	5.49 X 10 <sup>-5</sup>
5.3	0.37	1.97	0.35	1.76	0.05	0.26	2.56 X 10 <sup>-4</sup>	3.08 X 10 <sup>-5</sup>
5.7	0.36	1.67	0.34	1.8	0.02	0.25	1.36 X 10 <sup>-4</sup>	2.17 X 10 <sup>-5</sup>
6.2	0.32	1.64	0.56	1.55	0.0	0.02	7.40 X 10 <sup>-5</sup>	1.42 X 10 <sup>-5</sup>
6.7	0.33	1.48	0.58	1.51	0.01	0.0	4.00 X 10 <sup>-5</sup>	9.97 X 10 <sup>-6</sup>

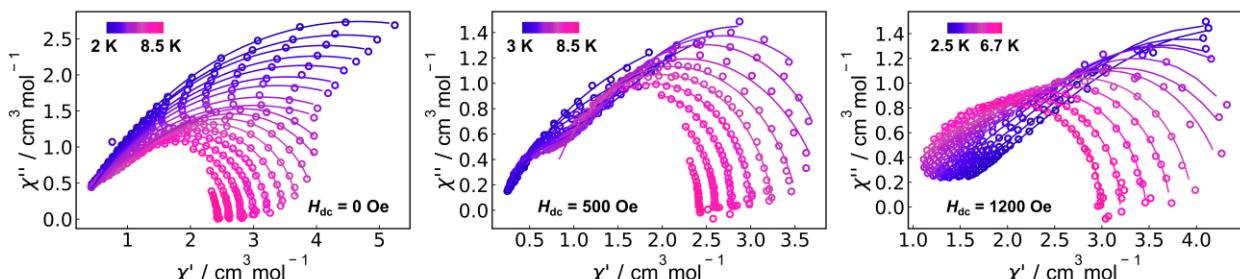
**Tabla 8-AIV.** Estados “broken symmetry” (BS) y “high spin” (HS) obtenidos mediante DFT para los compuestos **1-Cr<sub>4</sub>Gd<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**, **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** y **3-Cr<sub>4</sub>Y<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**.

1-Cr <sub>4</sub> Gd <sub>2</sub> mdea <sub>2</sub>							
	Densidad de espín						energía / hartrees
	Gd1	Gd1'	Cr1	Cr2	Cr1'	Cr2'	
HS	7.010172	7.010134	3.102069	3.071733	3.102143	3.071704	-31839.86957871
BS1	7.009567	7.015259	<b>-3.094585</b>	3.070564	3.102145	3.071676	-31839.87026367
BS2	7.046474	6.996429	3.097059	<b>-3.067373</b>	3.101955	3.071656	-31839.87009173
BS3	<b>-7.035452</b>	7.008337	3.101653	3.070807	3.100268	3.069522	-31839.86971250
BS4	7.045863	7.001544	<b>-3.099616</b>	<b>-3.068546</b>	3.101949	3.071632	-31839.86970884
BS5	6.995817	7.051659	<b>-3.094761</b>	3.070538	3.097126	<b>-3.067464</b>	-31839.87077639
BS6	7.014700	7.014650	<b>-3.094589</b>	3.070523	<b>-3.094651</b>	3.070578	-31839.87094859
2-Cr <sub>4</sub> Dy <sub>2</sub> mdea <sub>2</sub>							
	Densidad de espín						energía / hartrees
	Dy1	Dy1'	Cr1	Cr2	Cr1'	Cr2'	
HS	4.995267	4.995264	3.101125	3.070807	3.101200	3.070792	-33683.68221655
BS1	4.993874	5.001035	<b>-3.095157</b>	3.070045	3.101194	3.070830	-33683.68280028
BS2	5.029700	4.984458	3.095574	<b>-3.069587</b>	3.101039	3.070601	-33683.68274640
BS3	<b>-5.023905</b>	4.995891	3.101021	3.070963	3.101064	3.070340	-33683.68226108
BS4	5.028300	4.990211	<b>-3.100733</b>	<b>-3.070350</b>	3.101024	3.070643	-33683.68225950
BS5	4.983087	5.035492	<b>-3.095306</b>	3.069876	3.095634	<b>-3.069581</b>	-33683.68332990
BS6	4.999629	4.999666	<b>-3.095174</b>	3.070071	<b>-3.095219</b>	3.070126	-33683.68338377

3-Cr <sub>4</sub> Y <sub>2</sub> mdea <sub>2</sub>							
	Densidad de espín						energía / hartrees
	Y1	Y1'	Cr1	Cr2	Cr1'	Cr2'	
HS	-0.000514	-0.000582	3.103588	3.065222	3.103585	3.065189	-8825.40253029
BS1	0.000179	-0.002656	<b>-3.101466</b>	3.065866	3.103571	3.065320	-8825.40302153



**Figura 1-AIV.** Distancias intra-moleculares más cortas Cr(III)-Dy(III) para el compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>**, donde se observa que Ln1 se encuentra más cerca del dímero Cr1Cr2, mientras que Ln1' se encuentra más cerca del dímero Cr1'Cr2'.



**Figura 2-AIV.** Gráficos de Cole-Cole del compuesto **2-Cr<sub>4</sub>Dy<sub>2</sub>mdea<sub>2</sub>** para los distintos campos magnéticos estáticos aplicados. Los círculos vacíos corresponden a datos experimentales y las líneas corresponden al ajuste de los datos según el modelo de Debye (ver texto).