



Transporte Cuántico y Magnetismo en Sistemas Inorgánicos: Un Estudio Computacional

Daniel Alejandro Aravena Ponce

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) i a través del Dipòsit Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) y a través del Repositorio Digital de la UB (diposit.ub.edu) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Universitat de Barcelona
Facultat de Química
Departament de Química Inorgànica
Programa de Doctorado de Química Inorgànica Molecular

Transporte Cuántico y Magnetismo en Sistemas Inorgánicos: Un Estudio Computacional

Memoria presentada por Daniel Alejandro
Aravena Ponce para optar al título de Doctor
por la Universitat de Barcelona.

Barcelona, 7 de noviembre de 2013

Tesis dirigida y tutorizada por Dr. Eliseo Ruiz Sabín, Catedrático del Departament de
Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona.

ELISEO RUIZ SABÍN, Catedrático del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona.

CERTIFICA: que el trabajo titulado “Transporte Cuántico y Magnetismo en Sistemas Inorgánicos: Un Estudio Computacional” que presenta Daniel Alejandro Aravena Ponce para aspirar al grado de Doctor ha sido realizado bajo su dirección en el Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona.

Barcelona, 7 de noviembre de 2013

Dr. Eliseo Ruiz Sabín

La realización de esta tesis ha sido posible gracias a la concesión de una beca Chile para estudios de Doctorado en el Extranjero por parte de CONICYT-Chile.

Índice

1 Introducción

1.1 Magnetismo molecular	3
1.1.1 <i>Transiciones de espín</i>	5
1.1.2 <i>Interacciones en sistemas magnéticos.....</i>	9
1.1.2.1 <i>Interacción dipolar magnética</i>	10
1.1.2.2 <i>Interacción de intercambio</i>	11
1.1.3 <i>Anisotropía magnética</i>	13
1.1.3.1 <i>Anisotropía magnética en lantánidos.....</i>	17
1.1.4 <i>Imanes unimoleculares.....</i>	18
1.2 Electrónica molecular	25
1.2.1 <i>Espintrónica molecular</i>	32
1.1.2.1 <i>Control del estado de espín en espintrónica molecular</i>	35
1.3 Cálculo computacional de propiedades magnéticas	39
1.3.1 <i>Constantes de acoplamiento</i>	39
1.3.2 <i>Parámetros de anisotropía.....</i>	43
1.3.3 <i>Transiciones de espín.....</i>	44
1.4 Simulación computacional de propiedades magnéticas	46
1.4.1 <i>Métodos de Monte Carlo.....</i>	47
1.4.2 <i>Modelo de Lines</i>	48
1.5 Cálculo computacional de transporte electrónico.....	48
1.6 Referencias.....	56

2 Justificación y objetivos

2.1 Transporte Electrónico en complejos de metales de transición.....	71
2.1.1 Artículo 1:	
<i>Coherent transport through spin-crossover single molecules.....</i>	<i>71</i>
2.2 Transiciones de espín en compuestos de tipo clatrato de Hofmann	72
2.2.1 Artículo 2:	
<i>Enhanced bistability by guest inclusion in Fe(II) spin</i>	
<i>crossover porous coordination polymers</i>	<i>72</i>
2.2.2 Artículo 3:	
<i>Reversible chemisorption and sensing of sulfur dioxide</i>	
<i>in a spin crossover porous coordination polymer</i>	<i>73</i>
2.2.3 Artículo 4:	
<i>Guest Modulation of Spin Crossover Transition</i>	
<i>Temperature in a Porous Fe^{II} Metal-Organic Framework:</i>	
<i>Experimental and Periodic DFT Studies.....</i>	<i>73</i>
2.3 Anisotropía en complejos de lantánidos.....	74
2.3.1 Artículo 5:	
<i>Shedding light on the single-molecule magnet behavior</i>	
<i>of mononuclear Dy^{III} complexes</i>	<i>74</i>
2.3.2 Artículo 6:	
<i>Two 3d-4f nanomagnets formed via a two-step in situ</i>	
<i>reaction of picolinaldehyde</i>	<i>75</i>
2.3.3 Artículo 7:	
<i>Unprecedented ferromagnetic dipolar interaction in a</i>	
<i>dinuclear holmium(III) complex: a combined experimental</i>	
<i>and theoretical study</i>	<i>76</i>

2.3.4 Artículo 8:	
	<i>Cu^{II}-Gd^{III} Cryogenic Magnetic Refrigerants and Cu₈Dy₉ Single-Molecule Magnet Generated via In-Situ Reactions of Picolinaldehyde and Acetylpyridine: Experimental and Theoretical Study</i> 76
2.4 Intercambio magnético en complejos polinucleares	77
2.4.1 Artículo 9:	
	<i>Theoretical study of exchange coupling in 3d-Gd complexes: large magnetocaloric effect systems</i> 77
2.4.2 Artículo 10:	
	<i>Hexanuclear copper(II) cages built on a central {μ₃-O···H···μ₃-O} moiety, 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanolato and capping R-phosphonates: crystal structures, magnetic behavior, and DFT studies</i> 78
2.4.3 Artículo 11:	
	<i>Spins on a curved surface: an Fe^{III}₁₄ferracalixarene</i> 78

3 Copia de los trabajos

3.1 Transporte Electrónico en complejos de metales de transición	85
3.1.1 Artículo 1:	
	<i>Coherent transport through spin-crossover single molecules</i> 85
3.2 Transiciones de espín en compuestos de tipo clatrato de Hofmann	91
3.2.1 Artículo 2:	
	<i>Enhanced bistability by guest inclusion in Fe(II) spin crossover porous coordination polymers</i> 91
3.2.2 Artículo 3:	
	<i>Reversible chemisorption and sensing of sulfur dioxide in a spin crossover porous coordination polymer</i> 97

3.2.3 Artículo 4:	
	<i>Guest Modulation of Spin Crossover Transition Temperature in a Porous Fe^{II} Metal-Organic Framework: Experimental and Periodic DFT Studies.....</i>
	<i>107</i>
3.3 Anisotropía en complejos de lantánidos.....	119
3.3.1 Artículo 5:	
	<i>Shedding light on the single-molecule magnet behavior of mononuclear Dy^{III} complexes.....</i>
	<i>119</i>
3.3.2 Artículo 6:	
	<i>Two 3d-4f nanomagnets formed via a two-step in situ reaction of picolinaldehyde.....</i>
	<i>131</i>
3.3.3 Artículo 7:	
	<i>Unprecedented ferromagnetic dipolar interaction in a dinuclear holmium(III) complex: a combined experimental and theoretical study.....</i>
	<i>137</i>
3.3.4 Artículo 8:	
	<i>Cu^{II}-Gd^{III} Cryogenic Magnetic Refrigerants and Cu₈Dy₉ Single-Molecule Magnet Generated via In-Situ Reactions of Picolinaldehyde and Acetylpyridine: Experimental and Theoretical Study.....</i>
	<i>143</i>
3.4 Intercambio magnético en complejos polinucleares	155
3.4.1 Artículo 9:	
	<i>Theoretical study of exchange coupling in 3d-Gd complexes: large magnetocaloric effect systems.....</i>
	<i>155</i>
3.4.2 Artículo 10:	
	<i>Hexanuclear copper(II) cages built on a central {μ₃-O···H···μ₃-O} moiety, 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanolato and capping R-phosphonates: crystal structures, magnetic behavior, and DFT studies</i>
	<i>169</i>
3.4.3 Artículo 11:	
	<i>Spins on a curved surface: an Fe^{III}₁₄ferracalixarene.....</i>
	<i>181</i>

4 Resumen y conclusiones

4.1 Transporte Electrónico en complejos de metales de transición.....	195
4.1.1 Artículo 1:	
<i>Coherent transport through spin-crossover single molecules</i>	<i>195</i>
4.2 Transiciones de espín en compuestos de tipo clatrato de Hofmann	196
4.2.1 Artículo 2:	
<i>Enhanced bistability by guest inclusion in Fe(II) spin</i>	
<i>crossover porous coordination polymers</i>	<i>196</i>
4.2.2 Artículo 3:	
<i>Reversible chemisorption and sensing of sulfur dioxide</i>	
<i>in a spin crossover porous coordination polymer</i>	<i>197</i>
4.2.3 Artículo 4:	
<i>Guest Modulation of Spin Crossover Transition</i>	
<i>Temperature in a Porous Fe^{II} Metal-Organic Framework:</i>	
<i>Experimental and Periodic DFT Studies.....</i>	<i>198</i>
4.3 Anisotropía en complejos de lantánidos.....	200
4.3.1 Artículo 5:	
<i>Shedding light on the single-molecule magnet behavior</i>	
<i>of mononuclear Dy^{III} complexes</i>	<i>200</i>
4.3.2 Artículo 6:	
<i>Two 3d-4f nanomagnets formed via a two-step in situ</i>	
<i>reaction of picolinaldehyde</i>	<i>202</i>
4.3.3 Artículo 7:	
<i>Unprecedented ferromagnetic dipolar interaction in a</i>	
<i>dinuclear holmium(III) complex: a combined experimental</i>	
<i>and theoretical study</i>	<i>203</i>

4.3.4 Artículo 8:	
	<i>Cu^{II}-Gd^{III} Cryogenic Magnetic Refrigerants and Cu₈Dy₉ Single-Molecule Magnet Generated via In-Situ Reactions of Picolinaldehyde and Acetylpyridine: Experimental and Theoretical Study</i>204
4.4 Intercambio magnético en complejos polinucleares205
4.4.1 Artículo 9:	
	<i>Theoretical study of exchange coupling in 3d-Gd complexes: large magnetocaloric effect systems</i>205
4.4.2 Artículo 10:	
	<i>Hexanuclear copper(II) cages built on a central {μ₃-O···H···μ₃-O} moiety, 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanolato and capping R-phosphonates: crystal structures, magnetic behavior, and DFT studies</i>207
4.4.3 Artículo 11:	
	<i>Spins on a curved surface: an Fe^{III}₁₄ferracalixarene</i>208
4.5 Conclusiones finales209

1 Introducción

1.1 Magnetismo molecular	3
<i>1.1.1 Transiciones de espín.....</i>	<i>5</i>
<i>1.1.2 Interacciones en sistemas magnéticos</i>	<i>9</i>
<i>1.1.2.1 Interacción dipolar magnética.....</i>	<i>10</i>
<i>1.1.2.2 Interacción de intercambio</i>	<i>11</i>
<i>1.1.3 Anisotropía magnética</i>	<i>13</i>
<i>1.1.3.1 Anisotropía magnética en lantánidos.....</i>	<i>17</i>
<i>1.1.4 Imanes unimoleculares</i>	<i>18</i>
1.2 Electrónica molecular.....	25
<i>1.2.1 Espintrónica molecular.....</i>	<i>32</i>
<i>1.2.1.1 Control del estado de espín en espintrónica molecular.....</i>	<i>35</i>
1.3 Cálculo computacional de propiedades magnéticas	39
<i>1.3.1 Constantes de acoplamiento</i>	<i>39</i>
<i>1.3.2 Parámetros de anisotropía.....</i>	<i>43</i>
<i>1.3.3 Transiciones de espín.....</i>	<i>44</i>
1.4 Simulación computacional de propiedades magnéticas	46
<i>1.4.1 Métodos de Monte Carlo.....</i>	<i>47</i>
<i>1.4.2 Modelo de Lines</i>	<i>48</i>
1.5 Cálculo computacional de transporte electrónico	48
1.6 Referencias	56

1 Introducción

Desde las primeras brújulas hasta los dispositivos de almacenamiento de datos de última generación, los dispositivos basados en propiedades magnéticas han sido empleados para los más diversos fines. En la actualidad, las aplicaciones del magnetismo se pueden encontrar en una variedad de objetos de uso diario como tarjetas de crédito, altavoces o componentes de ordenadores. Una de las características de los dispositivos magnéticos es que pueden diseñarse para interactuar con otro tipo de estímulos, como por ejemplo, corrientes eléctricas, presión, temperatura o fuerzas mecánicas, ya sea en su detección o modificación. La posibilidad de concebir dispositivos que incorporen este tipo de funcionalidades concita mucha atención de parte de la comunidad científica en diferentes disciplinas como la química, física, ciencia de materiales y biología, tanto por sus aplicaciones tecnológicas como por su interés fundamental.

En este contexto, la simulación computacional de propiedades magnéticas desempeña un papel fundamental en la predicción de nuevos fenómenos y en la comprensión del comportamiento experimental de nuevos materiales. El continuo avance en modelos teóricos y en capacidad computacional (curiosamente potenciada por nuevas aplicaciones de los materiales magnéticos) ha permitido la consolidación de aproximaciones precisas para el estudio de propiedades magnéticas en un conjunto de materiales de características físicas muy diferentes, que van desde la descripción a nivel molecular hasta la escala macroscópica.

1.1 Magnetismo molecular

El origen de los fenómenos magnéticos reside en el momento magnético intrínseco (espín) de las partículas elementales que forman la materia. De este modo, la comprensión del comportamiento magnético de un material debe considerar su estructura electrónica de algún modo. La interacción entre un espín (que puede corresponder al de un electrón, núcleo atómico o molécula) y un campo magnético es representada por el término de Zeeman:

$$\hat{H} = -gB \cdot \hat{S} \quad (1)$$

donde B es un vector que indica la dirección del campo magnético, \hat{S} es la dirección del espín y g es un factor adimensional de proporcionalidad que relaciona el momento magnético observado con el número cuántico de momento angular correspondiente (para el electrón libre $g_e \approx 2,0023$). Se puede observar que los vectores de campo y espín tenderán a alinearse de modo paralelo para disminuir la energía, mientras que la disposición antiparalela desestabilizará el sistema.

A pesar de que moléculas relativamente pequeñas pueden estar compuestas por algunos cientos de electrones, el comportamiento magnético de los compuestos moleculares puede ser normalmente descrito en términos de un número reducido de “electrones magnéticos”, ya que la mayoría de los electrones tienden a orientar su espín en dirección opuesta a otros electrones a su alrededor, formándose “pares” de electrones que ocupan una misma región espacial, dando lugar a un momento magnético nulo. Los materiales en que todos sus electrones se encuentran apareados se denominan diamagnéticos y presentan una pequeña respuesta repulsiva ante un campo magnético (Figura 1).

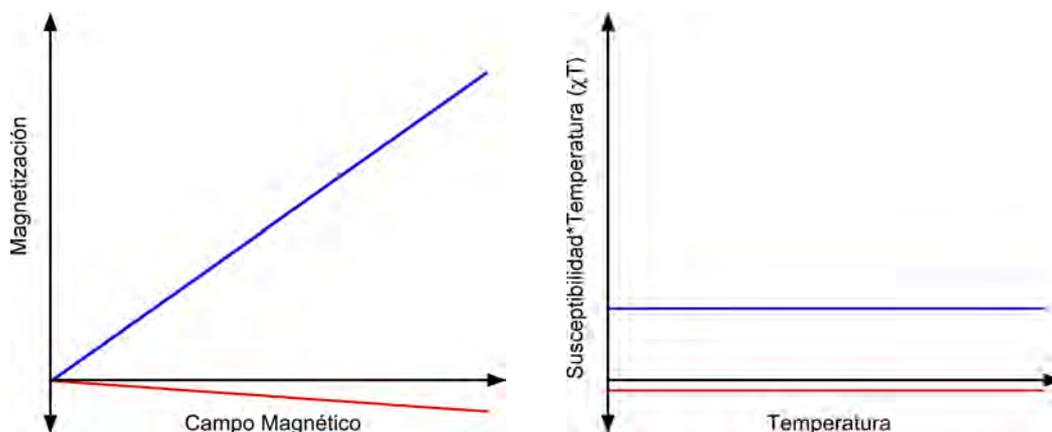


Figura 1: Curvas de magnetización respecto al campo (izquierda) y susceptibilidad magnética contra temperatura (derecha) características para compuestos diamagnéticos (rojo) y paramagnéticos (azul).

Dependiendo de la forma del potencial ejercido por los núcleos atómicos en un material y al número total de electrones del sistema, algunos compuestos pueden presentar electrones desapareados que responderán a la presencia de un campo magnético alineando sus espines de modo paralelo al campo, de acuerdo a la estabilización descrita

por el término de Zeeman. Estos sistemas se denominan materiales paramagnéticos y presentan una respuesta atractiva respecto al campo (Figura 1). En moléculas con más de un electrón desapareado o más de un centro magnético, el delicado balance entre el potencial nuclear, la repulsión interelectrónica y el apareamiento de espín da lugar a una serie de fenómenos que son el principal objeto de estudio del *Magnetismo Molecular*. Algunos de los cuales son detallados a continuación.

1.1.1 Transiciones de espín

Los compuestos que presentan transición de espín se caracterizan por un cambio del espín del estado fundamental por la acción de un estímulo externo, generalmente la temperatura. El cambio de estado de espín se puede observar a través de la curva de χT vs. T , que presenta dos o más regiones de χT constante unidas por saltos en la susceptibilidad, las mesetas de mayor temperatura presentan mayores valores de χT , indicando un mayor número de electrones desapareados (Figura 2).

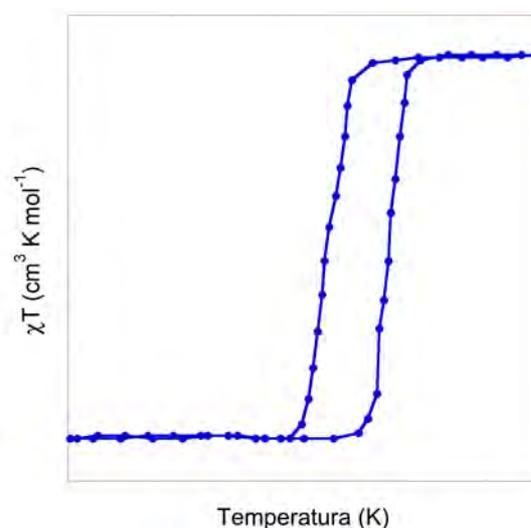


Figura 2: Relación χT vs. T característica de un compuesto que presenta transición de espín.

Para obtener este tipo de comportamiento es necesario que estados con diferente número de electrones desapareados (estados de espín) se encuentren próximos en energía. Si la variación de la energía total con respecto a la temperatura es diferente para los distintos estados de espín, pueden existir temperaturas en las que el número de electrones desapareados del estado fundamental cambie, observándose una variación en la susceptibilidad magnética. Esta transición suele ser gradual para moléculas en solución,

sin embargo es más abrupta para sólidos moleculares, debido a la interacción cooperativa de la molécula que transita con las moléculas vecinas provocada por la distorsión geométrica asociada al cambio de estado de espín. En algunos casos, la interacción entre moléculas vecinas puede dar lugar a efectos cooperativos y a la aparición de histéresis en la curva χT vs. T , este fenómeno es más fácil de observar en sistemas extendidos que en sólidos moleculares debido a que hay un mayor “contacto” entre los centros magnéticos. El intervalo de temperatura en que se observa la histéresis puede comprender algunas decenas de K y permite alcanzar cualquiera de los dos estados de espín de manera estable, dependiendo de la historia térmica del material (biestabilidad).

Desde el punto de vista electrónico, la transición de espín se puede comprender como una manifestación de la competición de dos efectos contrapuestos: la repulsión interelectrónica y el desdoblamiento orbital. Si el desdoblamiento orbital es el efecto predominante, los electrones no poblarán orbitales altos en energía y tenderán a aparearse y disminuir el momento magnético total del compuesto, favoreciendo un estado de espín bajo, aunque esto implique cierto coste energético debido al aumento de la repulsión interelectrónica. Por el contrario, si el desdoblamiento orbital es menor, los electrones poblarán los orbitales de mayor energía para disminuir la repulsión. En este caso, el estado de espín alto se verá favorecido.

La familia de compuestos más estudiada por este tipo de propiedades es la de los complejos de Fe^{II} con ligandos nitrogenados en entornos octaédricos,¹⁻⁵ en este tipo de compuestos, los cinco orbitales d del hierro se dividen en el clásico esquema de dos grupos de niveles, con tres orbitales no enlazantes t_{2g} y dos orbitales antienlazantes e_g , separados por un desdoblamiento Δ_o . De este modo, los seis electrones d del ión Fe^{II} pueden ordenarse de dos formas distintas: apareados en los tres orbitales t_{2g} (espín bajo) o cinco electrones ocupando cada uno de los orbitales d y el sexto en un nivel t_{2g} (espín alto). La población de los orbitales antienlazantes e_g del Fe^{II} en la transición de espín bajo a alto provoca una elongación de los enlaces Fe-L de 0,1 a 0,2 Å. Además de los compuestos de Fe^{II} , también se han caracterizado complejos con transición de espín basados en Fe^{III} y otros metales, como por ejemplo Co^{II} , Co^{III} , Mn^{II} , Mn^{III} y Cr^{II} .⁶⁻¹¹

El origen de la investigación en transiciones de espín se asocia a un artículo sobre anomalías en la susceptibilidad magnética en compuestos de Fe^{III} , publicado en 1931 por

los efectos cooperativos que dan lugar a la histéresis en partículas que contienen un número limitado de centros magnéticos. En 2007, Coronado *et al.*²⁹ presentaron la síntesis de nanopartículas del compuesto $[\text{Fe}(\text{Htrz})_2(\text{trz})](\text{BF}_4)$ (trz=triazol) con transición de espín a temperatura ambiente e histéresis de 40 K. Posteriormente, Forestier *et al.*²⁴ y Volatron *et al.*²⁵ publicaron la síntesis de nanopartículas de compuestos de Fe^{II} con ligandos triazol y piridina que presentaban histéresis de 8 y 6 K respectivamente. En 2011, Prins *et al.*²³ emplearon nanopartículas de Fe^{II} -triazol con histéresis de 40 K y temperatura de transición cercana a 350 K en experimentos de transmisión electrónica, como se explicará posteriormente.

Las estructuras porosas tridimensionales tipo clatrato de Hofmann también concitan interés de parte de la comunidad científica en la actualidad. Un ejemplo muy estudiado de estos sólidos extendidos es la red metalo-orgánica $[\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]]$,³⁰ esta estructura está constituida por centros de Pt^{II} unidos a cuatro ligandos CN^- que a su vez están enlazados a iones Fe^{II} que completan su coordinación a través de dos grupos pirazina en las posiciones axiales de un octaedro. La ausencia de ligandos en las posiciones axiales del Pt permite la absorción de moléculas pequeñas (ya sean solventes o gases), modificando las propiedades de transición de espín de la red en cuanto a histéresis y temperatura de transición (Figura 4).^{31,32}

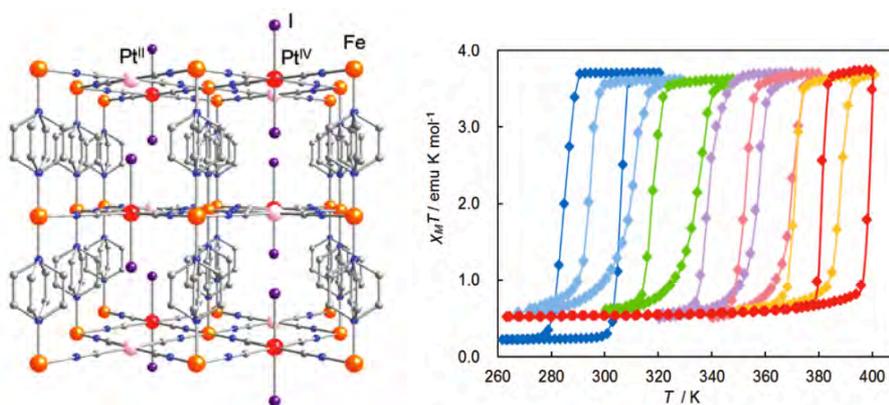


Figura 4: Izquierda: estructura de la red $[\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]]$ en presencia de iones I^- (Pt^{II} , blanco; Pt^{IV} , rojo; Fe^{II} , naranja; I^- , violeta; N , azul; C , gris). Derecha: curva χT vs. T en función de la proporción $\text{I}^-/[\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]]$ desde cero (azul) hasta uno (en rojo).³³ Reimpreso con permiso desde *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 8600. Derechos de Autor 2011 American Chemical Society.

1.1.2 Interacciones en sistemas magnéticos

En compuestos polimetálicos o radicalarios, es común encontrar electrones desapareados asociados a diferentes centros magnéticos. Las propiedades de este tipo de moléculas dependerán de la respuesta magnética de cada uno de los centros, además de su interacción. El tipo de interacción más común es el antiferromagnetismo, los centros magnéticos contiguos tienden a alinear sus espines de modo antiparalelo para reducir la energía total del sistema. De este modo, la susceptibilidad de este tipo de compuestos es menor que la suma de las susceptibilidades de los centros aislados. Por otra parte, las interacciones ferromagnéticas están caracterizadas por un alineamiento paralelo de los espines y una mayor respuesta magnética (Figura 5).

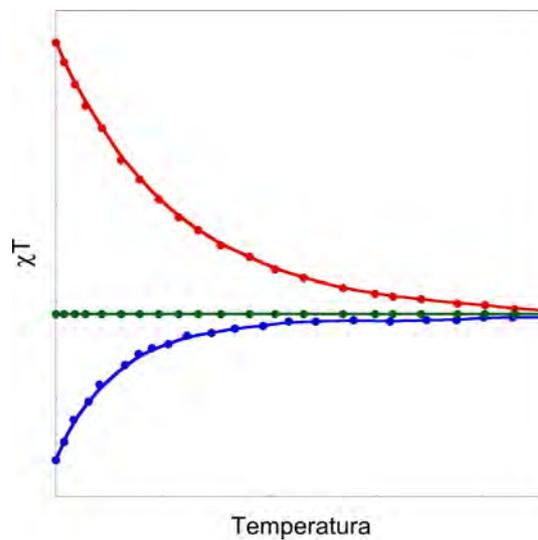


Figura 5: Curvas de χT vs. T para sistemas antiferromagnéticos (azul), ferromagnéticos (rojo) y no acoplados (verde).

Las interacciones entre centros magnéticos son usualmente descritas a través del Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck o HDVV.

$$\hat{H} = -J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad (2)$$

donde \hat{S}_1 y \hat{S}_2 son los operadores de espín asociados a los centros magnéticos 1 y 2 y J es una constante de acoplamiento que representa la magnitud del desdoblamiento energético provocado por la interacción entre centros. Si $J < 0$, el estado fundamental corresponderá al caso antiferromagnético, por otra parte $J > 0$ representa una interacción ferromagnética. El Hamiltoniano HDVV puede ser extendido a un número arbitrario de centros.

$$\hat{H} = -\sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (3)$$

donde \hat{S}_i y \hat{S}_j representan los operadores de espín de los centros i y j . Existen también otras dos convenciones respecto al signo y magnitud de J , la primera no considera el signo negativo del Hamiltoniano, invirtiendo el tipo de interacción representado por el signo de J , la segunda convención contempla un prefactor -2 en el Hamiltoniano, de este modo, las magnitudes de J son reducidas a la mitad.

Las interacciones entre centros con electrones desapareados pueden tener su origen en la repulsión y deslocalización de los electrones (intercambio) o en la interacción dipolar magnética. La interacción de intercambio se puede describir como el “contacto” entre los orbitales de los electrones desapareados que pertenecen a diferentes centros magnéticos y suele ser importante en interacciones intramoleculares, especialmente cuando la densidad de espín presenta cierto grado de mezcla metal-ligando (o en radicales orgánicos, donde la densidad de espín suele estar localizada en una región que comprende varios átomos). El carácter orbital de la interacción de intercambio determina que el acoplamiento intermolecular sea débil en comparación con el intramolecular e inexistente a largas distancias.^{34,35}

1.1.2.1 Interacción dipolar magnética

El término dipolar magnético está asociado con la interacción entre dipolos magnéticos localizados en diferentes centros. A diferencia de la interacción de intercambio, el término dipolar no requiere de interacción orbital, por lo que decae más lentamente con la distancia y puede dar lugar a dominios magnéticos ordenados de gran extensión, especialmente en estructuras extendidas como sólidos cristalinos o superficies. Desde el punto de vista cuantitativo, el término dipolar entre dos momentos μ_i y μ_j es descrito por la siguiente ecuación.³⁶

$$E_{dip} = -\left\{ \frac{\mu_0}{4\pi} \right\} \frac{1}{r_{ij}^3} [3(\vec{\mu}_i \cdot \vec{u}_{ij})\vec{u}_{ij} - \vec{\mu}_i] \cdot \vec{\mu}_j = -\vec{B}_{d,ij} \cdot \vec{\mu}_j \quad (4)$$

μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío, \vec{u}_{ij} es un vector unitario que une los centros donde se sitúan los momentos magnéticos y r_{ij} es la distancia entre los centros. El signo y magnitud de la interacción depende entonces de la distancia entre centros y además del ángulo relativo de los dos momentos magnéticos y del vector que une sus ubicaciones. Si la dirección del momento dipolar entre centros es colineal, la ecuación anterior se simplifica dando lugar a:

$$E_{dip} = - \left\{ \frac{\mu_0}{4\pi} \right\} \frac{\mu_i \mu_j}{r_{ij}^3} [3 \cos^2(\theta) - 1] \quad (5)$$

El signo del acoplamiento depende en este caso del ángulo entre los momentos magnéticos y el vector que une sus posiciones (θ). Existe un ángulo crítico $\theta = 54,75^\circ$ que determina la estabilización de la conformación ferromagnética $\theta < 54,75^\circ$ o antiferromagnética $\theta > 54,75^\circ$ (Figura 6).

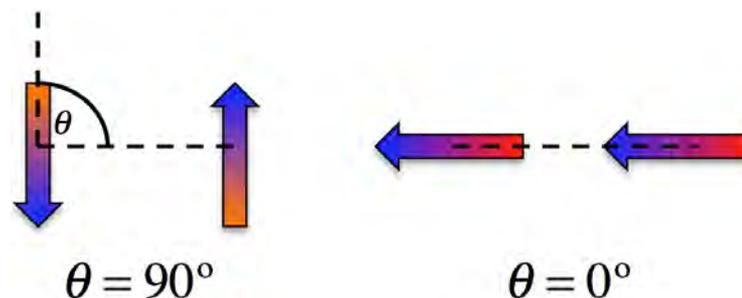


Figura 6: Conformaciones estables respecto a la interacción dipolo-dipolo para ángulos θ de 0 y 90° . La región azul (roja) representa la parte positiva (negativa) del momento magnético.

1.1.2.2 Interacción de intercambio

Desde un punto de vista cualitativo, la interacción de intercambio puede ser descrita por dos efectos que juegan papeles antagonistas: la disminución de la repulsión electrónica y la estabilización por deslocalización orbital. En el caso ferromagnético, los electrones desapareados de los centros tenderán a alinear sus espines para disminuir su repulsión Coulómbica debido al principio de exclusión de Pauli, que determina la estricta ortogonalidad de las funciones electrónicas correspondientes a electrones del mismo signo de espín. Por otra parte, el apareamiento antiferromagnético permite el solapamiento de las funciones de onda de los electrones magnéticos, aumentando la

repulsión Coulómbica pero permitiendo una mayor deslocalización orbital. De este modo, el signo de la interacción de intercambio depende de la magnitud relativa de ambas contribuciones. Si el efecto de la deslocalización orbital es más importante que la disminución de la repulsión electrónica, el estado antiferromagnético será más estable, en el caso contrario, el ferromagnético será favorecido.

Estos conceptos pueden ser comprendidos de una manera más concreta a través de la aproximación de electrones activos.³⁵ En este modelo, el intercambio es descrito como la interacción entre electrones desapareados asociados a diferentes centros (A y B) a través de un puente X, el resto de los electrones son considerados como pasivos. Para el caso más simple posible de dos centros equivalentes con un electrón desapareado cada uno, la interacción entre electrones puede ser descrita por el siguiente Hamiltoniano electrostático efectivo:

$$\hat{H} = \hat{h}(1) + \hat{h}(2) + 1/r_{12} \quad (6)$$

$\hat{h}(i)$ es el Hamiltoniano monoeléctrico del electrón i , que tiene en cuenta su energía cinética e interacción con los núcleos atómicos y electrones pasivos y $1/r_{12}$ es la repulsión electrostática entre los dos electrones activos. Si se adopta la definición de orbitales naturales, los electrones son descritos por las funciones a y b , estrictamente localizadas en el fragmento AX y XB, respectivamente. La contribución de ambos orbitales en el puente X da lugar a cierto grado de solapamiento entre a y b , que será crucial en el signo del acoplamiento. Para resolver el Hamiltoniano anterior son necesarias las siguientes integrales mono y bielectrónicas:

$$\begin{aligned} \alpha &= \langle a(1) | h(1) | a(1) \rangle \\ \beta &= \langle a(1) | h(1) | b(1) \rangle \\ j^0 &= \langle a(1)a(2) | r^{-1/2} | a(1)a(2) \rangle \\ j &= \langle a(1)b(2) | r^{-1/2} | a(1)b(2) \rangle \\ k &= \langle a(1)b(2) | r^{-1/2} | a(2)b(1) \rangle \\ l &= \langle a(1)b(2) | r^{-1/2} | b(1)b(2) \rangle \\ S &= \langle a(1) | b(1) \rangle \end{aligned} \quad (7)$$

α es la integral de Coulomb, β es la integral de resonancia entre centros, S es el solapamiento entre los orbitales magnéticos y finalmente j^0 , j , k y l son integrales bielectrónicas de interacción Coulómbica y de intercambio. Al resolver el Hamiltoniano para los estados correspondientes a la configuración ab , se obtiene un estado singulete y uno triplete, que presentan una separación de energía representada por la constante de acoplamiento J .

$$J = J_F + J_{AF} = 2k - 4\beta S - 2S^2(2\alpha + j) \quad (8)$$

La constante de acoplamiento magnético es entonces la suma de un término ferromagnético ($2k$) que depende de la interacción electrostática entre los centros y un término antiferromagnético que depende de la integral de transferencia β y del solapamiento entre los orbitales magnéticos, el tercer término normalmente no es considerado al ser cuadrático respecto al solapamiento.^{35,37}

La expresión anterior sirve de base para el desarrollo de correlaciones magnetoestructurales,^{38,39} en que se relaciona la magnitud y signo del acoplamiento magnético con pequeñas deformaciones geométricas en familias de compuestos relacionados estructuralmente. Las correlaciones magnetoestructurales se sustentan en la marcada dependencia del solapamiento orbital (S) respecto a pequeñas modificaciones estructurales. Dado que la magnitud de S determina la magnitud de la contribución antiferromagnética al intercambio, es posible encontrar correlaciones entre el valor de la constante de acoplamiento y la geometría molecular.

1.1.3 Anisotropía magnética

Los compuestos que presentan anisotropía magnética se caracterizan por una respuesta magnética que depende de la dirección del campo aplicado, debido a que el momento magnético presenta una dirección preferente. La existencia de acoplamiento espín-órbita es crucial en este tipo de sistemas, ya que las interacciones electrostáticas y de intercambio no pueden generar anisotropía por sí solas. El acoplamiento espín-órbita describe la interacción del espín de un electrón con el momento angular generado por su movimiento y por el movimiento de otros electrones con los que interacciona. Este tipo de fenómeno es más fácil de observar en moléculas que contienen átomos pesados, ya

que los elementos de mayor número atómico dan lugar a orbitales con mayor energía cinética asociada, debido a su alta carga nuclear. El término de anisotropía magnética de primer orden se incorpora usualmente en Hamiltonianos fenomenológicos mediante la expresión.

$$\hat{H} = \lambda \hat{L} \cdot \hat{S} \quad (9)$$

donde \hat{L} y \hat{S} son los operadores de momento angular orbital y de espín respectivamente y λ es el parámetro de acoplamiento espín-órbita. El signo de λ depende del número de electrones presentes en los orbitales d (o f en el caso de lantánidos) siendo positivo cuando el número de electrones es menor a cinco (o siete para lantánidos), cero en el caso de capas semi-llenas y negativo para un número mayor de electrones. El signo de λ determina que se establezcan los estados con \vec{L} y \vec{S} alineados de modo paralelo ($\lambda > 0$) o antiparalelo ($\lambda < 0$), dependiendo del número de electrones en la capa d de valencia (o f).

En el campo del Magnetismo Molecular, se distinguen dos situaciones en que los efectos anisotrópicos generan desviaciones en el comportamiento magnético esperado a partir de un modelo isotrópico, dependiendo del momento angular del estado fundamental, que puede ser igual o distinto de cero. Si el multiplete fundamental está caracterizado por un momento angular orbital diferente de cero, los microestados con diferente valor de m_s que lo componen se desdoblarán en energía dependiendo de la orientación relativa de su momento de espín respecto del momento angular, rompiéndose la degeneración del multiplete. En este caso, los estados no pueden ser caracterizados por su momento angular de espín S , sino por el momento angular J , que es la suma vectorial de las contribuciones angulares y de espín.

Un ejemplo clásico de este comportamiento lo constituyen los complejos mononucleares de Co^{II} de espín alto (d^6) en entornos de coordinación octaédricos distorsionados axialmente.³⁵ En este tipo de conformaciones, el estado fundamental correspondiente a un entorno octaédrico perfecto (${}^4\text{T}_{1g}$) se desdobla en un estado ${}^4\text{A}_{2g}$ y otro ${}^4\text{E}_g$. El estado ${}^4\text{A}_{2g}$ suele ser el fundamental, con una separación de energía respecto al primer estado excitado denominada Δ . En presencia de acoplamiento espín-órbita,

ambos estados se desdoblarán nuevamente dando lugar a dos y cuatro dobletes de Kramers para los estados ${}^4A_{2g}$ y 4E_g , respectivamente (Figura 7).

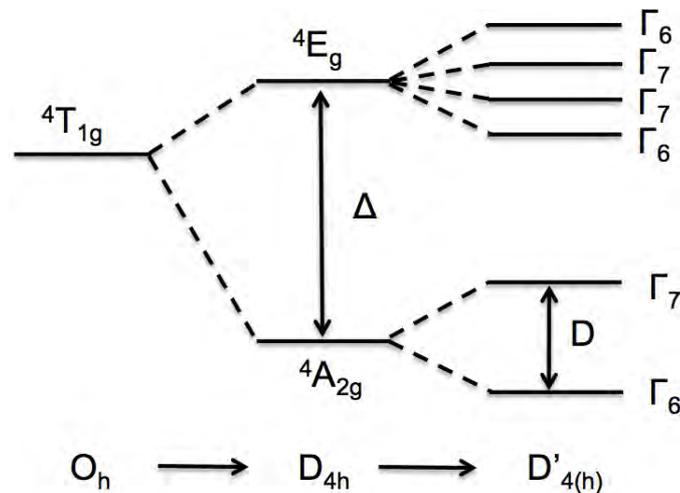


Figura 7: Espectro energético de un ión Co^{II} de espín alto en un entorno octaédrico (izquierda), octaédrico distorsionado axialmente (centro) e incluyendo acoplamiento espín-órbita (derecha).³⁵

Si consideramos que la separación energía Δ es lo suficientemente grande, podemos aproximar el comportamiento magnético del sistema considerando únicamente los dobletes de Kramers originados del desdoblamiento del estado ${}^4A_{2g}$. El conjunto de estados es representado como un cuadruplete $S=3/2$. El Hamiltoniano correspondiente se puede describir como.

$$\hat{H} = D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{5}{4} \right) \quad (10)$$

donde D es el parámetro de desdoblamiento a campo cero que incorpora la influencia del momento angular orbital. Para una descripción cuantitativa del comportamiento magnético se deben considerar también los niveles provenientes del estado 4E_g , su interacción con los dobletes de Kramers provenientes del estado ${}^4A_{2g}$ y la posible disminución del momento angular orbital debido a la mezcla de los niveles del metal con orbitales de los ligandos.

El efecto del acoplamiento espín-órbita en las propiedades magnéticas también se puede observar en algunos sistemas con un momento angular del estado fundamental

igual a cero, especialmente cuando la multiplicidad es mayor a dos, debido a la interacción del estado fundamental con estados excitados a través del operador espín-órbita. Mediante la teoría de perturbaciones es posible obtener una expresión para el parámetro de desdoblamiento a campo nulo en función de la interacción entre estados:

$$D_{kl} = \frac{\xi_{eff}^2}{4S^2} \left[\sum_{i,p} \frac{\langle \psi_i | \hat{l}_k^{(M)} | \psi_p \rangle \langle \psi_p | \hat{l}_l^{(M)} | \psi_i \rangle}{\epsilon_p - \epsilon_i} - \sum_{p,a} \frac{\langle \psi_p | \hat{l}_k^{(M)} | \psi_a \rangle \langle \psi_a | \hat{l}_l^{(M)} | \psi_p \rangle}{\epsilon_a - \epsilon_p} \right] \quad (11)$$

donde ξ_{eff}^2 es la constante de acoplamiento de espín-órbita del elemento, S es el espín del estado fundamental, ψ y ϵ son las funciones de onda y energías de los orbitales, donde los subíndices i , p y a corresponden a orbitales con ocupación dos, uno y cero respectivamente y \hat{l} es el operador de momento angular orbital correspondiente.

El Hamiltoniano normalmente adoptado para describir este comportamiento es el siguiente.

$$\hat{H} = \hat{S} \cdot \bar{\bar{D}} \cdot \hat{S} \quad (12)$$

$\bar{\bar{D}}$ es un tensor simétrico con traza igual a cero. Los valores principales de $\bar{\bar{D}}$ son empleados para calcular los parámetros de desdoblamiento a campo nulo axial (D) y rómbico (E).

$$D = \frac{3D_{zz}}{2} \quad E = \frac{|D_{xx} - D_{yy}|}{2} \quad (13)$$

D_{zz} es el valor principal del tensor cuyo valor difiere en mayor medida del resto, determinando el eje de la anisotropía. $D < 0$ indica que el desdoblamiento a campo nulo genera un eje fácil de imanación mientras que $D > 0$ está asociado a la presencia de un plano fácil de imanación. El valor de E indica la desviación respecto a la separación de los componentes entre un eje y un plano, este parámetro tiene un rol crucial en las propiedades de imán unimolecular en compuestos de coordinación, como se discutirá más adelante.

1.1.3.1 Anisotropía magnética en lantánidos

La configuración electrónica del estado fundamental de los elementos de la serie de los lantánidos es descrita normalmente como $4f^n 5d^0 6s^2$. En compuestos de coordinación, los lantánidos suelen ser estables en un estado de oxidación 3+, perdiendo los dos electrones 6s y un electrón 4f y adoptando una configuración electrónica $4f^{n-1} 5d^0 6s^0$. También existen complejos con lantánidos en estado de oxidación 2+, debido a la estabilización de capas vacías, llenas y semillenas (compuestos de Eu^{II} , Sm^{II} y Yb^{II}), este tipo de complejos son menos frecuentes que los con estado de oxidación 3+.

Los electrones desapareados en los lantánidos están débilmente influidos por su entorno de coordinación, ya que los orbitales 4f son muy internos y se encuentran apantallados por los orbitales llenos 5s y 5p, que participan en las interacciones con los ligandos. Por otra parte, el efecto del acoplamiento espín-órbita en este tipo de compuestos es mucho más intenso que en los compuestos de metales de transición debido a la elevada carga nuclear de los lantánidos, el mayor momento angular de los orbitales f respecto a los d y la ausencia de mezcla de los orbitales magnéticos con orbitales del ligando, que tienden a disminuir el momento angular.

El comportamiento magnético de los lantánidos es determinado principalmente por la repulsión entre los electrones 4f y el acoplamiento espín-órbita. Para iones con configuración $4f^1 - 4f^6$, el estado fundamental es el que minimiza el momento angular total, con un valor de $J = |L - S|$, mientras que para los iones con más de siete electrones f, el estado de mínima energía es el que presenta el mayor momento posible L+S debido a la dependencia del signo del parámetro de espín-órbita λ respecto al número de electrones discutida anteriormente. El caso de la configuración f^7 (Gd^{III}) es especial ya que no presenta momento angular en su estado fundamental y el primer estado excitado está muy alejado en energía ($\sim 30.000 \text{ cm}^{-1}$) como para presentar un desdoblamiento por acoplamiento espín-órbita por interacción de configuraciones.

La respuesta magnética de los complejos de lantánidos está entonces determinada principalmente por el número total de electrones f. A temperaturas elevadas, la susceptibilidad magnética puede ser aproximada considerando el comportamiento del ión libre mediante la siguiente expresión.³⁵

$$\chi = \frac{Ng_j^2\beta^2}{3kT}J(J+1) \quad g_j = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (14)$$

donde g_j es un factor tabulado para cada ión. La susceptibilidad magnética a temperaturas bajas se desvía de este comportamiento debido a interacciones entre centros magnéticos y al desdoblamiento producido por el campo de los ligandos, que da lugar a estados altamente anisotrópicos (Figura 8).

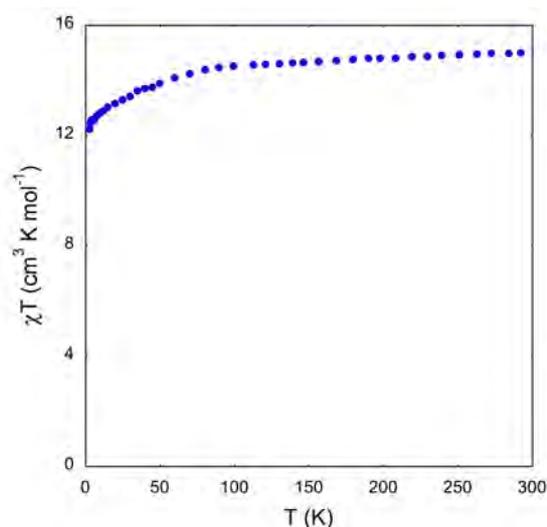


Figura 8: Curva de χT vs. T para un complejo mononuclear de Dy^{III} . Se puede observar un valor de χT prácticamente constante y cercano al correspondiente al ión libre a alta temperatura ($14,17 \text{ cm}^3 \text{ K/mol}$) y un descenso a temperaturas menores debido al desdoblamiento de los niveles f asociado al campo de los ligandos.

1.1.4 Imanes unimoleculares

Una de las aportaciones más importantes en el campo del Magnetismo Molecular es el descubrimiento de los imanes unimoleculares (single-molecule magnets o *SMMs*). Estos compuestos presentan una relajación lenta de la magnetización en ausencia de campo magnético después de haber sido magnetizados, en analogía con las propiedades de un imán. Es importante remarcar que el origen de la relajación lenta de la magnetización para imanes unimoleculares es totalmente diferente a la de los imanes convencionales, ya que estos últimos tienden a formar dominios magnéticos que persisten en ausencia de campo magnético debido a la energía asociada a la formación de barreras entre dominios, que impiden la desmagnetización del material.

Por otro lado, la relajación lenta de la magnetización en imanes unimoleculares está relacionada con la presencia de anisotropía magnética en el estado fundamental, que rompe la degeneración del multiplete y origina una barrera energética que impide la desmagnetización. El compuesto Mn_{12} es el primer imán unimolecular descrito en literatura y es seguramente el más estudiado. Este complejo está constituido por cuatro centros Mn^{IV} que forman un cubano central, rodeado por ocho iones Mn^{III} . El estado fundamental de esta molécula es $S=10$ y presenta relajación lenta de la magnetización a 2K. El desdoblamiento del estado fundamental puede ser descrito por un parámetro de desdoblamiento a campo nulo $D = -0,46 \text{ cm}^{-1}$, el signo de D indica que los estados $M_s = \pm 10$ son estabilizados respecto al resto (Figura 9a). Un campo magnético en la dirección $+z$ estabilizará los estados con M_s paralelo al campo, poblando el nivel $M_s = +10$ (Figura 9b). Al retirar el campo, los estados de $M_s = \pm 10$ volverán a ser degenerados pero el sistema no volverá a equilibrarse inmediatamente debido a la barrera energética que separa los pozos de potencial (Figura 9c).

Existen tres mecanismos que dan lugar a la relajación del momento magnético.⁴⁰

- (i) Mecanismo térmicamente activado: el sistema alcanza niveles excitados a través de la interacción con vibraciones moleculares y sobrepasa la barrera energética (representado por flechas azules en la Figura 9). Este mecanismo depende de la energía térmica disponible y se puede verificar a través de la determinación del tiempo de relajación en función de la temperatura, que sigue normalmente una relación exponencial o Ley de Arrhenius, de la cual se puede extraer una barrera efectiva de desmagnetización (comúnmente denominada U_{eff}).
- (ii) Relajación por efecto túnel a través del estado fundamental: Este mecanismo es independiente de la temperatura y es importante a temperaturas muy bajas, donde no es posible poblar estados excitados que permitan sobrepasar la barrera energética.
- (iii) Relajación por efecto túnel asistida térmicamente: Es una combinación de los dos mecanismos anteriores, el sistema puede absorber energía y poblar niveles excitados que pueden cruzar la barrera anisotrópica por efecto túnel y finalmente decaer al estado fundamental del lado contrario del pozo de potencial.

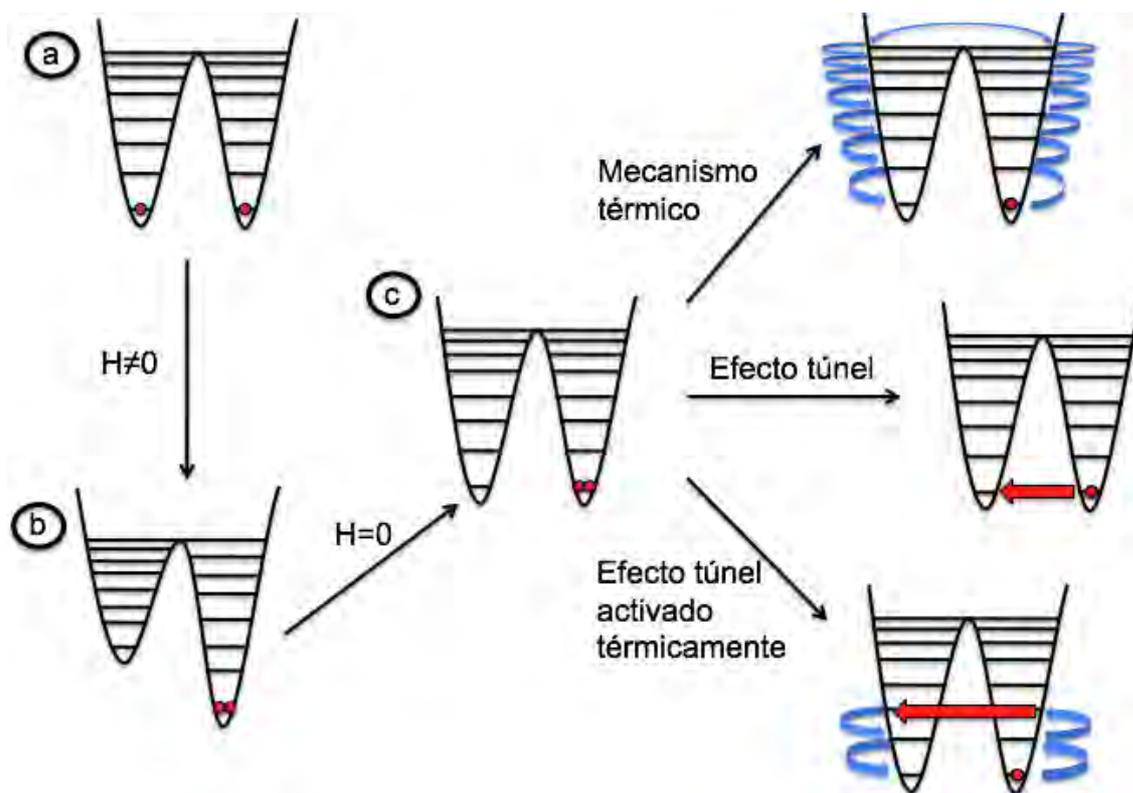


Figura 9: Magnetización de un imán unimolecular y mecanismos de relajación de la magnetización.

La técnica experimental más empleada en el estudio de los imanes unimoleculares es la determinación de la susceptibilidad magnética en presencia de un campo magnético alternante a distintas frecuencias. La magnitud del campo magnético dependerá del tiempo de acuerdo a la siguiente expresión.⁴¹

$$B = B_0 + h \cos(\omega)t \quad (15)$$

donde B_0 es el campo estático, h es la magnitud máxima del campo oscilante, ω es la frecuencia angular de la oscilación y t es el tiempo. En un imán unimolecular existirá una dependencia de la susceptibilidad con respecto a la frecuencia del campo oscilante que permite determinar el tiempo de relajación de la magnetización. Si la frecuencia del campo oscilante es mucho más lenta que el tiempo de relajación del momento magnético, podemos estimar la magnetización del sistema a un tiempo arbitrario a partir de las poblaciones de equilibrio obtenidas de la función de distribución de Boltzmann.

$$\langle M \rangle = \sum_m \frac{M_m \exp(-\beta E_m)}{Z} \quad (16)$$

donde M_m y E_m son la magnetización y energía del estado m y Z es la función de partición del sistema. La susceptibilidad magnética para este caso se denomina susceptibilidad isotérmica (χ_T). Cuando la frecuencia del campo oscilante es mucho mayor al tiempo de relajación, el sistema no alcanza el equilibrio y la magnetización no corresponderá con la obtenida a través de la distribución de Boltzmann. La susceptibilidad en este caso se denomina adiabática (χ_S). En un régimen intermedio, la susceptibilidad se puede aproximar como una interpolación de los límites adiabático e isotérmico a través de la fórmula propuesta por Casimir y Du Pré.⁴²

$$\chi(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + i\omega\tau} \quad (17)$$

donde τ es el tiempo de relajación. $\chi(\omega)$ se puede separar en sus componentes real (χ') e imaginario (χ'').

$$\chi' = \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + \omega^2\tau^2} + \chi_S \quad \chi'' = \frac{(\chi_T - \chi_S)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (18)$$

A partir de medidas de susceptibilidad a diferentes frecuencias se puede obtener un tiempo de relajación a partir de los datos experimentales. Una forma conveniente de calcular τ es a través del ajuste a la ecuación de Cole-Cole (Figura 10).⁴³

$$\chi(\omega) = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (19)$$

En esta representación se ajusta un parámetro adicional α , que está relacionado con la amplitud de la distribución de tiempos de relajación que caracterizan el proceso.

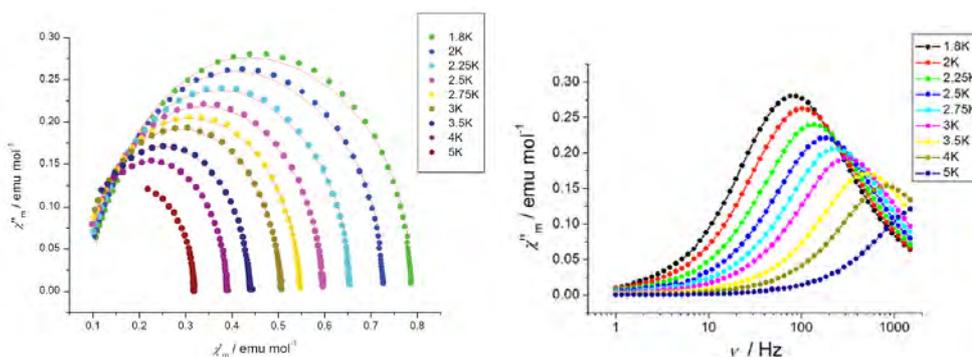


Figura 10: Ejemplo de curva Cole-Cole (izquierda) y de la dependencia de χ'' respecto a la frecuencia del campo oscilante (derecha) para un imán unimolecular mononuclear de Co^{II} .⁴⁴ Reimpreso con permiso desde *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7010. Derechos de Autor 2013 American Chemical Society.

Si la desmagnetización ocurre a través de un mecanismo activado térmicamente, el tiempo de relajación disminuirá al aumentar la temperatura debido a la mayor probabilidad de cruce de la barrera energética que previene la relajación del momento magnético. Como se mencionó anteriormente, existe una relación exponencial entre el tiempo de relajación y la temperatura, lo que permite evaluar la energía de la barrera a través del ajuste de los tiempos de relajación obtenidos a diferentes temperaturas a la ecuación de Arrhenius.⁴⁵

$$\tau = \tau_0 \exp(-E_a / kT) \quad (20)$$

donde E_a es la energía de activación del proceso, τ_0 es el factor preexponencial, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura.

La presencia de relajación lenta de la magnetización ha permitido también la determinación de ciclos de histéresis en la magnetización respecto al campo magnético en imanes unimoleculares (Figura 11).^{46,47} La inversión de la magnetización en las inmediaciones del valor del campo coercitivo no se produce abruptamente como en los materiales magnéticos convencionales, sino que presenta una sucesión de pequeños saltos en la magnetización, conocidos como “escalones”. Esta desmagnetización abrupta está relacionada con el mecanismo de relajación por efecto túnel debido a la degeneración de los niveles energéticos a determinados valores de campo. Este fenómeno tiene un fundamento puramente molecular y se considera una “huella dactilar” del

comportamiento de imán unimolecular. La eficiencia de la relajación por efecto túnel depende de la anisotropía magnética del sistema y de la presencia de otras interacciones magnéticas de menor magnitud (interacción dipolar intermolecular, interacción espín-núcleo, acoplamiento intramolecular, acoplamiento vibrónico).⁴⁸ La contribución al efecto túnel asociado a algunos de estos efectos puede ser eliminada sustituyendo elementos con espín nuclear diferente de cero por los isótopos correspondientes sin momento de espín nuclear⁴⁹ o disminuyendo la concentración de centros mediante la sustitución de una parte de los iones magnéticos por iones equivalentes sin momento de espín (dilución magnética) (Figura 11).⁴⁶

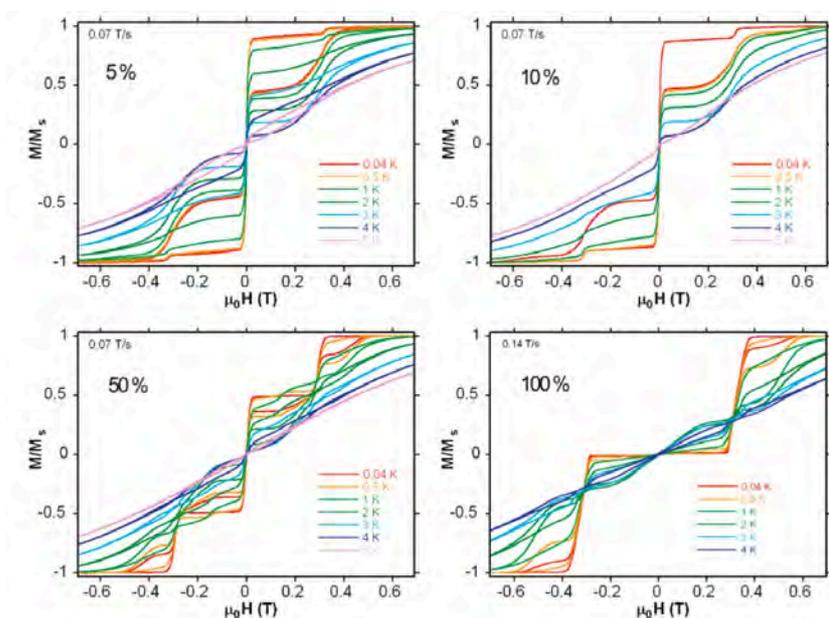


Figura 11: Curvas de magnetización respecto al campo para un imán unimolecular Dy a diferentes grados de dilución.⁴⁶ Reimpreso con permiso desde *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8830. Derechos de Autor 2011 American Chemical Society.

A partir del descubrimiento de las propiedades de imán unimolecular del compuesto Mn_{12} , diversos grupos de investigación han sintetizado nuevos imanes unimoleculares buscando aumentar la barrera de desmagnetización para conseguir compuestos que presenten relajación lenta de la magnetización a temperaturas cada vez mayores. La altura de la barrera energética depende del valor de espín del estado fundamental y del parámetro de desdoblamiento a campo nulo mediante la ecuación.

$$U = DS^2 \quad (21)$$

Esta barrera corresponde a la relajación asociada a la anisotropía magnética sin considerar la relajación por efecto túnel. En sistemas que presentan este tipo de mecanismos de relajación, la barrera efectiva determinada experimentalmente (U_{eff}) suele ser menor a la calculada a través de la ecuación 20. Como el valor del parámetro D es difícil de predecir desde el punto de vista experimental, la investigación en nuevos imanes unimoleculares se centró en un primer momento en la obtención de compuestos de elevado espín del estado fundamental mediante compuestos ferromagnéticos con el mayor número de centros magnéticos posible.⁵⁰⁻⁵⁶ Esta estrategia no permitió la obtención de compuestos con barreras significativamente mayores a las del compuesto Mn_{12} debido a que la magnitud del parámetro de desdoblamiento a campo nulo disminuye al aumentar el valor de S^2 .⁵⁷⁻⁵⁹

El primer imán unimolecular mononuclear fue presentado en 2003 por Ishikawa *et al.*⁶⁰ Se trató de un compuesto tipo sándwich de Tb^{III} que presenta una barrera energética de 230 cm^{-1} , significativamente mayor a las obtenidas para compuestos polinucleares basados en metales de transición. El comportamiento SMM de este compuesto está asociado a la anisotropía magnética local del centro de Tb^{III} , a diferencia de los compuestos estudiados previamente, en que las interacciones de intercambio y la anisotropía local juegan un rol combinado en la anisotropía global del sistema. Cinco años después, Aldamen *et al.*^{61,62} publicaron un nuevo compuesto de Er^{III} enlazado a polioxometalatos con una barrera de 37 cm^{-1} . Posteriormente, diferentes grupos de investigación han sintetizado nuevos imanes unimoleculares organometálicos basados en lantánidos.^{63,64} Estos descubrimientos permitieron ampliar la investigación sobre imanes unimoleculares basados en lantánidos más allá de los compuestos de coordinación.

En la actualidad se han sintetizado un gran número de SMMs que incorporan diferentes lantánidos e incluso actínidos, encontrándose ejemplos de complejos mononucleares y polinucleares.⁶⁵⁻⁶⁹ Un nuevo hito en este campo lo constituyó el artículo de Freedman *et al.*⁷⁰ publicado en 2010 en que se describió el primer SMM mononuclear basado en un metal de la primera serie de transición, se trató de un compuesto de Fe^{II} tetracoordinado que presenta una barrera efectiva de desmagnetización de 42 cm^{-1} y un parámetro de desdoblamiento a campo nulo de $-39,6\text{ cm}^{-1}$. Posteriormente, un nuevo imán unimolecular mononuclear de Co^{II} con D positiva fue presentado.⁷¹ Este trabajo demostró que no es indispensable un parámetro de desdoblamiento a campo nulo

negativo para la presencia de comportamiento *SMM* en complejos de metales de transición de espín semientero, este comportamiento fue observado posteriormente en un complejo de Ni^I.⁷²

En el transcurso del año 2013, nuevos compuestos han superado las barreras de desmagnetización récord tanto para imanes unimoleculares basados en elementos de transición como para complejos de lantánidos. En el caso de los imanes unimoleculares basados en elementos de transición, Zadrozny *et al.*⁷³ sintetizaron un complejo dicoordinado lineal de Fe^I con una barrera de desmagnetización de 226 cm⁻¹, la baja coordinación y simetría del compuesto favorecen la degeneración orbital y generan un estado fundamental con momento angular diferente de cero, lo que provoca la elevada anisotropía de este sistema. Por otra parte, Blagg *et al.*⁷⁴ publicaron la síntesis y propiedades de un compuesto pentanuclear de Dy^{III} con una barrera de 565 cm⁻¹, en este mismo trabajo se describe la posibilidad de suprimir la relajación a través del primer estado excitado si su momento magnético es paralelo al del estado fundamental. Las barreras récord de desmagnetización para cualquier tipo de imán molecular corresponden a compuestos de Tb^{III}-ftalocianina radicalarios publicados en 2012 por Ganivet *et al.*,⁷⁵ alcanzando un valor de 652 cm⁻¹. La mayor temperatura a la que se ha observado histéresis en la magnetización en un imán unimolecular es 14 K y corresponde a un complejo dinuclear de Tb^{III} unido a través del radical N₂³⁻ publicado en 2011 por Rinehart *et al.*⁷⁶

1.2 Electrónica molecular

La idea de aprovechar las propiedades de transmisión de corriente eléctrica a través de moléculas con el fin de diseñar dispositivos electrónicos data, al menos, de 1974. En ese año, Aviram y Ratner⁷⁷ publicaron un trabajo teórico en el que exploraban las propiedades de una molécula orgánica con características dador-aceptor como un prototipo de rectificador molecular. Si la zona electrodonadora de la molécula interacciona con uno de los electrodos y la electroaceptora con el otro, se producirá una asimetría en la resistencia del dispositivo ya que será más fácil inyectar corriente eléctrica por el contacto electroaceptor que por el lado electrodonador, produciéndose el efecto diodo deseado, en que el dispositivo permite el paso de corriente sólo en un sentido.

Los primeros experimentos de conductividad a través de moléculas se realizaron en la década de los '90 empleando monocapas autoensambladas de compuestos orgánicos sobre superficies de oro. Las moléculas escogidas siempre presentaban sustituyentes tiol para favorecer la formación de contactos superficie-monocapa a través de los átomos de azufre, que presentan gran afinidad por el oro (grupo de anclaje). La determinación de la conductividad de la monocapa se llevó a cabo originalmente por microscopía de efecto túnel,⁷⁸ aunque otros grupos de investigación no tardaron en explorar nuevas estrategias de construcción de dispositivos moleculares, como la ruptura de unión controlada mecánicamente⁷⁹ (Figura 12).

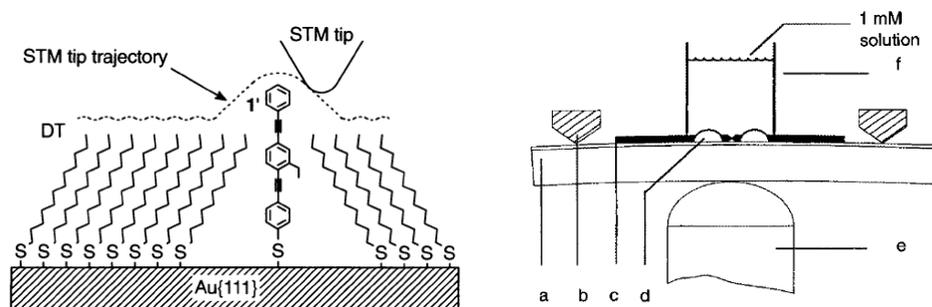


Figura 12: Representación esquemática de los primeros experimentos de transmisión electrónica a través de moléculas por microscopía de efecto túnel⁷⁸ (izquierda) y ruptura de unión controlada mecánicamente⁷⁹ (derecha). Desde *Science* **1996**, 271, 1705 y *Science* **1997**, 278, 252. Reimpreso con permiso de AAAS.

En los últimos años se han incorporado nuevas técnicas en el área y en la actualidad se pueden distinguir cuatro estrategias para formar dispositivos moleculares:

- (i) Ruptura de unión controlada mecánicamente: esta técnica se basa en la construcción de una unión molecular a partir de la elongación y ruptura mecánica de un cable metálico (Figura 13). El proceso es monitorizado a través de medidas de conductividad, que indican el grado de elongación del material. Cuando el grosor mínimo del cable alcanza unos pocos átomos, la conductividad disminuye a escalones, con valores múltiplos del cuanto de conductancia ($G_0 = 7,74 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$). La conductividad cae abruptamente desde G_0 al romperse el cable, formándose una apertura entre electrodos de tamaño nanoscópico, cuya longitud puede ser ajustada mediante un dispositivo mecánico. La deposición de la molécula puede realizarse en el momento de la

ruptura poniendo en contacto el cable con una solución de la molécula de interés durante el proceso de elongación o una vez fabricado el dispositivo compuesto por dos electrodos. La presencia de moléculas en los contactos no se determina directamente, sino a través de medidas sucesivas que permiten la construcción de histogramas de conductividad que dan lugar a un pico asociado a la transmisión electrónica de la molécula.

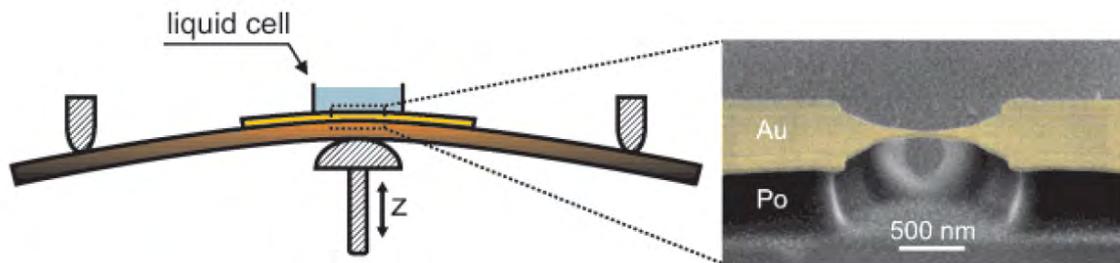


Figura 13: Izquierda: representación esquemática de un dispositivo de ruptura de unión controlada mecánicamente, donde la elevación del componente inferior (indicada con la letra z) determina la torsión de la paca elástica en que se encuentra suspendido el nanocable metálico. Derecha: imagen SEM de la porción central del dispositivo.⁸⁰ Reimpreso con permiso desde *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1080. Derechos de Autor 2008 American Chemical Society.

- (ii) Microscopía de efecto túnel:⁸¹ la molécula es depositada sobre una superficie conductora y la corriente es determinada empleando un microscopio de efecto túnel (Figura 14). Si la molécula presenta afinidad química por el material de la punta del microscopio, existe cierta probabilidad de que interaccione con la punta y sea posible medir la corriente de la molécula, sin embargo, en ocasiones esto no ocurrirá y simplemente se determinará la corriente que circula por efecto túnel entre la punta y la superficie (dispositivo de dos electrodos). Por este motivo, las mediciones se realizan repetidas veces y la conductividad de la unión molecular se suele calcular a través del análisis estadístico de una gran cantidad de mediciones. La presencia de moléculas depositadas en la superficie puede ser determinada a través de la misma técnica en modo de barrido (Figura 14a).

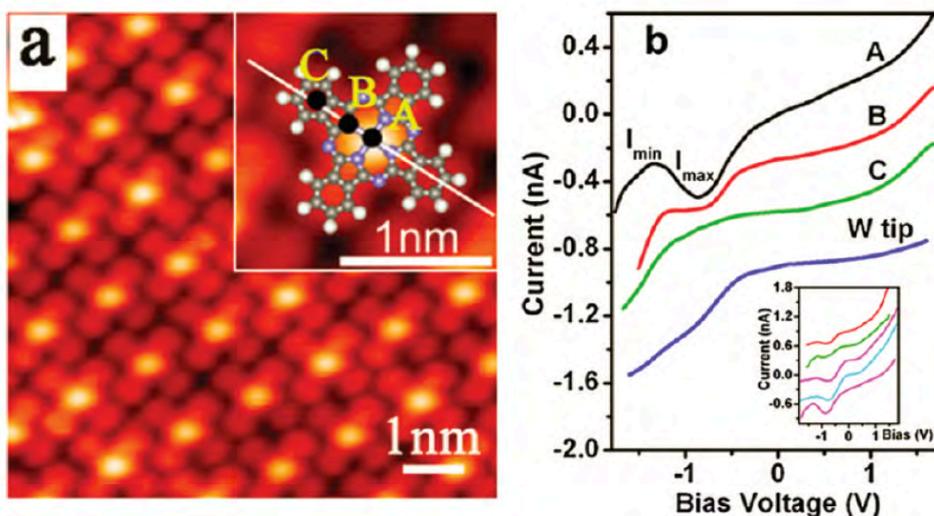


Figura 14: (a) Imagen de una monocapa de un complejo Co-ftalocianina en una superficie de Au(111). (b) Curvas de corriente contra potencial en función de la posición de contacto de la punta del microscopio en la molécula.⁸¹ Reimpreso con permiso desde *Acc. Chem. Res.*, **2010**, 43, 954. Derechos de Autor 2010 American Chemical Society.

- (iii) Nanolitografía.⁸²⁻⁸⁴ esta técnica consiste en la impresión del dispositivo molecular mediante litografía, donde los distintos componentes son construidos por pasos. En primer lugar se graban los dos contactos metálicos para luego imprimir el electrodo de puerta, compuesto de un material aislante (como por ejemplo óxido de aluminio), lo que permite la fabricación de dispositivos de tres electrodos. La unión entre los contactos se construye mediante la deposición de un nanohilo metálico que luego es cortado mediante electromigración⁸⁵ para crear la separación entre electrodos donde será depositada la molécula (Figura 15). La ruptura de unión por electromigración se realiza mediante la aplicación de una diferencia de potencial elevada a través del cable produciendo calor por efecto Joule que evapora átomos del cable hasta su ruptura. La nanolitografía permite la incorporación de un electrodo de puerta similar al que se emplea en los transistores convencionales, con el que es posible modificar los niveles energéticos de la unión molecular y estudiar su relación con las propiedades de transmisión del dispositivo.⁸⁶ Los sistemas moleculares presentan un pico de conductividad cuando alguno de sus orbitales moleculares se encuentra alineado con el nivel de Fermi de los electrodos, lo que permite obtener información espectroscópica de la unión molecular mediante esta técnica.

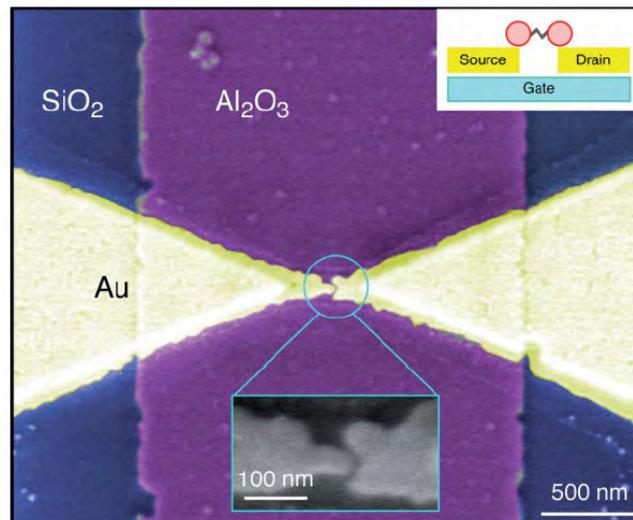


Figura 15: (a) Imagen SEM de un dispositivo de tres electrodos construido por litografía.⁸⁷ Reimpreso con permiso desde *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 286. Derechos de Autor 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Para diseñar dispositivos moleculares con propiedades específicas es necesario comprender los factores que determinan la conductividad en este tipo de sistemas. De este modo, diversos grupos de investigación se enfocaron inicialmente en el estudio sistemático de familias de moléculas con pequeñas modificaciones estructurales, principalmente cadenas de hidrocarburos lineales o cadenas de unidades fenileno con variaciones respecto al largo de la cadena, presencia de insaturaciones, sustituyentes laterales y grupos de anclaje.⁸⁸⁻⁹⁶ Estos trabajos permitieron observar la profunda influencia de la estructura electrónica de la molécula puente en las propiedades de transporte electrónico del dispositivo y se observaron los diferentes regímenes de transporte que se pueden alcanzar dependiendo de las características de la interacción entre los electrones transportados y el dispositivo.

Dependiendo de la longitud de la molécula, la magnitud del acoplamiento con los electrodos, el alineamiento de los niveles moleculares respecto al nivel de Fermi de los electrodos y el voltaje aplicado se pueden observar diferentes regímenes de transporte. En este trabajo se clasifican en cinco grupos, aunque otros trabajos han considerado otras clasificaciones.^{97,98}

- (i) Transporte balístico: régimen característico de uniones cortas y moléculas fuertemente acopladas a los electrodos, presentan una conductividad cercana a

G_0 . G_0 representa la conductancia de un sistema de dos canales (uno para cada orientación de espín) cuando la probabilidad de paso es igual a 1 debido a la ausencia de fenómenos de dispersión de los electrones transportados. En este régimen de transporte no existe intercambio de energía ni de momento entre los electrones y la unión molecular (transporte coherente). Este comportamiento puede ser observado en hilos nanométricos metálicos de un átomo de grosor⁹⁹⁻¹⁰¹ y en moléculas conjugadas muy pequeñas unidas a los electrodos por enlaces C-Au.¹⁰² Este tipo de enlaces se obtiene empleando moléculas funcionalizadas con grupos lábiles (como $\text{Me}_3\text{Si-}$ o $\text{Me}_3\text{Sn-}$) que son desplazados por la unión covalente C-Au al poner en contacto la molécula y la superficie de oro.¹⁰³

- (ii) Transporte coherente y elástico: cuando la molécula puente es relativamente corta y se encuentra unida a los electrodos por contactos bastante fuertes (como por ejemplo los generados por interacciones S-Au), los electrones transportados pueden atravesar o ser reflejados de manera elástica (sin pérdida de momento) por el dispositivo sin intercambiar energía con el entorno. La conductancia se reduce a valores inferiores a G_0 . Un factor clave en la resistencia que ofrecerá el dispositivo es la alineación de los orbitales de la molécula con las bandas de los electrodos. Los niveles energéticos de la molécula cercanos al nivel de Fermi de los electrodos favorecen el paso de los electrones, disminuyendo la dispersión. Otra característica importante es la deslocalización y acoplamiento de los orbitales a través de la unión, ya que orbitales deslocalizados y fuertemente acoplados con los electrodos permiten un mayor transporte electrónico.
- (iii) Transporte incoherente: corresponde a uniones moleculares largas y débilmente acopladas a los electrodos. Los electrones transportados interactúan con el potencial local y con las vibraciones moleculares, intercambiando energía y modificando su momento, atravesando el dispositivo en varios pasos debido a las colisiones inelásticas que experimentan (*hopping* incoherente). La conductividad en este régimen es marcadamente menor que las anteriores y está caracterizada por su dependencia con la temperatura.

- (iv) Bloqueo Coulómbico: es otro ejemplo de transporte incoherente, en que la unión molecular capta o pierde un electrón de uno de los electrodos, sufre un reordenamiento de sus niveles energéticos asociado al proceso redox y aumenta su resistencia hasta que el electrón captado es transportado al electrodo opuesto, recuperando su conductividad inicial.¹⁰⁴

- (v) Efecto Kondo: este fenómeno se manifiesta en un aumento de la conductividad a bajas temperaturas en materiales conductores que presentan impurezas magnéticas.^{105,106} En uniones moleculares, el efecto Kondo se manifiesta como un aumento pronunciado de la conductividad a voltajes cercanos a cero en uniones moleculares que presentan electrones desapareados, efecto que desaparece al aumentar el potencial. A nivel microscópico, este fenómeno corresponde a la formación de una resonancia entre los niveles de Fermi de los electrodos y los orbitales virtuales de la unión molecular, esta resonancia permite la formación de un canal muy eficiente para la conducción electrónica que desaparece al aumentar el potencial debido a la diferencia en el nivel de Fermi de los electrodos. El aumento en la conductividad asociado al efecto Kondo es tan pronunciado que se emplea para determinar la presencia de electrones desapareados en la unión molecular.

La diversidad de posibilidades que ofrecen los distintos regímenes de transporte electrónico ha motivado una variedad de propuestas de nuevos dispositivos moleculares que van más allá del rectificador de Ratner y Aviram, como por ejemplo:

- (i) Interruptores moleculares: son moléculas que pueden ser modificadas reversiblemente entre dos o más estados estables. Este tipo de sistemas puede ser empleado en dispositivos de almacenamiento y procesamiento de información o como sensores. Entre los interruptores moleculares más estudiados podemos destacar sistemas supramoleculares como rotaxanos o sistemas huésped-anfitrión y diferentes compuestos fotocromicos.¹⁰⁷⁻¹¹⁰

- (ii) Transistores moleculares: permiten controlar el paso de corriente entre dos electrodos mediante un potencial de puerta o un tercer electrodo directamente

conectado a la molécula (electrodo puerta). Aunque esta propiedad es común en dispositivos que incorporan un electrodo de puerta, se han propuesto nuevos modelos de transistores moleculares buscando minimizar los potenciales de puerta requeridos y maximizar la diferencia de conductividad entre los estados encendido y apagado. Las uniones moleculares presentan ventajas para este tipo de dispositivos ya que pueden experimentar cambios de conductividad muy pronunciados al controlar la alineación de los orbitales de la unión molecular con el nivel de Fermi de los electrodos mediante el electrodo de puerta, por otra parte, la posición de los orbitales puede ser modificada a través del diseño químico de los compuestos de unión.^{104,111,112}

- (iii) Cables: a pesar de que la conductividad en sistemas moleculares suele ser menor a la que se puede conseguir en hilos metálicos tamaño nanoscópico, los cables basados en cadenas moleculares abren nuevas opciones de integración con dispositivos aprovechando la variedad de posibilidades que ofrece la síntesis química.¹¹³⁻¹¹⁵

1.2.1 Espintrónica molecular

La espintrónica molecular es una subdivisión de la electrónica molecular en que se estudian las propiedades de transporte electrónico de sistemas que presentan momento de espín, como por ejemplo compuestos de transición paramagnéticos o radicales orgánicos. La interacción entre el espín de la molécula y la corriente que circula a través de ella puede proporcionar nuevas funcionalidades al dispositivo, como por ejemplo, la modificación de la resistencia eléctrica al controlar el estado de espín de sistema. Este efecto se conoce como magnetoresistencia y es la base de los sistemas de almacenamiento de información actuales.

Este tipo de dispositivos están compuestos de las capas magnéticas separadas por una capa no magnética. La capa magnética inferior está constituida por un material caracterizado por un campo coercitivo elevado que está magnetizada en una dirección particular de modo permanente, la capa superior presenta un campo coercitivo menor, por lo que puede ser reorientada por el cabezal del disco rígido, reescribiendo la información binaria que contiene. La orientación de la capa superior es leída haciendo circular una corriente a través del dispositivo, aprovechando la dependencia de la resistencia respecto

a la orientación relativa del momento magnético de las capas inferior y superior. Cuando ambos momentos están alineados de manera paralela, los electrones que tienen un momento de espín adecuado para atravesar la capa inferior tienen una gran probabilidad de atravesar también la capa superior, dando lugar a un estado de alta conductividad. Por otra parte, la alineación antiparalela de los momentos de espín está asociada con una conductividad mucho menor (Figura 16). La marcada diferencia de conductividad de los estados es conocida como magnetoresistencia gigante y su descubrimiento le valió a Albert Fert y Peter Grünberg el premio Nobel de física de 2007.^{116,117}

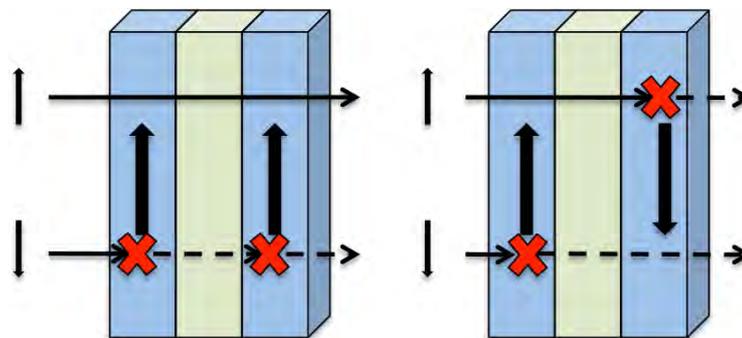


Figura 16: Representación del fenómeno de la magnetoresistencia gigante. En la figura de la izquierda se observa que los electrones con espín hacia arriba logran atravesar el dispositivo al estar alineados con la magnetización de las capas, mientras que los electrones con espín abajo son bloqueados. En la figura de la derecha ambos signos de espín son bloqueados por la capa magnética de espín opuesto

Los primeros ejemplos de transporte electrónico a través de moléculas magnéticas son los artículos de Liang *et al.*¹¹⁸ y Park *et al.*,¹⁰⁴ publicados en 2002. El trabajo de Liang *et al.* trata sobre las propiedades de transporte electrónico de un complejo dinuclear de vanadio depositado en un dispositivo de tres electrodos fabricado mediante nanolitografía. A través de la aplicación de un barrido de potenciales de electrodo y de puerta se pueden alcanzar diferentes estados de carga en la unión molecular, detectándose el aumento de conductividad asociado al efecto Kondo en los casos en que la molécula presenta electrones desapareados. También se observó el desdoblamiento del estado fundamental provocado por el término de Zeeman al aplicar un campo magnético externo (Figura 17a). En el artículo de Park *et al.* se estudió la conductividad de dos complejos de Co mediante un dispositivo de tres electrodos. Los dos complejos estudiados están compuestos por un centro de Co coordinado a dos ligandos terpiridina, que a su vez están funcionalizados con una cadena alifática terminada en un grupo tiol. La longitud de la

cadena alifática es diferente en los dos casos e influye en las propiedades de transporte de los dispositivos. La molécula de cadena corta presentó efecto Kondo debido al acoplamiento del espín localizado en el Co con los electrodos mientras que el derivado de cadena larga mostró bloqueo Coulómbico debido al menor acoplamiento del centro metálico con los electrodos (Figura 17b).

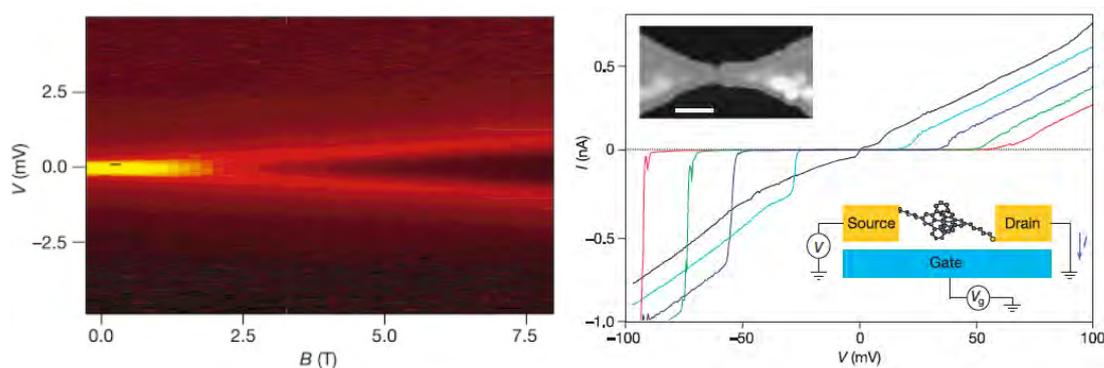


Figura 17: Izquierda: Desdoblamiento del pico de conductividad asociado al efecto Kondo debido a la presencia de un campo magnético externo.¹¹⁸ Derecha: Curva de corriente contra potencial aplicado a diferentes potenciales de puerta (desde -0,4 V (rojo) hasta -1,0 V (negro)). Este perfil de transmisión es indicativo de la presencia de bloqueo Coulómbico. Reimpresa con permiso de Macmillan Publishers Ltd: *Nature* **2002**, 417, 725 y *Nature* **2002**, 417, 722. Derechos de Autor 2002.

Los regímenes de transporte electrónico en sistemas magnéticos no son diferentes a los explicados anteriormente, sin embargo, la presencia de electrones desapareados en la unión molecular provoca que el potencial local que experimentan los electrones que cruzan el dispositivo dependa de la dirección de su momento de espín. En algunos casos, la diferencia en potencial local puede dar lugar a conductividades muy diferentes en función del espín, esta propiedad puede ser aprovechada en el diseño de dispositivos que generen corrientes de electrones con una dirección preferencial de su momento magnético (filtros y válvulas de espín).^{119,120}

Un ejemplo de filtro de espín es el sistema compuesto por un derivado del imán unimolecular bis-(ftalocianinato)terbio(III) depositado sobre un nanotubo de carbono, presentado en 2011 por Urdampilleta *et. al.*¹²¹ El nanotubo de carbono está a su vez conectado a dos electrodos mediante los cuales se puede determinar la corriente a través del dispositivo. Al medir la corriente a diferentes campos magnéticos se pueden observar

saltos abruptos en conductividad del dispositivo, asociados a la reorientación de los momentos magnéticos en el complejo (Figura 18).

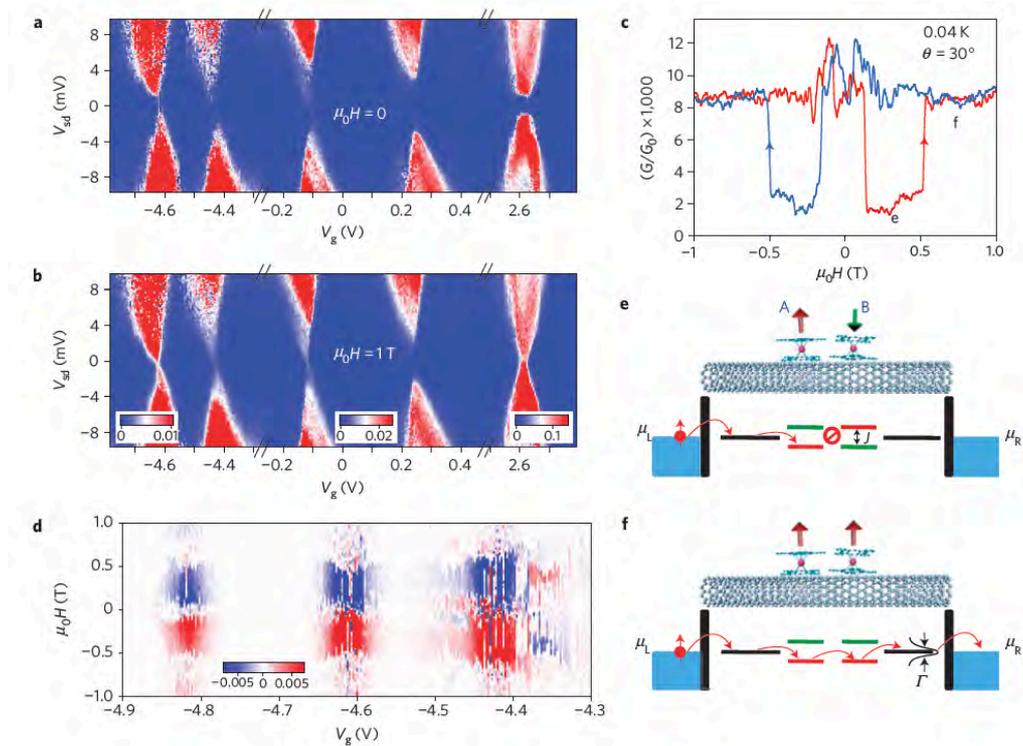


Figura 18: Conductividad del dispositivo en función del potencial aplicado (V_{sd}) y de puerta (V_g) en ausencia de campo magnético (a) y en un campo magnético de 1T (b). Conductividad del dispositivo en función del campo magnético (c). Intensidad de la histéresis en función del potencial de puerta (d). Representación del dispositivo en los estados de conductividad baja (e) y alta (f).¹²¹ Reimpresa con permiso de Macmillan Publishers Ltd: *Nature Mater.* **2011**, *10*, 502, Derechos de Autor 2011.

1.2.1.1 Control del estado de espín en espintrónica molecular

Los dispositivos basados en moléculas con transición de espín o acoplamiento de intercambio han sido propuestos como candidatos para la implementación de dispositivos de almacenamiento y procesamiento de información.¹²² Este tipo de moléculas suelen presentar dos o más estados magnéticos accesibles, que pueden ser modificados a través de estímulos externos (luz, presión, temperatura), además, las diferencias en las propiedades físicas entre estados (susceptibilidad magnética o polarizabilidad eléctrica, color, geometría molecular). La capacidad de determinar y modificar el estado del sistema de manera controlada es fundamental para los dispositivos de almacenamiento de información, en analogía con los transistores y discos duros empleados en la actualidad.

En 2009, Alam *et al.*¹²³ estudiaron las propiedades de transmisión electrónicas de un complejo con transición de espín sobre superficies de oro mediante microscopía de efecto túnel. Los clústeres de moléculas depositadas presentaron dos estados con conductividades diferentes, donde los clústeres de alta conductividad fueron asociados al estado de espín bajo y los de menor transmisión electrónica a moléculas de espín alto. Por otra parte, no se observó una transición rápida entre estados al momento de la medición, aunque mediciones del mismo clúster a diferentes tiempos mostraron ocasionalmente cambios de estado de conductividad.

Un ejemplo de manipulación del estado de espín en una unión molecular fue presentado en 2010 por Osorio *et al.*¹²⁴ El dispositivo empleado consistió en un complejo de Mn^{II} unido a dos electrodos de oro (Figura 19). Mediante el potencial de puerta se consiguió reducir uno de los ligando terpiridina del complejo, dando lugar a una transición de espín alto (S=5/2) a bajo (S=1/2). Los estados de espín presentaron diferencias en su conductividad debido a los cambios en la estructura electrónica de la molécula causados por la transición, cumpliendo los requerimientos de manipulación y determinación de los estados de espín mencionados anteriormente.

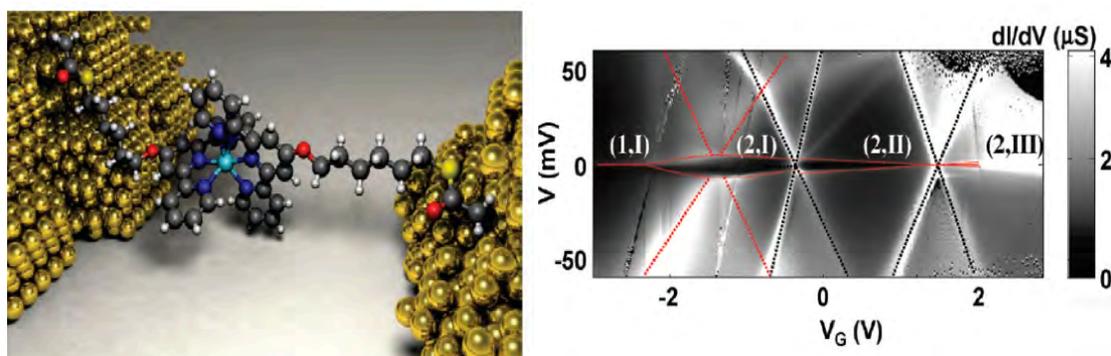


Figura 19: Izquierda: Representación del dispositivo. Derecha: Conductancia diferencial (dI/dV) a diferentes potenciales aplicados (V) y de puerta (V_G), las regiones separadas por las líneas negras discontinuas separan los diferentes estados de carga de la molécula¹²⁴ Reimpreso con permiso desde *Nano Lett.* **2010**, *10*, 105. Derechos de Autor 2010 American Chemical Society.

Meded *et al.*¹²⁵ presentaron en 2011 un estudio de las propiedades de transporte electrónico del complejo Fe^{II}(bpp)₂²⁺ en un dispositivo que incorpora un electrodo de puerta. Las mediciones de conductividad en función del potenciales entre los electrodos de oro y de puerta permitieron observar los distintos estados de carga que alcanza la

unión molecular, el efecto Kondo en los estados de carga paramagnéticos y el efecto del acoplamiento magnético entre los electrones desapareados del Fe^{II} y de la forma reducida de uno de los ligandos.

En 2012, Gopakumar *et al.*¹²⁴ publicaron un artículo sobre la conductividad eléctrica de bicapas del complejo con transición de espín [Fe(bpz)₂(phen)] depositado sobre Au(111) mediante microscopía de efecto túnel a baja temperatura. La aplicación de un pulso de voltaje a través de la punta del microscopio permitió el cambio de estado de espín de las moléculas de la capa superior, que fue asociado a la inyección de electrones en los orbitales desocupados de compuesto. Al igual que en los experimentos anteriores,¹²³ se observó una marcada diferencia de conductividad entre estados de espín, aunque en este caso se asoció el estado de mayor conductividad con la configuración de espín alto. Un estudio posterior del mismo grupo de investigación¹²⁵ confirmó que el cambio de estado de espín ocurre en los complejos depositados en la capa superior, mientras que los experimentos en monocapas y submonocapas mostraron la disociación del compuesto. Una nueva investigación sobre compuestos con transición de espín depositadas sobre superficies metálicas (esta vez Cu(100)) fue publicada en 2012 por Miyamachi *et al.*¹²⁶ Al igual que en estudio anterior, se determinó una mayor conductividad para el estado de espín alto y sólo fue posible manipular el estado de espín en compuestos que no estaban en contacto directo con el metal (en este caso mediante la deposición previa de una monocapa de CuN sobre la superficie de Cu(100)).

Otro ejemplo de manipulación del estado de espín, esta vez en nanopartículas formadas por el polímero de coordinación [Fe(triazol)₃](BF₄)₂ fue publicado en 2011 por Prins *et al.*²³ Las propiedades de transición de espín de [Fe(triazol)₃](BF₄)₂ persisten en la nanopartícula, incluyendo la histéresis de la transición. (Figura 20). La nanopartícula fue depositada entre electrodos de oro y el estado de espín fue determinado a través de la diferencia en conductividad de los estados de espín. La aplicación de un potencial elevado permitió además la modificación del estado de espín, propiedad clave a la hora de diseñar dispositivos electrónicos. Como se mencionó anteriormente, la transición de [Fe(triazol)₃](BF₄)₂ ocurre a temperaturas cercanas a 350 K con una histéresis de 40 K, las cuales son condiciones de operación razonables para un dispositivo de estas características.

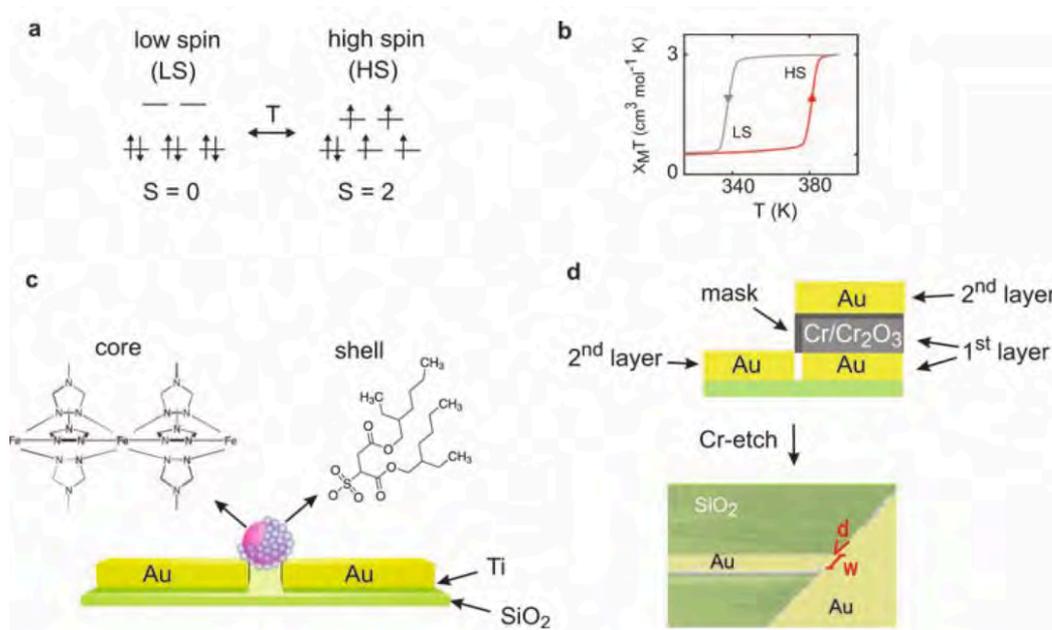


Figura 20: (a) Configuraciones electrónicas de los estados de espín bajo y alto. (b) Curva de susceptibilidad por temperatura de la nanopartícula. (c y d) Esquema del dispositivo.²³ Reimpreso con permiso desde *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1545. Derechos de Autor 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Más allá de su interés práctico, la investigación en espintrónica molecular ha permitido estudiar aspectos fundamentales de la interacción de momentos magnéticos a nivel nanoscópico. Un ejemplo es el trabajo publicado en 2013 por Wagner *et al.*¹²⁷ sobre las propiedades de transporte electrónico a través de un compuesto dinuclear de cobalto depositado sobre electrodos de oro contruidos por ruptura de unión controlada mecánicamente (Figura 21). El estado de espín de la molécula es controlado mediante el potencial, pasando de un estado singulete a un triplete, este cambio provoca un aumento drástico en la conductividad a bajos voltajes debido a la aparición del efecto Kondo en el estado triplete.

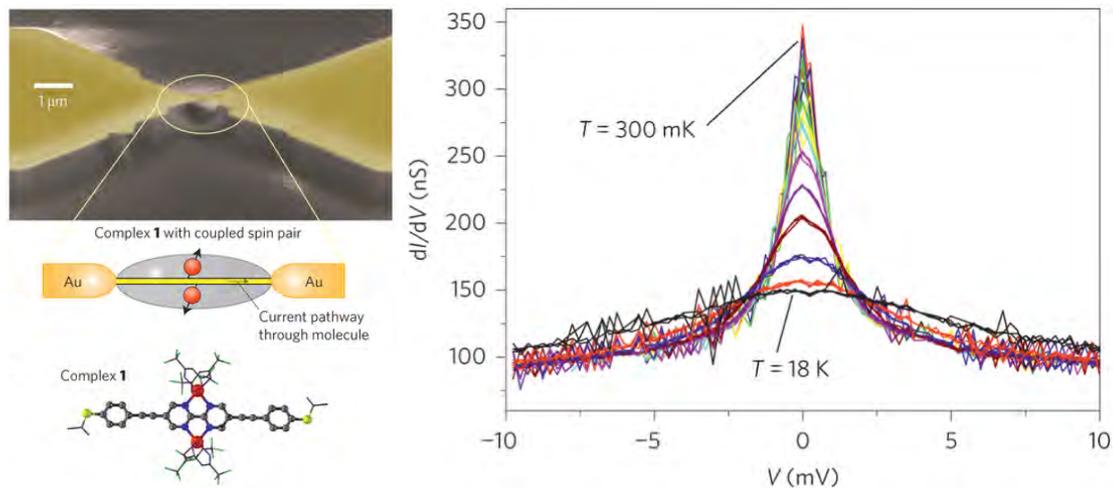


Figura 21: Izquierda: Dispositivo y complejo de Co. Derecha: Pico de conductividad a potenciales bajos asociado al efecto Kondo en función de la temperatura.¹²⁷ Reimpresa con permiso de Macmillan Publishers Ltd: *Nature Nanotech.* **2013**, 8, 575. Derechos de Autor 2013.

1.3 Cálculo computacional de propiedades magnéticas

La interacción magnética entre electrones en sistemas moleculares da lugar a diferentes fenómenos magnéticos como el intercambio, anisotropía o transición de espín. Estas manifestaciones no difieren solo en su comportamiento magnético asociado sino también en los parámetros energéticos que las determinan. Por ejemplo, la transición de espín depende de la diferencia de energía electrónica y vibracional entre estados de espín, por otra parte, la interacción de intercambio está relacionada con las diferencias energéticas entre la repulsión coulombica y el apareamiento electrónico y la anisotropía magnética proviene del acoplamiento espín-órbita. Estas diferencias han determinado que los métodos de simulación computacional de propiedades magnéticas sean muy diferentes dependiendo del tipo de sistema a estudiar.

1.3.1 Constantes de Acoplamiento

El cálculo computacional de la constante de acoplamiento corresponde a la evaluación de la diferencia de energía entre los estados de espín resultantes de las diferentes orientaciones relativas de los momentos magnéticos de los centros de interacción (configuraciones de espín). Un cálculo basado en la teoría del funcional de la densidad puede describir correctamente el estado de mayor multiplicidad, en que los centros magnéticos presentan sus momentos magnéticos alineados paralelamente. Sin embargo, la descripción de los estados de menor multiplicidad requiere la inclusión de

más de una determinante para obtener una función de onda adecuada en términos del espín total y del carácter localizado de los momentos magnéticos. De este modo, el cálculo directo de constantes de acoplamiento es posible en métodos multideterminante, como por ejemplo CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field). El costo computacional de la metodología CASSCF es elevado y escala rápidamente con el tamaño del sistema por lo que este tipo de cálculos son sólo abordables en sistemas muy pequeños.¹²⁸⁻¹³⁰

Los cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad permiten estudiar sistemas con mayor número de electrones y con varios centros magnéticos, sin embargo, su naturaleza monodeterminante impide la evaluación directa de la energía de los estados de menor multiplicidad. La aproximación denominada *Broken Symmetry* propuesta por Noodleman¹³¹ permite evitar esta limitación y obtener energías de intercambio a partir de cálculos DFT. En este método, la constante de acoplamiento de intercambio es obtenida a partir de la diferencia de energía entre la configuración de mayor multiplicidad y una configuración con un número de electrones α y β que corresponde al del estado de menor multiplicidad, en que los centros metálicos presentan densidades de espín local en direcciones opuestas (solución *Broken Symmetry* o *BS*).

La solución *BS* no es un vector propio del operador \hat{S}^2 y presenta solapamiento entre los orbitales correspondientes a los electrones desapareados, esta característica es crucial en la descripción la contribución antiferromagnética del intercambio. La relación entre la diferencia de energía entre el estado *BS* y la configuración de mayor multiplicidad es desarrollada a partir del Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck.

$$\hat{H} = -J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 \quad (22)$$

Podemos emplear la expresión para el cuadrado del operador de espín [$\hat{S}_T^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 = \hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$] y reescribir la ecuación 22.

$$\hat{H} = -J \left(\frac{\hat{S}_T^2 - \hat{S}_1^2 - \hat{S}_2^2}{2} \right) \quad (23)$$

Asociando la energía E de los estados de máxima multiplicidad $|\psi_F\rangle$ y $BS |\psi_{BS}\rangle$ obtenidos a partir de cálculos DFT y la acción del Hamiltoniano descrito en la ecuación 23 se obtienen las siguientes expresiones.

$$\langle \psi_F | \hat{H} | \psi_F \rangle = E_F = -\frac{J}{2} [\langle \hat{S}^2 \rangle_F - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)] \quad (24)$$

$$\langle \psi_{BS} | \hat{H} | \psi_{BS} \rangle = E_{BS} = -\frac{J}{2} [\langle \hat{S}^2 \rangle_{BS} - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)] \quad (25)$$

Donde hemos asumido que el operador \hat{S}^2 es adecuado para describir los estados de espín locales S_1 y S_2 . Reescribiendo la constante de acoplamiento en función de (24) y (25) obtenemos la expresión de Yamaguchi para la constante de acoplamiento.¹³²

$$J = \frac{2(E_{BS} - E_F)}{\langle S^2 \rangle_F - \langle S^2 \rangle_{BS}} \quad (26)$$

$\langle S^2 \rangle_F$ corresponde a $(S_1 + S_2)(S_1 + S_2 + 1)$ ya que el estado de máxima multiplicidad es vector propio del operador S^2 , por otra parte, $\langle S^2 \rangle_{BS}$ depende del grado de solapamiento entre los orbitales magnéticos y varía desde $S_1 + S_2$ para el caso en que los orbitales magnéticos permanecen ortogonales en la configuración BS (interacción débil) hasta $(S_1 - S_2)(S_1 - S_2 + 1)$ (para $S_1 \geq S_2$) cuando existe un total solapamiento (interacción fuerte). Estos dos extremos dan lugar a las expresiones de interacción débil (o proyectada)¹³¹ (ecuación 27) e interacción fuerte (no proyectada)¹³³ (ecuación 28) para la constante de acoplamiento.

$$J = \frac{2(E_{BS} - E_F)}{(S_1 + S_2)^2} \quad (27)$$

$$J = \frac{(E_{BS} - E_F)}{2S_1S_2 + S_2} \quad (28)$$

Considerando que el solapamiento entre orbitales magnéticos encontrado en soluciones *broken symmetry* calculadas mediante DFT suele estar más cerca del límite de interacción débil, parece más razonable emplear la ecuación 27 que la expresión 28 a la hora de estudiar sistemas reales. Sin embargo, Ruiz *et al.*¹³³ determinaron que la aproximación de no proyectada entrega valores de constantes de acoplamiento más cercanos a cálculos de referencia que la expresión para interacción débil. Este comportamiento se asoció al error de autointeracción presente en los funcionales DFT estudiados. Al corregir este error, la expresión de interacción débil es la más precisa respecto a los cálculos de referencia, como se esperaría dada la naturaleza de la interacción de intercambio. El procedimiento para eliminar el error de autointeracción es muy costoso desde el punto de vista computacional, por lo que en este trabajo se empleará la expresión no proyectada para el cálculo de constantes de acoplamiento.

Esta metodología puede ser extendida de un modo sencillo al caso de complejos polinucleares en que existen n constantes de acoplamiento diferentes a determinar, en este caso es necesario calcular al menos $n+1$ configuraciones de espín y plantear el problema como un sistema de ecuaciones donde las incógnitas son las constantes de acoplamiento. Si las configuraciones de espín son elegidas de modo que el sistema de ecuaciones resultante sea linealmente independiente, es posible calcular el valor de todas las constantes de acoplamiento del sistema. La inclusión de un número mayor de configuraciones que las $n+1$ requeridas permite además la estimación mediante un ajuste de mínimos cuadrados del error asociado al proceso, entregando una idea de la consistencia de los valores de J entre las configuraciones escogidas.

La capacidad esta aproximación de tratar sistemas de elevada nuclearidad y de reproducir los valores de constantes de acoplamiento ajustados a través de curvas de susceptibilidad han convertido este método en el estándar actual en el estudio de sistemas que presentan intercambio magnético. La relación entre el coste computacional de la aproximación y la precisión de las constantes calculadas es notable, ya que no es extraño encontrar valores de constantes de acoplamiento en el orden de unos pocos cm^{-1} , muy por debajo de 1 kcal/mol , que es considerada una precisión adecuada para el estudio computacional de procesos químicos ($1 \text{ kcal/mol} \approx 300 \text{ cm}^{-1}$).

Otra ventaja de este método es la posibilidad de extraer valores de constantes de acoplamiento para cada par de centros de interacción, independientemente del número total de interacciones presentes en el sistema. Esta característica contrasta con las limitaciones del ajuste de constantes de acoplamiento a curvas experimentales de susceptibilidad o magnetización, donde el aumento de variables a ajustar da lugar a múltiples conjuntos de parámetros que describen igual de bien el comportamiento observado. La naturaleza y magnitud de las interacciones puede ser muy diferente entre soluciones, por lo que no se pueden extraer conclusiones sobre las características estructurales que determinan la intensidad y signo del acoplamiento, información clave para el diseño racional de nuevos compuestos magnéticos con propiedades específicas.¹³⁴

1.3.2 Parámetros de anisotropía

Como se mencionó en la sección anterior, la anisotropía magnética tiene su origen en el acoplamiento espín-órbita, ya sea por la presencia de un estado fundamental con momento angular y de espín diferente de cero o por interacción entre estados de espín. Existen diferentes maneras de incluir estos efectos en un cálculo de estructura electrónica convencional, como por ejemplo mediante la inclusión de un término adicional en el Hamiltoniano,^{135,136} a través de métodos perturbativos que consideran el acoplamiento espín-órbita sobre la función de onda convergida mediante métodos no relativistas¹³⁷⁻¹³⁹ y aproximaciones que tratan la interacción entre estados mediante la diagonalización de un Hamiltoniano construido a partir de la información obtenida de un cálculo previo.¹⁴⁰

A lo largo de este trabajo hemos empleado la metodología CASSCF+RASSI¹⁴⁰ para estudiar la anisotropía magnética de complejos de lantánidos ya que esta aproximación incluye tanto el acoplamiento espín-órbita como la naturaleza multideterminante de las funciones de onda asociadas a este tipo de compuestos. Las metodologías para el cálculo de la anisotropía basadas en un tratamiento perturbativo de la interacción orbital a partir de funciones de onda convergidas mediante cálculos DFT no son adecuadas en estos casos. Esta limitación está relacionada con la descripción monodeterminante de la función de onda asociada al método DFT y la magnitud del término espín-órbita, que impide un tratamiento perturbativo de este efecto. El cálculo CASSCF+RASSI se divide en dos pasos: (i) se calculan los estados fundamental y excitados para cada multiplicidad posible del compuesto asociada a transiciones electrónicas entre orbitales f del lantánido mediante un cálculo CASSCF,^{141,142} en este

paso también es posible corregir las energías de los estados de manera perturbativa mediante el método CASPT2,¹⁴³⁻¹⁴⁶ aunque el carácter iónico del sistema y la baja hibridación de los orbitales f con los niveles de los ligandos hacen la aproximación CASSCF adecuada para el estudio de este tipo de sistemas (ii) diagonalización de un Hamiltoniano que incorpora el acoplamiento espín-órbita empleando las energías calculadas previamente y los elementos de matriz del operador \hat{L} y \hat{S} calculados entre estados. Los estados resultantes son una mezcla de las soluciones CASSCF de diferentes valores de S y m_S , por lo que no es posible caracterizar estas soluciones a través de un número cuántico de espín S ni de momento magnético total J , excepto para el caso de iones libres.

Los parámetros del Hamiltoniano que describen el comportamiento magnético del sistema son finalmente obtenidos mediante la evaluación de la respuesta a un campo magnético orientado en un gran número de direcciones. De este modo es posible calcular factores g , parámetros de desdoblamiento a campo nulo D y parámetros de campo ligando (como por ejemplo, los parámetros de Stevens¹⁴⁷), que pueden ser empleados posteriormente para el análisis o simulación de las propiedades magnéticas de cada sistema.^{148,149}

1.3.3 Transiciones de espín

Una estimación completamente *ab initio* de la temperatura crítica (T_c) para un sistema que presenta transición de espín requiere del cálculo de la diferencia de energía entre los estados de espín y de las frecuencias vibracionales para ambas soluciones. Con esta información se puede calcular la corrección de punto cero y las contribuciones entrópicas y entálpicas a la energía libre en función de la temperatura, donde T_c corresponde a la temperatura en que las energías libres de ambos estados son exactamente iguales. A pesar del elevado número de artículos que han evaluado el desempeño de diversos métodos en este tipo de cálculos,¹⁵⁰⁻¹⁵⁷ aún no existe un consenso sobre alguna metodología que sea capaz de reproducir valores de T_c experimentales de manera consistente en un conjunto amplio de sistemas. Esta limitación está relacionada con la gran variación de la temperatura crítica respecto a pequeñas variaciones en la diferencia de energía electrónica, donde un cambio de 1 kcal/mol en la diferencia de energía electrónica puede dar lugar a una variación de varias decenas de K en la T_c calculada.

Los errores en la estabilidad relativa de los estados de espín son en general sistemáticos para varias metodologías computacionales y se han relacionado con el tratamiento del intercambio y correlación electrónicos correspondiente a cada aproximación. Los métodos que incluyen intercambio exacto (HF y CASSCF), pero que no incorporan correlación electrónica tienden a sobreestimar la estabilidad de los sistemas de espín alto.¹⁵⁸ Por otra parte, los funcionales LDA (local density approximation) tienden a estabilizar los estados de espín bajo debido al tratamiento aproximado del intercambio.¹⁵⁰ El comportamiento de los funcionales GGA (generalized gradient approximation) depende de la elección de los términos de intercambio y correlación de cada funcional, en este tipo de aproximaciones podemos destacar al funcional OPBE, que ha sido recomendado para estudios de compuestos que presentan transición de espín ya que da lugar a valores de estabilidad relativa entre estados de espín más precisos que otros funcionales de su tipo.¹⁵⁴ Finalmente, funcionales híbridos reparametrizados en sus contribuciones de intercambio y correlación (como por ejemplo B3LYP*, donde se disminuye la contribución de intercambio calculada mediante integrales bielectrónicas a un 15%, en lugar del 20% correspondiente al funcional B3LYP original) y la metodología CASPT2 tienden a dar mejores resultados debido al tratamiento más balanceado de ambas contribuciones.^{156,159} La metodología CASPT2 está asociada a un mayor coste computacional, especialmente en los cálculos de optimización de geometría y obtención de frecuencias vibracionales debido a la ausencia de derivadas analíticas para este método en los códigos de estructura electrónica, lo que implica su estimación numérica y consecuentemente, un mayor tiempo de cálculo.

A pesar de que el cálculo de la temperatura de transición es muy sensible a pequeñas variaciones de energía y depende marcadamente de la elección del funcional, Paulsen *et al.*¹⁵¹ propusieron un método para estimar tendencias en la temperatura de transición de espín para familias de compuestos relacionados estructuralmente. La idea consiste en emplear un compuesto con T_c conocida como referencia y luego calcular la diferencia de energía entre los estados de espín para el resto de las estructuras de la familia para luego compararlas con el valor calculado del sistema de referencia. De este modo es posible estimar el cambio en T_c respecto al sistema de referencia mediante la siguiente ecuación.

$$\Delta T_{1/2}^b = \frac{\Delta E_{el}^b - \Delta E_{el}^a}{\Delta S(T_{1/2})} \quad (29)$$

$\Delta T_{1/2}^b$ es la variación en la temperatura crítica entre el compuesto b y el sistema de referencia a , $\Delta E_{el}^{a,b}$ son las diferencias en energía electrónica entre los estados de espín para ambos compuestos y $\Delta S(T_{1/2})$ es la diferencia en entropía entre los estados de espín del sistema de referencia a la temperatura de transición de espín experimental.

1.4 Simulación computacional de propiedades magnéticas

Una vez calculadas las constantes de acoplamiento y parámetros de anisotropía que describen las interacciones magnéticas de un sistema en particular, la simulación de la respuesta magnética se reduce a diagonalizar el Hamiltoniano correspondiente y evaluar la magnetización o susceptibilidad para cada estado, ponderando por su ocupación a una temperatura dada. La aplicabilidad de este método está limitada por el orden (n) de la matriz del Hamiltoniano $H_{n \times n}$:

$$n = \prod_{i=1}^N (2S_i + 1) \quad (30)$$

Donde N es el número de centros magnéticos y S_i es el espín local del centro i . Los recursos computacionales necesarios crecen rápidamente al aumentar el número de centros, limitando esta aproximación a sistemas de hasta 10 a 20 centros magnéticos, dependiendo de la magnitud del espín de los centros.

Existen algunas estrategias para permitir la diagonalización de matrices de mayor orden como la implementación de algoritmos en paralelo¹⁶⁰ o la utilización de rutinas de evaluación de los elementos de matriz que aprovechan las propiedades del Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck.^{161,162} Otros métodos que permiten investigar sistemas de mayor nuclearidad son la resolución de los valores propios mediante el algoritmo de Lanczos,^{163,164} que consiste en la evaluación iterativa de los valores propios de menor energía o las simulaciones de Monte Carlo.¹⁶⁵⁻¹⁶⁷ Esta última aproximación ha sido empleada en algunos trabajos presentados en esta tesis, por lo que se presenta una breve descripción de sus fundamentos.

1.4.1 Métodos de Monte Carlo

Los métodos de Monte Carlo permiten la estimación de integrales mediante el muestreo aleatorio de puntos del espacio de fase, en lugar de la evaluación directa de la función en un gran número de puntos. Esta aproximación permite una convergencia mucho más rápida del error que el método directo, especialmente en problemas multidimensionales.¹⁶⁸ Para simular la respuesta magnética de un sistema descrito por algún tipo de Hamiltoniano de espín, es necesario evaluar el valor del observable de interés (susceptibilidad, magnetización, etc.) para cada uno de los estados poblados de acuerdo a la distribución de Boltzmann a una temperatura dada.

El método de Monte Carlo puede aplicarse en el muestreo de sistemas representados por el Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck en una representación clásica o cuántica de los espines.^{166,169,170} En la representación clásica es posible estimar directamente la energía de cada configuración de espín para seleccionar los estados que conformarán la distribución de equilibrio a una temperatura dada. Por otra parte, la representación cuántica requiere la expansión de la función de partición del sistema respecto a los elementos de matriz del Hamiltoniano,¹⁶⁶ evitando su diagonalización, lo que permite estudiar sistemas de un tamaño mayor a los accesibles a través de la diagonalización exacta del Hamiltoniano.

La ventaja de los métodos de Monte Carlo reside en la posibilidad de muestrear una región reducida del espacio de fase que representa adecuadamente la distribución de equilibrio, evitando la evaluación de puntos que no contribuyen de manera importante a la población. En la práctica, la simulación comienza con un estado inicial que genera un segundo estado mediante un pequeño cambio en la configuración (por ejemplo, invirtiendo uno de los espines), si la energía del nuevo estado es menor que la inicial, se asigna una probabilidad elevada de aceptación, que finalmente se decide mediante la generación de un número aleatorio. Si el nuevo estado es aceptado, se construye un tercer estado que sigue el mismo procedimiento anterior. Por otro lado, si el estado es rechazado, se genera un nuevo estado a partir del estado inicial y se continúa con el proceso. De este modo, los estados de mayor energía van quedando excluidos del muestreo y las nuevas configuraciones tienden a ser similares a los estados que ya se han aceptado. Tras un número determinado de pasos se consigue construir un conjunto de estados que representa función de partición del sistema.

1.4.2 Modelo de Lines

El modelo de Lines fue desarrollado para la simulación del comportamiento magnético de complejos de coordinación que no pueden ser descritos por el Hamiltoniano de espín isotrópico debido a la presencia de acoplamiento espín-órbita.¹⁷¹ La idea principal de esta aproximación consiste en reemplazar el doblete de Kramers fundamental por un espín efectivo $S=1/2$, en que el efecto del acoplamiento espín-órbita está incluido a través de un factor de Landé dependiente de la temperatura $g(T)$ y la magnitud del momento de espín está ponderada por la función $f(T)$. El acoplamiento magnético entre centros es incorporado a través de una constante de acoplamiento J .

En la actualidad, el modelo de Lines es utilizado en el estudio computacional de complejos de lantánidos^{172,173} y de metales de transición que presentan momento angular en su estado fundamental.^{174,175} Este tipo de compuestos presentan un desdoblamiento de niveles de baja energía muy complejo y altamente anisotrópico debido a la presencia de una contribución del acoplamiento espín-órbita importante. Este hecho dificulta la obtención de parámetros de desdoblamiento a campo nulo que representen el comportamiento magnético, limitación que no presenta el modelo de Lines. Por otra parte, la estimación de constantes de acoplamiento en compuestos de lantánidos mediante cálculos de estructura electrónica exige la inclusión del acoplamiento espín-órbita y una descripción multireferencial de la función de onda, requerimientos que hacen este tipo de cálculos inabordable debido a su elevado coste computacional. El acoplamiento magnético en compuestos de Gd^{III} es una excepción a esta limitación, ya que puede ser estudiado a nivel DFT debido a la ausencia de acoplamiento espín-órbita de los centros de Gd^{III} , dado el carácter isotrópico de su momento magnético y la ausencia de estados excitados cercanos en energía al estado fundamental en este tipo de iones. En este trabajo se ha empleado el modelo de Lines para simular el comportamiento magnético de complejos polinucleares de lantánidos y obtener constantes de acoplamiento ajustadas a mediciones experimentales.

1.5 Cálculo computacional de transporte electrónico

La simulación computacional a nivel atómico de la conductividad de dispositivos con una molécula conectada a dos electrodos impone de entrada varios desafíos para los códigos usualmente empleados en química computacional para sistemas

tanto moleculares como extendidos. En primer lugar, el transporte electrónico es un fenómeno fuera del equilibrio y dependiente del tiempo; por otra parte, la aplicación de una diferencia de potencial entre los electrodos necesariamente romperá cualquier periodicidad en la dirección de la transmisión de la corriente y requerirá la definición de condiciones de borde diferentes para ambos terminales. Estos requerimientos han motivado el desarrollo de rutinas específicas para la simulación de transporte electrónico basadas en diferentes programas de estructura electrónica ya existentes.¹⁷⁶⁻¹⁷⁸

La aproximación más popular en la actualidad para este tipo de cálculos es la basada en las funciones de Green fuera del equilibrio en conjunto con cálculos DFT (NEGF+DFT), este método permite explorar mecanismos de tipo coherente y elástico, aunque se pueden añadir contribuciones inelásticas a la corriente de un modo perturbativo. Existen también otros métodos fundamentados en la resolución de la *master equation*,¹⁷⁹ que permite la incorporación de mecanismos de transmisión incoherente, y en la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT), en que se puede estudiar la evolución temporal del sistema^{180,181} (ver clasificación de los mecanismos de transporte en página 29). La metodología NEGF+DFT^{182,183} se sustenta en el formalismo propuesto por Landauer en 1957.¹⁸⁴ Esta aproximación al fenómeno del transporte electrónico concibe la unión molecular como un conductor infinito que presenta una impureza responsable de la dispersión de los electrones. El cálculo de la conductividad de la unión es entonces análogo a la determinación de la probabilidad de dispersión de electrones asociada al potencial local de la impureza.

Un ejemplo simple de la aplicación del formalismo de Landauer es el caso de una onda que cruza una barrera de potencial (Figura 22), la probabilidad de transmisión es representada por la función de transmisión $T(E)$, que depende de la energía de la onda incidente.

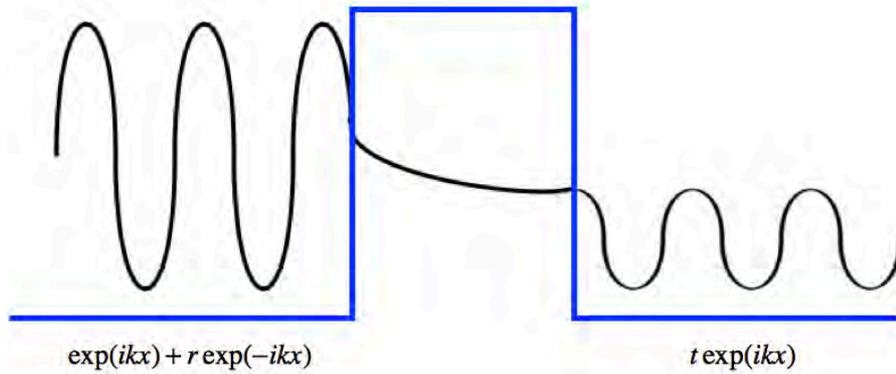


Figura 22: Transmisión de una onda (línea negra) a través de una barrera de potencial (azul). La onda incidente es reflejada con una amplitud r y transmitida con una amplitud t . La probabilidad de transmisión es $T = |t|^2$.

La función de transmisión puede ser empleada para describir el transporte electrónico a través de una unión molecular, donde la barrera es el potencial local de la molécula. En ausencia de diferencia de potencial, $T(E)$ asigna una probabilidad de transmisión electrónica en un sentido que se anula exactamente con la transmisión en el sentido opuesto, dando lugar a una corriente nula. La presencia de un voltaje provoca una diferencia en los niveles de Fermi de ambos electrodos y un intervalo de energía (ventana de potencial) en que los niveles de uno de los electrodos se encuentran ocupados mientras que los niveles del electrodo contrario se encuentran vacíos. La corriente en este caso será diferente de cero debido a que la transmisión relacionada con los electrones con energías dentro de la ventana de potencial no es compensada por una transmisión en el sentido contrario (Figura 23).

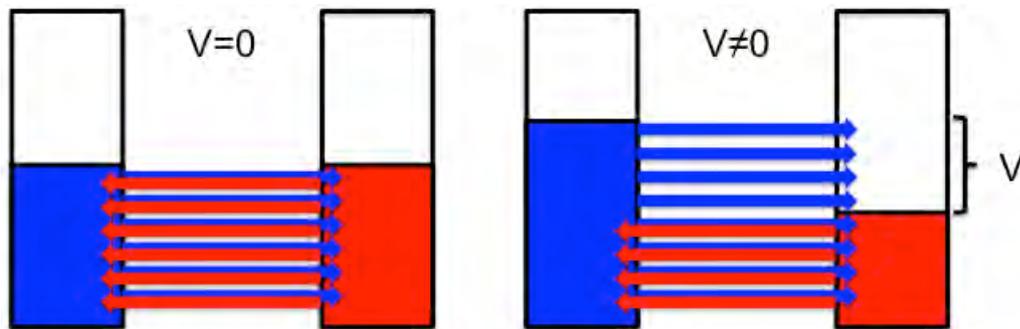


Figura 23: Transmisión electrónica en ausencia y presencia de una diferencia de potencial V . Las flechas azules y rojas representan los electrones transmitidos desde el electrodo izquierdo y derecho.

La corriente total a un voltaje V es descrita por la siguiente expresión, conocida como la ecuación de Landauer.

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int T(E) [f_L(E) - f_R(E)] dE \quad (31)$$

f_L y f_R son las funciones de distribución de Fermi para los electrodos izquierdo y derecho al voltaje V respectivamente y el factor 2 representa la degeneración de espín en sistemas de capas cerradas. Para uniones moleculares con electrones desapareados es necesario calcular una función de transmisión para cada signo de espín y la corriente total será la suma de las contribuciones de ambos canales.

El método NEGF+DFT permite obtener la función de transmisión y la corriente en función del voltaje de dispositivos moleculares a partir de cálculos de estructura electrónica a nivel DFT. Esta metodología divide la unión molecular en tres regiones: los electrodos izquierdo y derecho y la zona central (Figura 24). La región central C debe ser lo suficientemente extendida, de modo que todos los elementos del Hamiltoniano y las integrales de solapamiento entre orbitales pertenecientes a diferentes electrodos sean cero y la interacción entre electrodos ocurra estrictamente a través de la región central. Si el requerimiento anterior es satisfecho, la región de interés puede ser acotada a la zona L+C+R. Las regiones L y R son parte de los electrodos izquierdo y derecho y sus elementos del Hamiltoniano y matriz de densidad corresponden a los obtenidos a través de un cálculo periódico de cada uno de los electrodos.

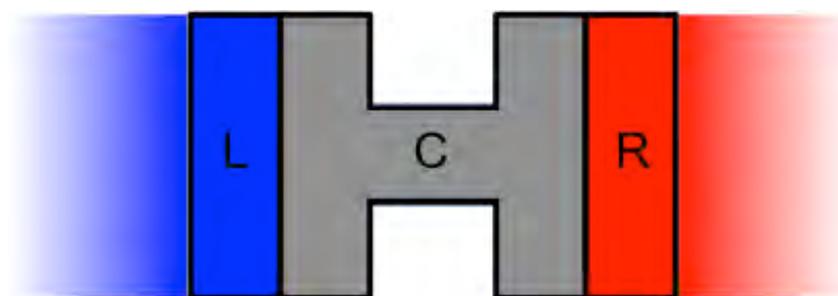


Figura 24: Regiones del electrodo izquierdo (L), derecho (R) y zona de dispersión (C) definidos en el método NEGF+DFT, el resto de los electrodos es representado en degradado. (L) y (R) corresponden a la parte finita de los electrodos que es calculada.

Las propiedades de transporte se calculan mediante la resolución del Hamiltoniano de la región finita L-C-R en lugar del sistema infinito inicial, mediante la inversión de la matriz:

$$\begin{pmatrix} H_L + \Sigma_L & V_L & 0 \\ V_L^\dagger & H_C & V_R \\ 0 & V_R^\dagger & H_R + \Sigma_R \end{pmatrix} \quad (32)$$

Donde H_L , H_C y H_R son las matrices del Hamiltoniano de las regiones izquierda, central y derecha, respectivamente. V_L y V_R describen la interacción entre la región central y los electrodos izquierdo y derecho. Σ_L y Σ_R representan la interacción entre las zonas izquierda y derecha con el resto del electrodo semi-infinito correspondiente. $H_{L/R}$ y $\Sigma_{L/R}$ son obtenidos a partir de cálculos periódicos de los electrodos.^{169,185,186}

La función de Green (o propagador) correspondiente a un Hamiltoniano arbitrario $\hat{H}(x)$ es definida como:

$$\left[E - \hat{H}(x) \right] G(x, x') = \delta(x - x') \quad (33)$$

Para Hamiltonianos que pueden ser escritos como la suma de un operador conocido H_0 y una perturbación V , las funciones de Green retardada y avanzada de sistema total pueden expresarse en función de las funciones de Green del sistema no perturbado g y la perturbación mediante la ecuación de Dyson.

$$G^{r,a}(E) = g^{r,a}(E) + g^{r,a}(E)VG^{r,a}(E) \quad (34)$$

Esta relación es útil en la descripción de uniones moleculares ya que las funciones que representan a los electrones que cruzan el dispositivo pueden ser representadas por las funciones de onda en los electrodos (sistema no perturbado), mientras que la interacción con el potencial en la unión molecular es representada por el término V . De

este modo es posible construir la matriz de densidad de los estados entrantes desde ambos electrodos.

$$D(x, y) = \sum_l \psi_l(\vec{x}) \psi_l^*(\vec{y}) n_F(\epsilon_L - \mu_L) + \sum_l \psi_r(\vec{x}) \psi_r^*(\vec{y}) n_F(\epsilon_R - \mu_R) \quad (35)$$

Donde $\psi_{l/r}$ son las funciones de onda originadas en los electrodos izquierdo y derecho y $\mu_{L/R}$ son los potenciales químicos de ambos electrodos.

En la práctica, el Hamiltoniano de las regiones izquierda, central y derecha y los términos de interacción son evaluados a través de cálculos DFT, las funciones de Green son expresadas como una función compleja e integradas mediante el teorema de residuo, lo que permite finalmente el cálculo autoconsistente de la matriz de densidad. La corriente I a un potencial V puede ser calculada mediante la siguiente expresión, que es análoga a la expresión correspondiente al formalismo de Landauer (ecuación 31).

$$I(V) = \frac{2e^2}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE [n_F(E - \mu_L) - n_F(E - \mu_R)] \times \text{Tr}[\Gamma_L(E) G^\dagger(E) \Gamma_R(E) G(E)] \quad (36)$$

$$\Gamma_{L/R}(E) = \frac{i[\Sigma_{L/R}(E) - \Sigma_{L/R}(E)^\dagger]}{2} \quad (37)$$

$$\Sigma_{L/R}(E) = V g^L(E) V^\dagger \quad (38)$$

donde $G^\dagger(E)$ es el Hermitiano conjugado de $G(E)$.

La información fundamental que se obtiene de un cálculo NEGF+DFT es la función de transmisión a una diferencia de potencial determinado para un mecanismo coherente y elástico, asociado a contactos molécula-electrodo fuertes. La corriente a un potencial V será la integral de $T(E)$ entre $E = -V/2$ y $E = V/2$ (ventana de potencial) donde el cero de energía corresponde al nivel de Fermi de los electrodos.

El análisis de $T(E)$ en conjunto con la densidad de estados proyectada en la unión molecular permite identificar los niveles que están asociados con la transmisión en el dispositivo. En la Figura 25, se compara la densidad de estados y la curva de transmisión a

potencial cero para un dispositivo formado por dos electrodos de oro contactados a través de una molécula de Fe^{II} , se puede observar que las energías en que existen picos de transmisión están asociadas a máximos de la densidad de estados en la molécula que representan los orbitales que sirven como “puente” para la transmisión electrónica. De este modo, la posición de los niveles moleculares respecto al nivel de Fermi es crucial en la transmisión del dispositivo. Otra característica que influye de manera importante en el transporte es el acoplamiento de los niveles moleculares con las bandas de los electrodos, los niveles muy localizados en la región molecular, con muy poca contribución de los electrodos no serán eficientes en la transmisión electrónica y aparecen como picos muy estrechos en la función de transmisión (por ejemplo, los dos picos que aparecen a +0,1 y +0,3 eV). Por otra parte, los niveles moleculares que se mezclan de manera importante con las bandas de los electrodos aparecen como picos ensanchados en $T(E)$ (dos picos alrededor de -1,0 eV y máximo a +1,5 eV) y contribuirán de manera importante a la corriente total si se encuentran dentro de la ventana de potencial.

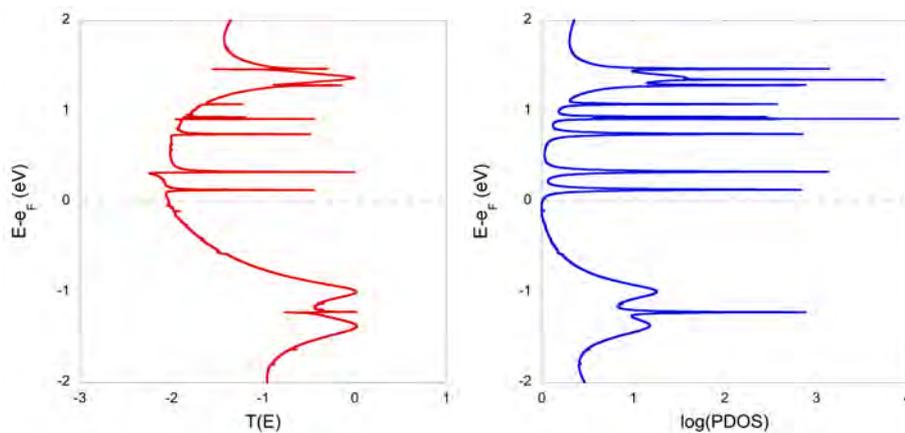


Figura 25: Función de transmisión a potencial cero (rojo) y densidad de estados proyectada en la molécula (azul) para una unión molecular formada por una molécula de Fe^{II} conectada a electrodos de oro. El nivel de Fermi es indicado mediante una línea discontinua.

En la Figura 26 se presenta la función de transmisión para el mismo sistema bajo un potencial de 0,5 V, la región de $T(E)$ que se encuentra dentro de la ventana de potencial es destacada en rojo. La función es diferente a la obtenida a potencial cero (Figura 25) debido al efecto de la diferencia de potencial aplicado en la estructura electrónica de la unión, en consecuencia, la corriente será diferente a la que se puede estimar al integrar la función de transmisión a campo cero. Calculando la corriente a

diferentes potenciales es posible construir la relación voltaje-corriente para un intervalo de potencial de interés, esta información caracteriza la respuesta eléctrica de un dispositivo molecular (curva I/V, Figura 26).

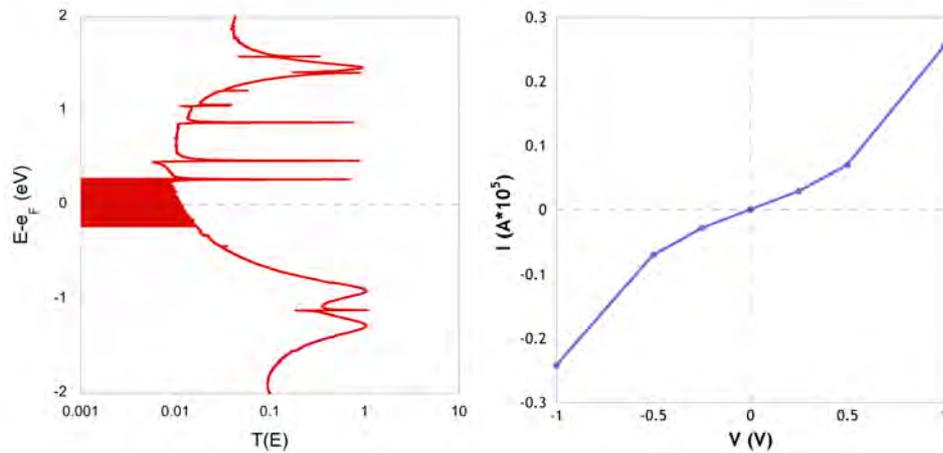


Figura 26: Izquierda: Función de transmisión a $V = 0,5$ V para el sistema presentado en la Figura 23, la ventana de potencial entre $-0,25$ V y $0,25$ V es destacada en rojo. El nivel de Fermi es indicado mediante una línea discontinua. Derecha: Curva I/V para el mismo sistema.

1.6 Referencias

- (1) Garcia, Y.; Niel, V.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*; Gütlich, P., Goodwin, H. A., Eds.; Springer: 2004.
- (2) Goodwin, H. A. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*; Gütlich, P., Goodwin, H. A., Eds.; Springer: 2004.
- (3) Gütlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 2024.
- (4) Gütlich, P.; Garcia, Y.; Goodwin, H. A. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419.
- (5) Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Niel, V.; Muñoz, M. C. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 121.
- (6) Faus, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Real, J. A.; Sletten, J. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5535.
- (7) Goodwin, H. A. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*; Gütlich, P., Goodwin, H. A., Eds.; Springer: 2004.
- (8) Garcia, Y.; Gütlich, P. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*; Gütlich, P., Goodwin, H. A., Eds.; Springer: 2004.
- (9) Morgan, G. G.; Murnaghan, K. D.; Müller-Bunz, H.; McKee, V.; Harding, C. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7192.
- (10) Krivokapic, I.; Zerara, M.; Daku, M. L.; Vargas, A.; Enachescu, C.; Ambrus, C.; Tregenna-Piggott, P.; Amstutz, N.; Krausz, E.; Hauser, A. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 364.
- (11) Hayami, S.; Komatsu, Y.; Shimizu, T.; Kamihata, H.; Lee, Y. H. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1981.
- (12) Cambi, L.; Szegö, L. *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1931**, *64*, 2591.
- (13) Ewald, A. H.; Martin, R. L.; Ross, I. G.; White, A. H. *Proc. R. Soc. Lond. A.* **1964**, *280*, 235.
- (14) Petty, R. H.; Dose, E. V.; Tweedle, M. F.; Wilson, L. J. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1064.
- (15) Koenig, E.; Madeja, K. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 48.
- (16) Judge, J. S.; Baker Jr, W. A. *Inorg. Chim. Acta* **1967**, *1*, 68.
- (17) Figgis, B. N.; Toogood, G. E. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2177.
- (18) Haddad, M. S.; Federer, W. D.; Lynch, M. W.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 131.
- (19) Real, A.; Zarembowitch, J.; Kahn, O.; Solans, X. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2939.
- (20) Haasnoot, J. G. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 131.

- (21) Newton, G. N.; Nihei, M.; Oshio, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 3031.
- (22) Muñoz, M. C.; Real, J. A. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2068.
- (23) Prins, F.; Monrabal-Capilla, M.; Osorio, E. A.; Coronado, E.; van der Zant, H. S. *J. Adv. Mater.* **2011**, 23, 1545.
- (24) Forestier, T.; Mornet, S.; Daro, N.; Nishihara, T.; Mouri, S.-i.; Tanaka, K.; Fouche, O.; Freysz, E.; Letard, J.-F. *Chem. Commun.* **2008**, 4327.
- (25) Volatron, F.; Catala, L.; Rivière, E.; Gloter, A.; Stéphan, O.; Mallah, T. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6584.
- (26) Muñoz-Lara, F. J.; Arcís-Castillo, Z.; Muñoz, M. C.; Rodríguez-Velamazán, J. A.; Gaspar, A. B.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 11126.
- (27) Cavallini, M.; Bergenti, I.; Milita, S.; Ruani, G.; Salitros, I.; Qu, Z.-R.; Chandrasekar, R.; Ruben, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 8596.
- (28) Cavallini, M.; Bergenti, I.; Milita, S.; Kengne, J. C.; Gentili, D.; Ruani, G.; Salitros, I.; Meded, V.; Ruben, M. *Langmuir* **2011**, 27, 4076.
- (29) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Monrabal-Capilla, M.; García-Martínez, J.; Pardo-Ibáñez, P. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 1359.
- (30) Ohba, M.; Yoneda, K.; Agustí, G.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A.; Yamasaki, M.; Ando, H.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; Kitagawa, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 4767.
- (31) Muñoz-Lara, F. J.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C.; Arai, M.; Kitagawa, S.; Ohba, M.; Real, J. A. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 8013.
- (32) Rodríguez-Velamazán, J. A.; González, M. A.; Real, J. A.; Castro, M.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Ohtani, R.; Ohba, M.; Yoneda, K.; Hijikata, Y.; Yanai, N.; Mizuno, M.; Ando, H.; Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 5083.
- (33) Ohtani, R.; Yoneda, K.; Furukawa, S.; Horike, N.; Kitagawa, S.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C.; Real, J. A.; Ohba, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8600.
- (34) Goodenough, J. B. *Magnetism and the Chemical Bond*; John Wiley & Sons, 1963.
- (35) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers, Inc., 1993.
- (36) Panissod, P.; Drillon, M. In *Magnetism: Molecules to Materials IV*; Miller, J. S., Drillon, M., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002, p 235.
- (37) Kahn, O.; Briat, B. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **1976**, 72, 268.
- (38) Willett, R. D.; Gatteschi, D.; Kahn, O. *Magneto-structural correlations in exchange coupled systems*; NATO Scientific Affairs Division by D. Reidel Pub. Co., 1985.

- (39) Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3683.
- (40) Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 268.
- (41) Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Villain, J. *Molecular Nanomagnets*; Oxford University Press: Oxford, 2006.
- (42) Casimir, H. B. G.; du Pré, F. K. *Physica* **1938**, *5*, 507.
- (43) Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.* **1941**, *9*, 341.
- (44) Gómez-Coca, S.; Cremades, E.; Aliaga-Alcalde, N.; Ruiz, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7010.
- (45) Villain, J.; Hartman-Boutron, F.; Sessoli, R.; Rettori, A. *Europhys. Lett.* **1994**, *27*, 159.
- (46) Habib, F.; Lin, P.-H.; Long, J.; Korobkov, I.; Wernsdorfer, W.; Murugesu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8830.
- (47) Thomas, L.; Lionti, F.; Ballou, R.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barbara, B. *Nature* **1996**, *383*, 145.
- (48) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; J., V. *Molecular Nanomagnets*; Oxford University Press, 2006.
- (49) Troiani, F.; Bellini, V.; Affronte, M. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 054428.
- (50) Powell, A. K.; Heath, S. L.; Gatteschi, D.; Pardi, L.; Sessoli, R.; Spina, G.; Del Giallo, F.; Pieralli, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2491.
- (51) Larionova, J.; Gross, M.; Pilkington, M.; Andres, H.; Stoeckli-Evans, H.; Güdel, H. U.; Decurtins, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1605.
- (52) Zhong, Z. J.; Seino, H.; Mizobe, Y.; Hidai, M.; Fujishima, A.; Ohkoshi, S.-i.; Hashimoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2952.
- (53) Murugesu, M.; Habrych, M.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4766.
- (54) Low, D. M.; Jones, L. F.; Bell, A.; Brechin, E. K.; Mallah, T.; Rivière, E.; Teat, S. J.; McInnes, E. J. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3781.
- (55) Stamatatos, T. C.; Abboud, K. A.; Wernsdorfer, W.; Christou, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 884.
- (56) Ako, A. M.; Hewitt, I. J.; Mereacre, V.; Clérac, R.; Wernsdorfer, W.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 4926.
- (57) Neese, F.; Pantazis, D. A. *Faraday Discuss.* **2011**, *148*, 229.
- (58) Cirera, J.; Ruiz, E.; Alvarez, S.; Neese, F.; Kortus, J. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4078.

- (59) Ruiz, E.; Cirera, J.; Cano, J.; Alvarez, S.; Loose, C.; Kortus, J. *Chem. Commun.* **2008**, 52.
- (60) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.-y.; Kaizu, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694.
- (61) AlDamen, M. A.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Marti-Gastaldo, C.; Gaita-Ariño, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8874.
- (62) AlDamen, M. A.; Cardona-Serra, S.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Ariño, A.; Martí-Gastaldo, C.; Luis, F.; Montero, O. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3467.
- (63) Jeletic, M.; Lin, P.-H.; Le Roy, J. J.; Korobkov, I.; Gorelsky, S. I.; Murugesu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19286.
- (64) Layfield, R. A.; McDouall, J. J. W.; Sulway, S. A.; Tuna, F.; Collison, D.; Winpenny, R. E. P. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4442.
- (65) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110.
- (66) Zhang, P.; Guo, Y.-N.; Tang, J. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1728.
- (67) Sessoli, R.; Powell, A. K. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2328.
- (68) Sorace, L.; Benelli, C.; Gatteschi, D. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3092.
- (69) Rinehart, J. D.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12558.
- (70) Freedman, D. E.; Harman, W. H.; Harris, T. D.; Long, G. J.; Chang, C. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1224.
- (71) Zadrozny, J. M.; Liu, J.; Piro, N. A.; Chang, C. J.; Hill, S.; Long, J. R. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3927.
- (72) Poulten, R. C.; Page, M. J.; Algarra, A. G.; Le Roy, J. J.; López, I.; Carter, E.; Llobet, A.; Macgregor, S. A.; Mahon, M. F.; Murphy, D. M.; Murugesu, M.; Whittlesey, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13640.
- (73) Zadrozny, J. M.; Xiao, D. J.; Atanasov, M.; Long, G. J.; Grandjean, F.; Neese, F.; Long, J. R. *Nature Chem.* **2013**, *5*, 577.
- (74) Blagg, R. J.; Ungur, L.; Tuna, F.; Speak, J.; Comar, P.; Collison, D.; Wernsdorfer, W.; McInnes, E. J. L.; Chibotaru, L. F.; Winpenny, R. E. P. *Nature Chem.* **2013**, *5*, 673.
- (75) Ganivet, C. R.; Ballesteros, B.; de la Torre, G.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Torres, T. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1457.

- (76) Rinehart, J. D.; Fang, M.; Evans, W. J.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14236.
- (77) Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277.
- (78) Bumm, L. A.; Arnold, J. J.; Cygan, M. T.; Dunbar, T. D.; Burgin, T. P.; Jones, L.; Allara, D. L.; Tour, J. M.; Weiss, P. S. *Science* **1996**, *271*, 1705.
- (79) Reed, M. A.; Zhou, C.; Muller, C. J.; Burgin, T. P.; Tour, J. M. *Science* **1997**, *278*, 252.
- (80) Huber, R.; González, M. T.; Wu, S.; Langer, M.; Grunder, S.; Horhoiu, V.; Mayor, M.; Bryce, M. R.; Wang, C.; Jitchati, R.; Schönenberger, C.; Calame, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1080.
- (81) Li, Z.; Li, B.; Yang, J.; Hou, J. G. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 954.
- (82) Zyazin, A. S.; van der Zant, H. S. J.; Wegewijs, M. R.; Cornia, A. *Synth. Met.* **2011**, *161*, 591.
- (83) Meng, F.; Hervault, Y.-M.; Norel, L.; Costuas, K.; Van Dyck, C.; Geskin, V.; Cornil, J.; Hng, H. H.; Rigaut, S.; Chen, X. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3113.
- (84) van der Zant, H. S. J.; Kervennic, Y.-V.; Poot, M.; O'Neill, K.; de Groot, Z.; Thijssen, J. M.; Heersche, H. B.; Stuhr-Hansen, N.; Bjornholm, T.; Vanmaekelbergh, D.; van Walree, C. A.; Jenneskens, L. W. *Faraday Discuss.* **2006**, *131*, 347.
- (85) Park, H.; Park, J.; Lim, A. K. L.; Anderson, E. H.; Alivisatos, A. P.; McEuen, P. L. *Nature* **2000**, *407*, 57.
- (86) Burzurí, E.; Zyazin, A. S.; Cornia, A.; van der Zant, H. S. J. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 147203.
- (87) Li, T.; Hu, W.; Zhu, D. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 286.
- (88) Chen, F.; Li, X.; Hihath, J.; Huang, Z.; Tao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15874.
- (89) Mayor, M.; Weber, H. B.; Reichert, J.; Elbing, M.; von Hänisch, C.; Beckmann, D.; Fischer, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5834.
- (90) Patrone, L.; Palacin, S.; Bourgoïn, J. P.; Lagoute, J.; Zambelli, T.; Gauthier, S. *Chem. Phys.* **2002**, *281*, 325.
- (91) Kristensen, I. S.; Mowbray, D. J.; Thygesen, K. S.; Jacobsen, K. W. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 374101.
- (92) Ke, S.-H.; Baranger, H. U.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15897.
- (93) Wold, D. J.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2970.

-
- (94) Salomon, A.; Cahen, D.; Lindsay, S.; Tomfohr, J.; Engelkes, V. B.; Frisbie, C. D. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1881.
- (95) Kushmerick, J. G.; Holt, D. B.; Pollack, S. K.; Ratner, M. A.; Yang, J. C.; Schull, T. L.; Naciri, J.; Moore, M. H.; Shashidhar, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10654.
- (96) Beebe, J. M.; Engelkes, V. B.; Miller, L. L.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11268.
- (97) Kim, W. Y.; Choi, Y. C.; Min, S. K.; Cho, Y.; Kim, K. S. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2319.
- (98) Launay, J.-P.; Verdaguer, M. *Electrons in Molecules*; Oxford University Press, 2013.
- (99) Ohnishi, H.; Kondo, Y.; Takayanagi, K. *Nature* **1998**, *395*, 780.
- (100) Wharam, D. A.; Thornton, T. J.; Newbury, R.; Pepper, M.; Ahmed, H.; Frost, J. E. F.; Hasko, D. G.; Peacock, D. C.; Ritchie, D. A.; Jones, G. A. C. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1988**, *21*, L209.
- (101) van Wees, B. J.; van Houten, H.; Beenakker, C. W. J.; Williamson, J. G.; Kouwenhoven, L. P.; van der Marel, D.; Foxon, C. T. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 848.
- (102) Chen, W.; Widawsky, J. R.; Vázquez, H.; Schneebeli, S. T.; Hybertsen, M. S.; Breslow, R.; Venkataraman, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17160.
- (103) Cheng, Z. L.; Skouta, R.; Vazquez, H.; Widawsky, J. R.; Schneebeli, S.; Chen, W.; Hybertsen, M. S.; Breslow, R.; Venkataraman, L. *Nature Nanotech.* **2011**, *6*, 353.
- (104) Park, J.; Pasupathy, A. N.; Goldsmith, J. I.; Chang, C.; Yaish, Y.; Petta, J. R.; Rinkoski, M.; Sethna, J. P.; Abruña, H. D.; McEuen, P. L.; Ralph, D. C. *Nature* **2002**, *417*, 722.
- (105) Kondo, J. *Prog. Theor. Phys.* **1964**, *32*, 37.
- (106) De Haas, W. J.; De Boer, J.; Van den Berg, G. J. *Physica* **1935**, *2*, 453.
- (107) Pease, A. R.; Jeppesen, J. O.; Stoddart, J. F.; Luo, Y.; Collier, C. P.; Heath, J. R. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 433.
- (108) del Valle, M.; Gutierrez, R.; Tejedor, C.; Cuniberti, G. *Nature Nanotech.* **2007**, *2*, 176.
- (109) Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A. *Nature* **2000**, *408*, 541.

- (110) Mativetsky, J. M.; Pace, G.; Elbing, M.; Rampi, M. A.; Mayor, M.; Samori, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9192.
- (111) Tans, S. J.; Dekker, C. *Nature* **2000**, *404*, 834.
- (112) Song, H.; Kim, Y.; Jang, Y. H.; Jeong, H.; Reed, M. A.; Lee, T. *Nature* **2009**, *462*, 1039.
- (113) Nitzan, A.; Ratner, M. A. *Science* **2003**, *300*, 1384.
- (114) Ho Choi, S.; Kim, B.; Frisbie, C. D. *Science* **2008**, *320*, 1482.
- (115) Robertson, N.; McGowan, C. A. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 96.
- (116) Baibich, M. N.; Broto, J. M.; Fert, A.; Van Dau, F. N.; Petroff, F.; Etienne, P.; Creuzet, G.; Friederich, A.; Chazelas, J. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 2472.
- (117) Binasch, G.; Grünberg, P.; Saurenbach, F.; Zinn, W. *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 4828.
- (118) Liang, W.; Shores, M. P.; Bockrath, M.; Long, J. R.; Park, H. *Nature* **2002**, *417*, 725.
- (119) Dieny, B.; Speriosu, V. S.; Parkin, S. S. P.; Gurney, B. A.; Wilhoit, D. R.; Mauri, D. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1297.
- (120) Bogani, L.; Wernsdorfer, W. *Nature Mater.* **2008**, *7*, 179.
- (121) Urdampilleta, M.; Klyatskaya, S.; Cleuziou, J. P.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. *Nature Mater.* **2011**, *10*, 502.
- (122) Baadji, N.; Sanvito, S. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 217201.
- (123) Alam, M. S.; Stocker, M.; Gieb, K.; Müller, P.; Haryono, M.; Student, K.; Grohmann, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1159.
- (124) Osorio, E. A.; Moth-Poulsen, K.; van der Zant, H. S. J.; Paaske, J.; Hedegård, P.; Flensberg, K.; Bendix, J.; Bjørnholm, T. *Nano Lett.* **2009**, *10*, 105.
- (125) Meded, V.; Bagrets, A.; Fink, K.; Chandrasekar, R.; Ruben, M.; Evers, F.; Bernard-Mantel, A.; Seldenthuis, J. S.; Beukman, A.; van der Zant, H. S. J. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 245415.
- (126) Miyamachi, T.; Gruber, M.; Davesne, V.; Bowen, M.; Boukari, S.; Joly, L. Ø.; Scheurer, F.; Rogez, G.; Yamada, T. K.; Ohresser, P.; Beaurepaire, E.; Wulfhekel, W. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 938.
- (127) Wagner, S.; Kisslinger, F.; Ballmann, S.; Schramm, F.; Chandrasekar, R.; Bodenstein, T.; Fuhr, O.; Secker, D.; Fink, K.; Ruben, M.; Weber, H. B. *Nature Nanotech.* **2013**, *8*, 575.
- (128) Malmqvist, P. Ö.; Pierloot, K.; Shahi, A. R. M.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*.

- (129) Snyder, G. J. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 5272.
- (130) Queralt, N.; Taratiel, D.; de Graaf, C.; Caballol, R.; Cimiraaglia, R.; Angeli, C. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 994.
- (131) Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737.
- (132) Soda, T.; Kitagawa, Y.; Onishi, T.; Takano, Y.; Shigeta, Y.; Nagao, H.; Yoshioka, Y.; Yamaguchi, K. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 223.
- (133) Ruiz, E.; Alvarez, S.; Cano, J.; Polo, V. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*.
- (134) Cremades, E.; Cauchy, T.; Cano, J.; Ruiz, E. *Dalton Trans.* **2009**, 5873.
- (135) Fernández-Seivane, L.; Oliveira, M. A.; Sanvito, S.; Ferrer, J. *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, 7999.
- (136) Cuadrado, R.; Cerdá, J. I. *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*, 086005.
- (137) Neese, F.; Solomon, E. I. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6568.
- (138) Neese, F. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*.
- (139) Pederson, M. R.; Khanna, S. N. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 9566.
- (140) Malmqvist, P. Å.; Roos, B. O.; Schimmelpfennig, B. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *357*, 230.
- (141) Siegbahn, P. E. M.; Almlöf, J.; Heiberg, A.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 2384.
- (142) Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Siegbahn, P. E. M. *Chem. Phys.* **1980**, *48*, 157.
- (143) Ghigo, G.; Roos, B. O.; Malmqvist, P. Å. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *396*, 142.
- (144) Finley, J.; Malmqvist, P. Å.; Roos, B. O.; Serrano-Andrés, L. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *288*, 299.
- (145) Roos, B. O.; Andersson, K. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 215.
- (146) Andersson, K.; Malmqvist, P. Å.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218.
- (147) Stevens, K. W. H. *Proc. Phys. Soc. A* **1952**, *65*, 209.
- (148) Chibotaru, L. F.; Ungur, L. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 246403.
- (149) Chibotaru, L. F.; Ungur, L. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*.
- (150) Paulsen, H.; Schünemann, V.; Wolny, J. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 628.
- (151) Paulsen, H.; Trautwein, A. X. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*; Gülich, P., Goodwin, H. A., Eds.; Springer: 2004, p 197.
- (152) Ye, S.; Neese, F. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 772.
- (153) Zein, S.; Borshch, S. A.; Fleurat-Lessard, P.; Casida, M. E.; Chermette, H. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 014105.
- (154) Swart, M. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 2057.

- (155) Pápai, M.; Vankó, G.; de Graaf, C.; Rozgonyi, T. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *9*, 509.
- (156) Lawson Daku, L. M.; Aquilante, F.; Robinson, T. W.; Hauser, A. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 4216.
- (157) Cirera, J.; Paesani, F. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 8194.
- (158) Paulsen, H.; Duelund, L.; Winkler, H.; Toftlund, H.; Trautwein, A. X. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2201.
- (159) Reiher, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6928.
- (160) Ramos, E.; Roman, J. E.; Cardona-Serra, S.; Clemente-Juan, J. M. *Comput. Phys. Commun.* **2010**, *181*, 1929.
- (161) Borrás-Almenar, J. J.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Tsukerblat, B. S. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 985.
- (162) Chilton, N. F.; Anderson, R. P.; Turner, L. D.; Soncini, A.; Murray, K. S. *J. Comput. Chem.* **2013**, *34*, 1164.
- (163) Jaklič, J.; Prelovšek, P. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 5065.
- (164) Jaklič, J.; Prelovšek, P. *Adv. Phys.* **2000**, *49*, 1.
- (165) Sandvik, A. W.; Kurkijärvi, J. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 5950.
- (166) Sandvik, A. W. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, R14157.
- (167) Sandvik, A. W. *AIP Conf. Proc.* **2010**, *1297*, 135.
- (168) Katzgraber, H. G. *Arxiv Preprint* **2009**, *arXiv:0905.1629v3 [cond-mat.stat-mech]*.
- (169) Wolff, U. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 361.
- (170) Swendsen, R. H.; Wang, J.-S. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 86.
- (171) Lines, M. E. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 2977.
- (172) Venugopal, A.; Tuna, F.; Spaniol, T. P.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Okuda, J.; Layfield, R. A. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 901.
- (173) Ungur, L.; Langley, S. K.; Hooper, T. N.; Moubaraki, B.; Brechin, E. K.; Murray, K. S.; Chibotaru, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18554.
- (174) Fortier, S.; Le Roy, J. J.; Chen, C.-H.; Vieru, V.; Murugesu, M.; Chibotaru, L. F.; Mindiola, D. J.; Caulton, K. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14670.
- (175) Ungur, L.; Thewissen, M.; Costes, J.-P.; Wernsdorfer, W.; Chibotaru, L. F. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6328.
- (176) Brandbyge, M.; Mozos, J.-L.; Ordejón, P.; Taylor, J.; Stokbro, K. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 165401.
- (177) Rungger, I.; Sanvito, S. *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 035407.

- (178) Ozaki, T.; Nishio, K.; Kino, H. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 035116.
- (179) Burke, K.; Car, R.; Gebauer, R. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 146803.
- (180) Cheng, C.-L.; Evans, J. S.; Van Voorhis, T. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 155112.
- (181) Stefanucci, G.; Almladh, C. O. *Europhys. Lett.* **2004**, *67*, 14.
- (182) Cuevas, J. C.; Scheer, E. *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment*; World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2010.
- (183) Taylor, J.; Guo, H.; Wang, J. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 245407.
- (184) Landauer, R. *IBM J. Res. Dev.* **1957**, *1*, 223.
- (185) Williams, A. R.; Feibelman, P. J.; Lang, N. D. *Phys. Rev. B* **1982**, *26*, 5433.
- (186) Lopez-Sancho, M. P.; Lopez-Sancho, J. M.; Rubio, J. J. *Phys. F: Met. Phys.* **1984**, *14*, 1205.

2 Justificación y objetivos

2.1 Transporte electrónico en complejos de metales de transición	71
2.1.1 Artículo 1:	
<i>Coherent transport through spin-crossover single molecules</i>	<i>71</i>
2.2 Transiciones de espín en compuestos de tipo clatrato de Hofmann.....	72
2.2.1 Artículo 2:	
<i>Enhanced bistability by guest inclusion in Fe(II) spin crossover porous coordination polymers.....</i>	<i>72</i>
2.2.2 Artículo 3:	
<i>Reversible chemisorption and sensing of sulfur dioxide in a spin crossover porous coordination polymer.....</i>	<i>73</i>
2.2.3 Artículo 4:	
<i>Guest Modulation of Spin Crossover Transition Temperature in a Porous Fe^{II} Metal-Organic Framework: Experimental and Periodic DFT Studies</i>	<i>73</i>
2.3 Anisotropía en complejos de lantánidos	74
2.3.1 Artículo 5:	
<i>Shedding light on the single-molecule magnet behavior of mononuclear Dy^{III} complexes.....</i>	<i>74</i>
2.3.2 Artículo 6:	
<i>Two 3d-4f nanomagnets formed via a two-step in situ reaction of picolinaldehyde.....</i>	<i>75</i>
2.3.3 Artículo 7:	
<i>Unprecedented ferromagnetic dipolar interaction in a dinuclear holmium(III) complex: a combined experimental and theoretical study.....</i>	<i>76</i>

2.3.4 Artículo 8:	
	<i>Cu^{II}-Gd^{III} Cryogenic Magnetic Refrigerants and Cu₈Dy₉ Single-Molecule Magnet Generated via In-Situ Reactions of Picolinaldehyde and Acetylpyridine: Experimental and Theoretical Study</i> 76
2.4 Intercambio magnético en complejos polinucleares 77
2.4.1 Artículo 9:	
	<i>Theoretical study of exchange coupling in 3d-Gd complexes: large magnetocaloric effect systems</i> 77
2.4.2 Artículo 10:	
	<i>Hexanuclear copper(II) cages built on a central {μ₃-O···H···μ₃-O} moiety, 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanolato and capping R-phosphonates: crystal structures, magnetic behavior, and DFT studies</i> 78
2.4.3 Artículo 11:	
	<i>Spins on a curved surface: an Fe^{III}₁₄ferracalixarene</i> 78

2.1 Transporte electrónico en complejos de metales de transición

2.1.1 Artículo 1:

Coherent transport through spin-crossover single molecules. J. Am. Chem. Soc.
2012, 134, 777-779.

Las moléculas que presentan transición de espín se han propuesto como sistemas con aplicación potencial en electrónica molecular ya que el estado de espín en este tipo de compuestos puede ser controlado por estímulos externos como luz, presión o temperatura. Por otra parte, las diferencias en propiedades físicas (ópticas, eléctricas y magnéticas) entre los estados de espín suelen permitir una rápida detección del estado en que se encuentra una muestra en particular. Los sistemas que presentan transición de espín pueden estar caracterizados por una temperatura crítica en el entorno de la temperatura ambiente lo que permitiría su operación en condiciones suaves, a diferencia de los imanes unimoleculares, donde sólo es posible observar una relajación lenta de la magnetización a temperaturas muy bajas.

A pesar de la variedad de propiedades físicas que permitirían implementar dispositivos lógicos, los sistemas actuales están basados esencialmente en propiedades eléctricas de los materiales que los componen. Debido a esto el estudio de las propiedades de transporte electrónico de compuestos con transición de espín es interesante ya que permite explorar las posibilidades que ofrecería el control de la corriente eléctrica en un dispositivo que incorpore este tipo de moléculas.

El objetivo del trabajo es estudiar a nivel teórico las propiedades de transporte electrónico de un dispositivo modelo compuesto por dos electrodos de oro unidos por una molécula que presenta transición de espín. Se empleó la metodología de las funciones de Green fuera del equilibrio (NEGF) junto con cálculos DFT mediante el programa Transiesta.

Dentro de esta tesis doctoral se han realizado los cálculos de transporte electrónico mediante el método NEGF+DFT para ambos estados de espín, se han tratado los datos de

transmisión y densidad de estados, genero las figuras y participo en la redacción del artículo.

2.2 Transiciones de espín en compuestos de tipo clatrato de Hofmann

2.2.1 Artículo 2:

Enhanced bistability by guest inclusion in Fe(II) spin crossover porous coordination polymers. Chem. Commun. 2012, 48, 4686-4688.

Esta investigación se realizó en colaboración con el grupo del profesor José Antonio Real de la Universidad de Valencia. El estudio trata sobre las propiedades de transición de espín de la red metalo-orgánica tipo clatrato de Hofmann $\{[Fe^{II}(\text{pirazina})][M(\text{CN})_4]\}$ $M = \text{Pt}, \text{Pd}$ y su interacción huésped-anfitrión con tiourea. La absorción de moléculas pequeñas por parte de la red modifica su temperatura de transición de espín, motivo por el cual se han estudiado estos sistemas como sensores de gases. El objetivo de la sección computacional del trabajo es comprender las modificaciones tanto geométricas como de estructura electrónica que induce la absorción de tiourea y estudiar las interacciones huésped-anfitrión que dan lugar a dichas modificaciones. Se emplearon cálculos basados en la teoría de funcional de la densidad (DFT) y análisis de interacciones mediante curvas COD (Crystal Orbital Displacement). Representación desarrollada previamente en nuestro grupo para analizar densidades de estados en sistemas complejos.

Dentro de esta tesis doctoral se han realizado los cálculos DFT en sistemas periódicos mediante el programa SIESTA, genero las curvas COD y gráficas de densidad de estados proyectada y participo en la redacción de la sección computacional.

2.2.2 Artículo 3:

Reversible chemisorption and sensing of sulfur dioxide in a spin crossover porous coordination polymer. Inorg. Chem., 2013, 52, 12777–12783.

Esta investigación es una continuación de la colaboración con el grupo del profesor José Antonio Real, en que se ha estudiado la interacción de la red {[Fe^{II}(pirazina)][Pt(CN)₄]} con dióxido de azufre. En esta ocasión, la molécula absorbida se encuentra en fase gaseosa, a diferencia del estudio anterior donde se investigó la absorción de moléculas en estado líquido. El objetivo de la parte computacional es nuevamente la racionalización de los cambios en las propiedades de transición de espín del clatrato en función de las interacciones huésped-anfitrión para ambos estados de espín. Por otra parte, se estudió la conformación de la molécula huésped absorbida dentro del clatrato y su relación con las interacciones orbitales entre el dióxido de azufre y la red {[Fe^{II}(pirazina)][Pt(CN)₄]}.

Dentro de esta tesis doctoral se han realizado los cálculos DFT en sistemas periódicos mediante el programa SIESTA y se han generado las curvas COD, gráficas de densidad de estados proyectada y orbitales moleculares. Finalmente, se ha participado en la redacción de la sección computacional del artículo.

2.2.3 Artículo 4:

Guest Modulation of Spin Crossover Transition Temperature in a Porous Fe^{II} Metal-Organic Framework: Experimental and Periodic DFT Studies

Esta investigación es una tercera colaboración con el grupo del profesor José Antonio Real. En el artículo se presenta una caracterización estructural y de propiedades magnéticas de tres nuevos sistemas huésped-anfitrión del clatrato de Hofmann {[Fe^{II}(pirazina)][Pt(CN)₄]}, en presencia de furano, pirrol y tiofeno. En la sección computacional del artículo se han estudiado estos tres nuevos sistemas, además de los clatratos en presencia de pirazina, disulfuro de carbono y yodo molecular, cuya síntesis y caracterización había sido publicada con anterioridad por el grupo de José Antonio Real. También se incluyeron las moléculas huésped tiourea y dióxido de azufre, previamente

estudiadas en nuestro grupo. El objetivo de la sección computacional del artículo es el estudio de las propiedades huésped-anfitrión de $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pirazina})][\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ en un conjunto amplio de moléculas absorbidas para extraer conclusiones más generales acerca de las tendencias en conformación de absorción, distorsión del clatrato y energía de interacción para estos sistemas. Por otra parte, se busca evaluar el desempeño de la metodología computacional en propiedades estructurales y de transición de espín.

Dentro de esta tesis doctoral se han realizado los cálculos DFT en sistemas periódicos mediante el programa SIESTA, analizado el desempeño de la metodología, generado las curvas COD, gráficas de densidad de estados proyectada y orbitales moleculares. También se ha participado en la redacción de la sección computacional del artículo.

2.3 Anisotropía en complejos de lantánidos

2.3.1 Artículo 5:

Shedding light on the single-molecule magnet behavior of mononuclear Dy^{III} complexes

A pesar de que un número importante de imanes unimoleculares mononucleares basados en lantánidos han sido publicados en los últimos años, no existen criterios claros sobre las condiciones estructurales que favorecen la relajación lenta de magnetización en este tipo de compuestos. Por otra parte, no existe un estudio computacional empleando métodos basados en cálculos de estructura electrónica que englobe un número importante de compuestos experimentales y que permita obtener conclusiones generales sobre la relación entre los parámetros calculados y las propiedades magnéticas experimentales.

El objetivo de este trabajo es estudiar las propiedades magnéticas de un conjunto de compuestos de Dy^{III} publicados en literatura mediante el método CASSCF+RASSI y comparar las propiedades de imán unimolecular determinadas por medidas de susceptibilidad en presencia de un campo alternante con los parámetros del Hamiltoniano de espín y energías obtenidos a través del cálculo. A partir de esta información se intentarán establecer relaciones entre la estructura molecular y la presencia de

comportamiento de imán unimolecular. La metodología empleada es particularmente apropiada para este tipo de sistemas ya que permite incorporar la naturaleza multiconfiguracional de la función de onda en compuestos de lantánidos y el efecto del acoplamiento espín-órbita.

Dentro de esta tesis doctoral se han realizado los cálculos de tipo CASSCF+RASSI mediante el programa MOLCAS, generado las figuras y tablas y se ha redactado el artículo.

2.3.2 Artículo 6:

Two 3d-4f nanomagnets formed via a two-step in situ reaction of picolinaldehyde.
Chem. Commun. **2013**, 49, 6549-6551.

Este trabajo es una colaboración con el grupo del profesor Ming-Liang Tong de la Universidad Sun Yat-Sen en Guangzhou, China. El objetivo del estudio teórico es investigar las propiedades magnéticas de los dos compuestos presentados en el artículo, [Dy₂Cu₇] y [Gd₆Cu₁₂]. El compuesto de Dy^{III} es un imán unimolecular y el de Gd^{III} presenta efecto magnetocalórico. Para el compuesto de Dy^{III} se empleó la metodología CASSCF+RASSI y el modelo de Lines para el ajuste de la curva de susceptibilidad.

Dentro de esta tesis doctoral se han realizado los cálculos de tipo CASSCF+RASSI (MOLCAS) y DFT mediante el programa ORCA, simulaciones de la susceptibilidad magnética y magnetización a través del modelo de Lines (programa POLY_ANISO). Se generaron las figuras relacionadas con el complejo Dy₂Cu₇ y se ha participado en la redacción de la sección correspondiente. El trabajo teórico basado en cálculos DFT relacionado con el compuesto Gd₆Cu₁₂ fue realizado por la doctoranda Silvia Gómez-Coca.

2.3.3 Artículo 7:

Unprecedented ferromagnetic dipolar interaction in a dinuclear holmium(III) complex: a combined experimental and theoretical study. Chem. Commun., 2013, 49, 9341-9343.

Este trabajo es una segunda colaboración con el grupo del profesor Ming-Liang Tong de la Universidad Sun Yat-Sen en Guangzhou, China. El objetivo del estudio teórico es investigar las propiedades magnéticas de un nuevo compuesto dinuclear de Ho presentado en el artículo. Este compuesto presenta interacción ferromagnética entre los dos centros metálicos que lo componen, comportamiento inédito en dímeros de Ho. El objetivo del estudio computacional es comprender los parámetros estructurales que determinan el tipo de interacción magnética en este tipo de compuestos y racionalizar de este modo el inusual comportamiento magnético del complejo presentado. En este estudio se empleó la metodología CASSCF+RASSI para los cálculos de estructura electrónica y el modelo de Lines para el ajuste de las curvas experimentales de susceptibilidad magnética y magnetización.

Dentro de esta tesis doctoral se han realizado los cálculos de tipo CASSCF+RASSI (MOLCAS), simulaciones de la susceptibilidad magnética y magnetización a través del modelo de Lines (programa POLY_ANISO), se han generado las figuras relacionadas con los resultados teóricos y participado en la redacción de la sección computacional del artículo.

2.3.4 Artículo 8:

Cu^{II}-Gd^{III} Cryogenic Magnetic Refrigerants and Cu₈Dy₉ Single-Molecule Magnet Generated via In-Situ Reactions of Picolinaldehyde and Acetylpyridine: Experimental and Theoretical Study.

Este trabajo es una tercera colaboración con el grupo del profesor Ming Liang Tong de la Universidad Sun Yat-Sen en Guangzhou, China. En el artículo se presenta la síntesis, caracterización estructural y propiedades magnéticas de cuatro nuevos sistemas basados en lantánidos y metales de transición: una cadena de Gd^{III}Cu^{II} y tres compuestos

moleculares polinucleares ($[\text{Gd}_4\text{Cu}_8]$, $[\text{Gd}_9\text{Cu}_8]$ y $[\text{Dy}_9\text{Cu}_8]$). El objetivo de la sección computacional del artículo es el estudio de las propiedades de imán unimolecular del compuesto de Dy^{III} y las propiedades magnetocalóricas de los derivados de Gd^{III} .

Dentro de esta tesis doctoral se han realizado los cálculos de tipo CASSCF+RASSI (MOLCAS) y las figuras relacionadas con el complejo $[\text{Dy}_9\text{Cu}_8]$ y se ha participado en la redacción de la sección correspondiente. El trabajo teórico basado en cálculos DFT relacionado con los complejos de Gd^{III} fue realizado por la doctoranda Silvia Gómez-Coca.

2.4 Intercambio magnético en complejos polinucleares

2.4.1 Artículo 9:

Theoretical study of exchange coupling in 3d-Gd complexes: large magnetocaloric effect systems. J. Am. Chem. Soc. **2012**, 134, 10532-10542.

Una de las aplicaciones relativas al magnetismo de los lantánidos es la utilización de óxidos de gadolinio como refrigerantes magnéticos. Un campo de investigación activo en la actualidad es la búsqueda de nuevos compuestos con mejores propiedades como refrigerantes que los utilizados comercialmente. El desempeño como refrigerante magnético de un material dependerá de una serie de propiedades como la entropía magnética del estado fundamental y su dependencia con el campo magnético, la conductividad térmica y el peso molecular. De estas propiedades dependerá la intensidad del campo magnético aplicado para conseguir el efecto magnetocalórico y el descenso en temperatura que se logrará en cada ciclo de refrigeración. El objetivo de este estudio es comprender la relación entre las interacciones magnéticas en compuestos de Gd y la variación de entropía magnética y de este modo obtener conclusiones útiles para los químicos experimentales a la hora de diseñar nuevos compuestos con propiedades magnetocalóricas.

Dentro de esta tesis doctoral se han realizado las simulaciones de la curva de susceptibilidad y de magnetización para los complejos Ni_6Gd_2 y Fe_5Gd_8 mediante diagonalización exacta del Hamiltoniano (programa MAGPACK) y Monte Carlo

cuántico (programa ALPS). A partir de esta información se ha calculado la variación de entropía magnética respecto al campo para el complejo Fe_5Gd_8 . Además se han generado las figuras relacionadas con los cálculos anteriormente descritos y se ha participado en la redacción del texto asociado a esta sección del artículo. El estudio teórico de las constantes de acoplamiento Gd-metal 3d y de correlaciones magnetoestructurales fue realizado por el Dr. Eduard Cremades y la doctoranda Silvia Gómez-Coca.

2.4.2 Artículo 10:

Hexanuclear copper(II) cages built on a central $\{\mu_3\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\mu_3\text{-O}\}$ moiety, 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanolato and capping R-phosphonates: crystal structures, magnetic behavior, and DFT studies. Inorg Chem. 2012, 51, 6842-6850

Este trabajo es una colaboración con los profesores M. Salah El Fallah y Ramón Vicente de la Universidad de Barcelona. En el artículo se presentan dos nuevos compuestos hexanucleares de Cu^{II} que muestran interacciones fuertemente antiferromagnéticas. El objetivo de la sección computacional del trabajo es simular las propiedades magnéticas de ambos compuestos, calcular las constantes de acoplamiento magnético y analizar cada una de las interacciones a través de correlaciones magnetoestructurales conocidas.

Dentro de esta tesis doctoral se han realizado los cálculos DFT de constantes de acoplamiento mediante el programa Gaussian09, las simulaciones de susceptibilidad magnética (diagonalización exacta del Hamiltoniano empleando MAGPACK) y se han generado las figuras y tablas relacionadas con la sección computacional del artículo.

2.4.3 Artículo 11:

Spins on a curved surface: an $\text{Fe}^{\text{III}}_{14}$ ferracalixarene. Dalton Trans. 2013, 42, 9606-9612

Este trabajo es una colaboración con el grupo de la profesora Annie K. Powell de la Universidad de Karlsruhe, Alemania. En el artículo se presenta un compuesto de hierro

de alta nuclearidad Fe_{14} , en que los centros metálicos se encuentran en diversos entornos de coordinación (con 4, 5 y 6 átomos dadores directamente enlazados). Las medidas de susceptibilidad muestran una fuerte dependencia con el campo aplicado. Las medidas de magnetización con el campo magnético a diferentes temperaturas indican que el espín del estado fundamental es cercano a 7, muy por debajo del valor máximo posible $S=35$, correspondiente a un alineamiento paralelo de todos los espines. Esta información apunta a un espectro de baja energía formado por varios estados de diferente multiplicidad, normalmente asociado a la existencia de interacciones magnéticas frustradas.

El objetivo de la sección computacional es calcular constantes de acoplamiento que caracterizan la interacción magnética entre centros, relacionar el signo e intensidad del acoplamiento magnético con las características estructurales de cada camino de interacción y analizar la topología de las interacciones con el fin de comprender el comportamiento magnético del compuesto.

Dentro de esta tesis doctoral se han realizado los cálculos DFT de constantes de acoplamiento mediante el programa NWChem, se han estudiado las relaciones magnetoestructurales y se han generado las figuras y tablas relacionadas con la sección computacional del artículo.

3 Copia de los trabajos

3.1 Transporte electrónico en complejos de metales de transición	85
3.1.1 Artículo 1:	
<i>Coherent transport through spin-crossover single molecules</i>	<i>85</i>
3.2 Transiciones de espín en compuestos de tipo clatrato de Hofmann.....	91
3.2.1 Artículo 2:	
<i>Enhanced bistability by guest inclusion in Fe(II) spin</i>	
<i>crossover porous coordination polymers.....</i>	<i>91</i>
3.2.2 Artículo 3:	
<i>Reversible chemisorption and sensing of sulfur dioxide</i>	
<i>in a spin crossover porous coordination polymer.....</i>	<i>97</i>
3.2.3 Artículo 4:	
<i>Guest Modulation of Spin Crossover Transition</i>	
<i>Temperature in a Porous Fe^{II} Metal-Organic Framework:</i>	
<i>Experimental and Periodic DFT Studies</i>	<i>107</i>
3.3 Anisotropía en complejos de lantánidos	119
3.3.1 Artículo 5:	
<i>Shedding light on the single-molecule magnet behavior</i>	
<i>of mononuclear Dy^{III} complexes.....</i>	<i>119</i>
3.3.2 Artículo 6:	
<i>Two 3d-4f nanomagnets formed via a two-step in situ</i>	
<i>reaction of picolinaldehyde.....</i>	<i>131</i>
3.3.3 Artículo 7:	
<i>Unprecedented ferromagnetic dipolar interaction in a</i>	
<i>dinuclear holmium(III) complex: a combined experimental</i>	
<i>and theoretical study.....</i>	<i>137</i>

3.3.4 Artículo 8:	
	<i>Cu^{II}-Gd^{III} Cryogenic Magnetic Refrigerants and Cu₈Dy₉ Single-Molecule Magnet Generated via In-Situ Reactions of Picolinaldehyde and Acetylpyridine: Experimental and Theoretical Study</i>143
3.4 Intercambio magnético en complejos polinucleares155
3.4.1 Artículo 9:	
	<i>Theoretical study of exchange coupling in 3d-Gd complexes: large magnetocaloric effect systems</i>155
3.4.2 Artículo 10:	
	<i>Hexanuclear copper(II) cages built on a central {μ₃-O···H···μ₃-O} moiety, 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanolato and capping R-phosphonates: crystal structures, magnetic behavior, and DFT studies</i>169
3.4.3 Artículo 11:	
	<i>Spins on a curved surface: an Fe^{III}₁₄ferracalixarene</i>181

Enlaces disponibles a los artículos:

3.1 Transporte electrónico en complejos de metales de transición

3.1.1 Artículo 1:

Coherent transport through spin-crossover single molecules.

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja2090096>

3.2 Transiciones de espín en compuestos de tipo clatrato de Hofmann

3.2.1 Artículo 2:

Enhanced bistability by guest inclusion in Fe(II) spin crossover porous coordination polymers.

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/CC/c2cc31048a#!divAbstract>

3.2.2 Artículo 3:

Reversible chemisorption and sensing of sulfur dioxide in a spin crossover porous coordination polymer.

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic4020477>

3.3 Anisotropía en complejos de lantánidos

3.3.2 Artículo 6:

Two 3d-4f nanomagnets formed via a two-step in situ reaction of picolinaldehyde.

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/cc/c3cc43200a#!divAbstract>

3.3.3 Artículo 7:

Unprecedented ferromagnetic dipolar interaction in a dinuclear holmium(III) complex: a combined experimental and theoretical study.

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/cc/c3cc45113e#!divAbstract>

3.4 Intercambio magnético en complejos polinucleares

3.4.1 Artículo 9:

Theoretical study of exchange coupling in 3d-Gd complexes: large magnetocaloric effect systems.

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja302851n>

3.4.2 Artículo 10:

Hexanuclear copper(II) cages built on a central $\{\mu_3\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\mu_3\text{-O}\}$ moiety, 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanolato and capping R-phosphonates: crystal structures, magnetic behavior, and DFT studies.

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic300589h>

3.4.3 Artículo 11:

Spins on a curved surface: an $\text{Fe}^{\text{III}}_{14}$ ferracalixarene.

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/dt/c3dt50345c#!divAbstract>

4 Resumen y conclusiones

4.1 Transporte Electrónico en complejos de metales de transición	195
4.1.1 Artículo 1:	
<i>Coherent transport through spin-crossover single molecules</i>	<i>195</i>
4.2 Transiciones de espín en compuestos de tipo clatrato de Hofmann.....	196
4.2.1 Artículo 2:	
<i>Enhanced bistability by guest inclusion in Fe(II) spin crossover porous coordination polymers.....</i>	<i>196</i>
4.2.2 Artículo 3:	
<i>Reversible chemisorption and sensing of sulfur dioxide in a spin crossover porous coordination polymer.....</i>	<i>197</i>
4.2.3 Artículo 4:	
<i>Guest Modulation of Spin Crossover Transition Temperature in a Porous Fe^{II} Metal-Organic Framework: Experimental and Periodic DFT Studies</i>	<i>198</i>
4.3 Anisotropía en complejos de lantánidos	200
4.3.1 Artículo 5:	
<i>Shedding light on the single-molecule magnet behavior of mononuclear Dy^{III} complexes.....</i>	<i>200</i>
4.3.2 Artículo 6:	
<i>Two 3d-4f nanomagnets formed via a two-step in situ reaction of picolinaldehyde.....</i>	<i>202</i>
4.3.3 Artículo 7:	
<i>Unprecedented ferromagnetic dipolar interaction in a dinuclear holmium(III) complex: a combined experimental and theoretical study.....</i>	<i>203</i>

4.3.4 Artículo 8:	
	<i>Cu^{II}-Gd^{III} Cryogenic Magnetic Refrigerants and Cu₈Dy₉</i>
	<i>Single-Molecule Magnet Generated via In-Situ</i>
	<i>Reactions of Picolinaldehyde and Acetylpyridine:</i>
	<i>Experimental and Theoretical Study</i>204
4.4 Intercambio magnético en complejos polinucleares205
4.4.1 Artículo 9:	
	<i>Theoretical study of exchange coupling in 3d-Gd complexes:</i>
	<i>large magnetocaloric effect systems</i>205
4.4.2 Artículo 10:	
	<i>Hexanuclear copper(II) cages built on a central {μ₃-O···H···μ₃-O}</i>
	<i>moiety, 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanolato and capping</i>
	<i>R-phosphonates: crystal structures, magnetic behavior,</i>
	<i>and DFT studies</i>207
4.4.3 Artículo 11:	
	<i>Spins on a curved surface: an Fe^{III}₁₄ferracalixarene</i>208
4.5 Conclusiones finales209

4.1 Transporte electrónico en complejos de metales de transición

4.1.1 Artículo 1:

Coherent transport through spin-crossover single molecules.

- (i) Una de las formas propuestas para modificar el estado de dispositivos moleculares es la aplicación de campos eléctricos. En el caso del compuesto estudiado, nuestros cálculos indican que un campo eléctrico de 0.05 V/\AA (como el que puede ser aplicado a través de una punta de un microscopio de efecto túnel) provocaría un cambio en la separación de energía entre los estados de espín de $0,005 \text{ eV}$. Este cambio energético es muy pequeño y acotaría el intervalo de temperaturas en que es posible provocar una transición por un campo eléctrico a temperaturas cercanas a T_c , donde ambos estados de espín se encuentran muy cercanos en energía libre.
- (ii) La diferencia calculada de la polarizabilidad eléctrica entre ambos estados de espín (14 u.a.) es similar a la obtenida para otros compuestos con transición de espín estudiados en literatura. Estas diferencias pueden ser aprovechadas en el diseño de métodos para determinar el estado de espín del dispositivo sin la necesidad de emplear campos magnéticos y en el control del estado del sistema mediante corrientes eléctricas.
- (iii) La transmisión a energías cercanas al nivel de Fermi es significativamente mayor para el estado de espín alto HS respecto al de espín bajo LS. Este dato está en concordancia con la mayor intensidad de corriente respecto al voltaje calculada para el estado HS e indica que, en principio, sería posible diferenciar el estado de espín de la molécula depositada entre electrodos a través de medidas de conductividad eléctrica.
- (iv) El espectro de transmisión del estado HS presenta una marcada polarización de espín, con una mayor transmisión de electrones β cerca del nivel de Fermi. La curva I/V diferenciada por canales de espín confirma que casi toda la intensidad de corriente corresponde a electrones con espín β . El dispositivo podría comportarse entonces como un filtro de espín.
- (v) Las diferencias en la conductividad entre los estados HS y LS y el comportamiento de filtro de espín del estado HS pueden ser comprendidos si consideramos la distribución de electrones d del centro de Fe^{II} para ambos casos.

La mayor conductividad del estado HS está relacionada con la energía de los orbitales d respecto al nivel de Fermi de los electrodos, en el caso del sistema LS, los orbitales ocupados y vacíos se encuentran alejados en energía del nivel de Fermi, por lo que no aportan significativamente a la conductividad. En el caso del sistema HS, los orbitales t_{2g} de espín β tanto ocupados como vacíos se encuentran muy próximos al nivel de Fermi y además se encuentran bastante acoplados con los electrodos, dando lugar a canales de transmisión eficientes. Los orbitales α ocupados se encuentran por debajo en energía y no aportarán mayormente a la corriente total, generando el efecto de filtro de espín anteriormente mencionado.

4.2 Transiciones de espín en compuestos de tipo clatrato de Hofmann

4.2.1 Artículo 2:

Enhanced bistability by guest inclusion in Fe(II) spin crossover porous coordination polymers.

- (i) Los parámetros de celda de la red $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pirazina})][\text{M}(\text{CN})_4]\}$ $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ vacía y en presencia de tiourea son reproducidos satisfactoriamente en las optimizaciones de geometría a nivel DFT mediante el funcional PBEsol. Los parámetros de celda optimizados para el estado de espín alto son alrededor de 0,3 Å mayores que los de espín bajo, en concordancia con la elongación característica de los enlaces Fe-L que acompaña la transición de espín bajo a alto debido a la ocupación de orbitales metal-ligando antienlazantes.
- (ii) Las energías de interacción huésped-anfitrión no son muy diferentes al modificar el estado de espín de la red (-21,2 kcal/mol y -22,0 kcal/mol para la red con Pd^{II} en el estado de espín alto y bajo, respectivamente y -20,5 kcal/mol para ambos estados en la red de Pt^{II}). Estos datos son consistentes con el pequeño cambio en la temperatura de transición observado experimentalmente y con la mayor variación del sistema con Pd^{II} .
- (iii) La energía de interacción huésped-anfitrión calculada a nivel DFT disminuye alrededor de 10 kcal/mol al eliminar los grupos pirazina de la red. Podemos concluir que la molécula de tiourea interacciona tanto con los grupos pirazina como con las capas $[\text{FeM}(\text{CN})_4]$.

- (iv) Las curvas COD-ICOD dan cuenta de la modificación de los niveles energéticos de los fragmentos huésped y anfitrión debido a la interacción entre ambos. La forma de estas curvas no cambia mucho al considerar los estados de espín alto y bajo, en concordancia con la similitud de las energías de interacción para ambos casos.
- (v) El valor de la curva ICOD en el nivel de Fermi indica la presencia de transferencia de carga entre los fragmentos. A partir de esta información se advierte que sólo los grupos CN^- , el ión Pt^{II} y el átomo de azufre de la tiourea muestran cierto grado de transferencia de carga.
- (vi) Al analizar la forma de las curvas COD-ICOD con mayor detención se concluye que la interacción es en general estabilizante para ambos fragmentos y que los grupos CN^- , ión Pt^{II} y átomo de azufre de la tiourea son los que muestran una mayor modificación en sus niveles energéticos. Se pueden identificar interacciones específicas entre los orbitales del Pt^{II} y del S, además de un cambio en la contribución de los orbitales π enlazantes de los grupos CN^- debido a la interacción con el azufre.

4.2.2 Artículo 3:

Reversible chemisorption and sensing of sulfur dioxide in a spin crossover porous coordination polymer.

- (i) La dimensión de la celda unidad optimizada a través de cálculos DFT (funcional PBEsol) para el clatrato $\{[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pirazina})][\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ en presencia de una molécula de dióxido de azufre SO_2 es similar a la determinada experimentalmente por difracción de rayos X.
- (ii) Aunque la ubicación de la molécula de SO_2 en el interior de la red es similar en los cálculos y en la estructura experimental, la orientación del plano formado por los tres átomos que la componen respecto al plano formado por los átomos metálicos y los grupos CN^- no es igual. En la estructura de rayos X, la molécula se encuentra con el átomo de azufre ubicado en una de las posiciones axiales libres del ión Pt, con el plano molecular dispuesto de manera perpendicular a las capas $[\text{FePt}(\text{CN})_4]$. Por otra parte, la optimización geométrica da lugar a una conformación inclinada. Los cálculos indican que la geometría inclinada es

significativamente más estable que la perpendicular (10,7 kcal/mol y 14,0 kcal/mol para los estados de espín alto y bajo respectivamente). Además, una búsqueda en la base de datos estructural de Cambridge (CSD) arrojó nueve compuestos con interacciones Pt-SO₂. La totalidad de las estructuras encontradas presentan una conformación inclinada de la molécula. Estos datos nos permiten postular que la estructura de rayos X puede presentar desorden o corresponder a una geometría promediada.

- (iii) Los cálculos indican que la absorción de SO₂ provoca una estabilización relativa del estado de espín bajo cercana a 2 kcal/mol. Este resultado es consistente con la variación de la temperatura de transición de espín hacia temperaturas más elevadas.
- (iv) Las curvas COD-ICOD permitieron la identificación de las interacciones huésped-anfitrión más importantes. Se observa una interacción entre el orbital HOMO del SO₂ y el orbital d_{z²} del Pt, ubicado desde -6 eV hacia energías inferiores y una segunda interacción que involucra de mismo orbital d_{z²} del Pt y el LUMO del SO₂. Este patrón de interacción es diferente al esperable en una conformación perpendicular de los planos del SO₂ y del entorno de coordinación del Pt, donde el orbital LUMO del SO₂ interacciona con los orbitales d_{xz} y d_{yz} del Pt.

4.2.3 Artículo 4:

Guest Modulation of Spin Crossover Transition Temperature in a Porous Fe^{II} Metal-Organic Framework: Experimental and Periodic DFT Studies

- (i) Los parámetros de celda obtenidos a partir de las optimizaciones de geometría son, en general, similares a los determinados por difracción de rayos X. El efecto de la elongación de los enlaces Fe-L que acompaña la transición de espín son reproducidos en los cálculos, con una elongación de alrededor de 0,3 Å en las tres direcciones, consistente con el aumento de distancia Fe-L típico para dos enlaces.
- (ii) La distorsiones provocadas por la presencia de moléculas huésped también son reproducidas en el cálculo. El ejemplo más notable en este sentido es la optimización del clatrato en presencia de pirazina en el estado de espín alto. La estructura experimental muestra una apertura del ángulo β hasta 95,8°, mientras que en el cálculo se obtiene un ángulo de 97,9°.

- (iii) La posición y orientación de las moléculas huésped dentro del clatrato son concordantes con las estructuras experimentales. Por ejemplo, la molécula huésped CS_2 se ubica con uno de sus átomos de azufre cercano al átomo de Pt^{II} de la red, con una distancia Pt-S calculada de 3,503 Å, (el valor experimental es 3,405 Å). Otras distancias como la correspondiente al enlace $\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{I}$ también son reproducidas adecuadamente en el cálculo.
- (iv) Las diferencias de energía entre estados de espín del clatrato en presencia de las diferentes moléculas huésped correlaciona con las temperaturas de transición de espín determinadas experimentalmente. De este modo, es posible predecir el cambio de temperatura de transición debido a la absorción de moléculas huésped de modo cualitativo a partir de las diferencias de energía calculadas.
- (v) La relación anterior permite predecir si la temperatura de transición aumentará o disminuirá al absorber la molécula huésped cuando el cambio en la temperatura de transición de espín es importante. Por otra parte, este método puede fallar si las diferencias de energía entre estados de espín son muy similares (como en el caso del CS_2 , donde la molécula induce un cambio pequeño en la T_c).
- (vi) Las energías de interacción huésped-anfitrión indican que la absorción de moléculas pequeñas está asociada a interacciones específicas con el clatrato, que no varían mayormente respecto al estado de espín del clatrato. Por otra parte, las moléculas huésped de mayor tamaño, como por ejemplo los compuestos cíclicos, presentan una mayor estabilización al interactuar con la red en estado de espín alto, ya que el mayor tamaño de poro del sistema anfitrión permite una absorción más favorable de la molécula.
- (vii) Las curvas COD permitieron estudiar las interacciones más importantes para cada molécula. En el caso de la tiourea, se identificaron interacciones estabilizantes para los orbitales de la molécula y una estabilización más importante para el clatrato de espín alto, en comparación con la red de espín bajo, en concordancia con las diferencias en energía de interacción. Por otra parte, las curvas COD para el disulfuro de carbono mostraron interacciones mucho más débiles que las anteriores y que no variaban mayormente con el estado de espín del clatrato.

4.3 Anisotropía en complejos de lantánidos

4.3.1 Artículo 5:

Shedding light on the single-molecule magnet behavior of mononuclear Dy^{III} complexes

- (i) A partir de los parámetros energéticos y de respuesta magnética (factores g del estado fundamental) obtenidos a partir de los cálculos CASSCF+RASSI realizados con el programa MOLCAS, se puede concluir que la axialidad del momento magnético del estado fundamental está relacionada con la presencia de relajación lenta de la magnetización, determinada a partir de medidas de susceptibilidad bajo campo magnético alternante. Los sistemas con un momento marcadamente axial ($g_{xy} < 0,08$) mostraron con más frecuencia comportamiento de imán unimolecular a campo cero mientras que los compuestos sin relajación lenta están caracterizados por mayores valores de momento magnético en el plano ($g_{xy} > 0,5$). Los imanes unimoleculares inducidos por un campo directo abarcaron un rango amplio de valores de g_{xy} (entre 0,027 y 0,910). Esta dispersión puede ser atribuida a las diferencias en las condiciones de medición, principalmente respecto al campo aplicado y dilución magnética.
- (ii) Las barreras de desmagnetización calculadas a partir de la diferencia de energía del doblete de Kramers fundamental y el primer excitado no correlacionan con las barreras efectivas determinadas a partir de la dependencia del tiempo de relajación de la magnetización respecto a la temperatura. Esta discrepancia puede estar relacionada con limitaciones en el método de cálculo, en la determinación experimental de la barrera y la presencia de otros mecanismos de relajación, que disminuyen la energía de relajación efectiva.
- (iii) Los compuestos experimentales octacoordinados con geometrías cercanas al antiprisma trigonal y el dodecaedro triangular dieron lugar en algunos casos a complejos con comportamiento de imán molecular, por otra parte, ninguna estructura con conformación cercana al cubo presentó comportamiento de imán unimolecular a campo cero. Esta observación está en concordancia con estudios basados en la teoría de campo cristalino, que concluyen que la geometría cúbica sería menos apropiada para la obtención de imanes unimoleculares de Dy^{III}.

- (iv) La metodología computacional empleada predice una mayor axialidad para el compuesto imán unimolecular inducido por campo (de código de referencia CSD ITEDER01) $g_{xy} = 0,071$ respecto a su polimorfo ITEDER ($g_{xy} = 0,556$), que no presenta comportamiento SMM.
- (v) Las energías de los estados obtenidos a partir del cálculo CASSCF (es decir, antes de la inclusión del acoplamiento espín-órbita) correlacionan con la axialidad del estado fundamental. Los complejos que presentan un primer estado excitado casi degenerado con el estado fundamental y un segundo estado excitado alejado en energía muestran un estado fundamental más axial debido a que el estado fundamental después de la inclusión del acoplamiento espín-órbita estará formado mayoritariamente por los dos primeros estados CASSCF, mientras que la inclusión de un tercer estado generará un doblete de Kramers con un componente g_{xy} mayor.
- (vi) El estudio sobre modelos homolépticos y heterolépticos de complejos de Dy^{III} coordinados a ligandos agua e hidroxilo indica que la carga de los ligandos es crucial en la axialidad del estado fundamental del sistema. De este modo, las consideraciones relativas a la geometría de la esfera de coordinación del metal que no toman en cuenta la naturaleza de los ligandos no son capaces de capturar todos los elementos esenciales que influyen en la aparición de relajación lenta de la magnetización, por lo que su aplicación en el análisis de sistemas reales se ve fuertemente limitada.
- (vii) Los entornos de coordinación heterolépticos favorecen la axialidad del estado fundamental respecto de los homolépticos debido a la mayor anisotropía del potencial electrostático ejercido por los ligandos sobre la posición del ión metálico en compuestos con ligandos de diferente carga.
- (viii) Los cálculos indican que la densidad electrónica de los electrones f del Dy^{III} tiende a disponerse en una forma axialmente comprimida y el momento magnético apunta de manera perpendicular al plano que concentra la densidad electrónica, de acuerdo con el modelo cualitativo oblató-prolató.
- (ix) El plano en que se encuentra concentrada la densidad electrónica f apunta hacia zonas de menor potencial electrostático para disminuir la repulsión electrónica. Un entorno de coordinación que permita el acomodo de la densidad electrónica en un plano de menor repulsión estaría relacionado con una mayor axialidad del estado fundamental. En el caso de complejos con átomos similares coordinados (u

homolépticos) al lantánido la densidad electrónica se suele situar perpendicular al enlace Dy-X más corto. También es posible conseguir una alta axialidad mediante complejos tipo sándwich, donde se presenta una zona de menor repulsión en el plano paralelo a los ligandos y en el eje perpendicular que pasa por el centro de los anillos.

- (x) Un patrón que tiende a favorecer la aparición de comportamiento SMM en compuestos de baja simetría es la utilización de tres ligandos bidentados aniónicos (como por ejemplo *acac*) y un ligando bidentado neutro (bipiridina) o dos ligandos monodentados neutros. El potencial electrostático de este tipo de sistemas presenta una zona de menor repulsión asociada con los ligandos neutros que permite la estabilización de la densidad electrónica f en el plano de los átomos dadores no cargados.
- (xi) Los compuestos con ligantes tipo “sándwich” tienen un momento magnético cercano a 17, consistente con la estabilización del doblete $m_J = \pm 13/2$ mientras que los complejos que se encuentran en entornos constituidos por ligandos mono y bidentados presentan en general un momento magnético más cercano a 20 por una mayor contribución del doblete $m_J = \pm 15/2$.
- (xii) El análisis de energías antes de aplicar la contribución espín-órbita y del potencial electrostático del entorno de coordinación permiten comprender la marcada dependencia del momento magnético con la orientación de los ligandos agua para el compuesto aniónico $[\text{Dy}(\text{DOTA})(\text{H}_2\text{O})]^-$. Este compuesto tiene un primer y segundo estado excitado muy próximos en energía en el cálculo CASSCF, alejados energéticamente del estado fundamental. La energía relativa y composición de la función de onda de los dos estados excitados es muy sensible a pequeñas modificaciones estructurales, que provocan cambios importantes en el estado fundamental tras la inclusión del acoplamiento espín-órbita.

4.3.2 Artículo 6:

Two 3d-4f nanomagnets formed via a two-step in situ reaction of picolinaldehyde.

- (i) El valor de las constantes de acoplamiento magnético Cu-Cu en el compuesto Dy_2Cu_7 fueron calculadas mediante cálculos DFT empleando el funcional híbrido B3LYP. Se ajustó un valor de interacción Dy-Cu promedio de $+2,4 \text{ cm}^{-1}$ a partir

de la curva de susceptibilidad experimental, fijando las constantes de acoplamiento Cu-Cu a los valores calculados.

- (ii) El estado fundamental de los centros de Dy es marcadamente axial ($g_z = 19,8$), en concordancia con el comportamiento de imán unimolecular determinado mediante medidas de susceptibilidad AC para el compuesto Dy_2Cu_7 .
- (iii) Las constantes de acoplamiento calculadas mediante el funcional PBE para el compuesto Gd_6Cu_{12} presentan tanto valores ferro como antiferromagnéticos. Las interacciones de mayor magnitud corresponden a pares Cu-Cu y las más débiles a acoplamientos entre centros de Gd, las constantes de acoplamiento Gd-Cu se encuentran en valores intermedios. Este resultado es esperable ya que las interacciones magnéticas en las que participan lantánidos suelen ser débiles debido a que los electrones $4f$ son muy internos e interactúan muy débilmente con su entorno.

4.3.3 Artículo 7:

Unprecedented ferromagnetic dipolar interaction in a dinuclear holmium(III) complex: a combined experimental and theoretical study.

- (i) Las medidas de magnetización y susceptibilidad experimentales indican que el compuesto estudiado presenta interacción ferromagnética entre los centros de Ho. La constante de acoplamiento ajustada mediante el modelo de Lines tiene un valor de $+0,28 \text{ cm}^{-1}$.
- (ii) Al incluir el término de interacción dipolar magnética en el Hamiltoniano es posible obtener un valor de constante de acoplamiento que solo considera la contribución de intercambio. En este caso, el valor de J es marcadamente menor ($-0,01 \text{ cm}^{-1}$) que en el ajuste anterior, indicando que la contribución más importante al acoplamiento magnético proviene del término de interacción dipolar, determinando el comportamiento ferromagnético del compuesto.
- (iii) El signo del término de acoplamiento dipolar magnético depende del ángulo entre los vectores de momento magnético de los centros y del vector que une los centros. En el caso en que los momentos se orientan de modo paralelo, el término depende del ángulo (θ) entre cualquiera de los dos vectores de momento angular y el vector que une los centros, si el ángulo $\theta < 54,75^\circ$, la interacción es

ferromagnética mientras que ángulos mayores inducen antiferromagnetismo. El compuesto estudiado presenta un valor del ángulo θ calculado cercano a 25° , en concordancia con su comportamiento ferromagnético.

- (iv) Se calcularon otros tres compuestos dinucleares de holmio publicados en la base de datos estructural de Cambridge para explorar el alcance de la conclusión anterior. Los tres complejos presentan comportamiento antiferromagnético y valores del ángulo θ calculados mayores al del compuesto ferromagnético (54° , 63° y 84°).

4.3.4 Artículo 8:

Cu^{II}-Gd^{III} Cryogenic Magnetic Refrigerants and Cu₈Dy₉ Single-Molecule Magnet Generated via In-Situ Reactions of Picolinaldehyde and Acetylpyridine: Experimental and Theoretical Study.

- (i) La naturaleza de las interacciones de intercambio ajustadas a las curvas experimentales para la cadena $[\text{Gd}_\infty\text{Cu}_\infty]$ es reproducida correctamente en los cálculos DFT, la presencia de interacciones $\text{Gd}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ antiferromagnéticas provoca el comportamiento antiferromagnético global del compuesto. Por otro lado, la magnitud de la constante de acoplamiento calculada para la interacción ferromagnética más fuerte ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{-Cu}^{\text{II}}$) es significativamente menor que el valor ajustado.
- (ii) Las interacciones de intercambio $\text{Gd}^{\text{III}}\text{-Cu}^{\text{II}}$ a través de dos puentes O-R en la cadena $[\text{Gd}_\infty\text{Cu}_\infty]$ y la rueda $[\text{Gd}_6\text{Cu}_{12}]$ dan lugar a constantes de acoplamiento ferromagnéticas, la inclusión de un tercer grupo puente está relacionada con una debilitación del ferromagnetismo para la cadena $[\text{Gd}_\infty\text{Cu}_\infty]$. La presencia de un grupo puente carboxilato induce acoplamientos antiferromagnéticos en el compuesto $[\text{Gd}_6\text{Cu}_{12}]$.
- (iii) El cálculo de la variación de entropía magnética ($-\Delta S_m$) en función de la temperatura a partir de las constantes de acoplamiento calculadas no reproduce correctamente el comportamiento experimental debido a la sensibilidad de $-\Delta S_m$ a pequeñas variaciones en las constantes de acoplamiento.
- (iv) Las interacciones ferromagnéticas débiles son más adecuadas para conseguir un efecto magnetocalórico pronunciado (valor elevado de $-\Delta S_m$), por otra parte, la

presencia de constantes de acoplamiento fuertes puede contrarrestar la disminución de la entropía magnética asociada a las interacciones antiferromagnéticas. Sin embargo, pueden dar lugar a una disminución del efecto magnetocalórico en compuestos en que sólo existen interacciones ferromagnéticas débiles.

- (v) Las curvas de susceptibilidad magnética simuladas mediante diagonalización exacta del Hamiltoniano y Monte Carlo cuántico a partir de las constantes de acoplamiento calculadas reproducen adecuadamente el comportamiento experimental para los compuestos de Gd^{III} .
- (vi) El momento magnético del estado fundamental de los centros de Dy^{III} en el complejo $[Dy_9Cu_8]$ es marcadamente axial, como es habitual en esta clase de compuestos. Dos de los centros presentan componentes transversales de g muy pequeños ($<0,05$), característica relacionada con la presencia de relajación lenta de la magnetización.
- (vii) Al comparar las curvas de susceptibilidad para los centros magnéticos desacoplados con la información experimental, es posible concluir que las interacciones en el complejo $[Dy_9Cu_8]$ son predominantemente antiferromagnéticas. La elevada nuclearidad del compuesto $[Dy_9Cu_8]$ impidió la estimación cuantitativa de constantes las de acoplamiento mediante el modelo de Lines.

4.4 Intercambio magnético en complejos polinucleares

4.4.1 Artículo 9:

Theoretical study of exchange coupling in 3d-Gd complexes: large magnetocaloric effect systems.

- (i) El parámetro estructural clave que determina la magnitud y signo del acoplamiento magnético entre centros de Gd y Mn o Fe es el ángulo diedro $M-O\cdots O-Gd$ tanto para complejos de dos como de tres ligandos puente. Las interacciones ferromagnéticas son favorecidas para ángulos diedros pequeños y complejos con dos ligandos puente.

- (ii) El mecanismo de intercambio magnético entre centros de Gd y metales de transición está relacionado con la polarización de espín de los pares electrónicos de los ligandos coordinados a ión Gd, en que los orbitales vacíos $5d$ del Gd intervienen de manera crucial. Los modelos estudiados permiten descartar un mecanismo de transferencia de espín entre los centros magnéticos e indican que los orbitales $6s$ del Gd no participan de manera importante en la interacción.
- (iii) El cálculo de constantes de acoplamiento utilizando un funcional GGA (PBE) mediante el programa SIESTA permitió obtener resultados muy similares a los parámetros ajustados a curvas de susceptibilidad magnética, comparables a los valores derivados de cálculos basados en funcionales híbridos, pero a un coste computacional significativamente menor. Esta metodología permitió el estudio de compuestos de elevada nuclearidad, que serían intratables mediante un funcional híbrido.
- (iv) El cambio de entropía magnética en función de la variación de campo magnético fue estimada para el compuesto $\text{Ni}^{\text{II}}_6\text{Gd}^{\text{III}}_6\cdot\text{Gd}^{\text{III}}$ mediante diagonalización exacta del Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck. y simulaciones de Monte Carlo cuántico. Los valores obtenidos son prácticamente idénticos en ambas metodologías y reproducen de manera satisfactoria los resultados experimentales. Esto permite la utilización del método de Monte Carlo cuántico en sistemas de alta nuclearidad, donde la diagonalización exacta del Hamiltoniano es inaplicable debido a su elevado costo computacional.
- (v) La curva de susceptibilidad magnética y de cambio de entropía en función de la variación de campo magnético del complejo $\text{Fe}^{\text{III}}_5\text{Gd}^{\text{III}}_8$ fueron simuladas mediante Monte Carlo cuántico empleando constantes de acoplamiento obtenidas a partir de cálculos basados en el funcional PBE. La curva de susceptibilidad calculada es similar a la experimental y el cambio de entropía calculado es de $-7.9 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Este valor es bajo en comparación a otros sistemas polimetálicos y está relacionado con la existencia de una interacción antiferromagnética que disminuye el valor de espín del estado fundamental. La disminución de la magnitud de esta interacción daría lugar a un aumento dramático del cambio de entropía magnética, hasta valores cercanos a $-25 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- (vi) La presencia de interacciones ferromagnéticas débiles permite maximizar el cambio de entropía magnética. Una estrategia razonable para obtener este tipo de sistemas es diseñar ligandos que favorezcan las interacciones ferromagnéticas (por

ejemplo, a través de pares metálicos enlazados por dos átomos puente). Asimismo, se deben evitar las interacciones magnéticas metal $3d$ -metal $3d$, que dan lugar a interacciones magnéticas de mayor magnitud que las apropiadas para obtener un efecto magnetocalórico pronunciado.

4.4.2 Artículo 10:

Hexanuclear copper(II) cages built on a central $\{\mu_3\text{-O}\cdots\text{H}\cdots\mu_3\text{-O}\}$ moiety, 1,3-bis(dimethylamino)-2-propanolato and capping R-phosphonates: crystal structures, magnetic behavior, and DFT studies.

- (i) Las constantes de acoplamiento calculadas mediante el funcional B3LYP para los dos complejos hexanucleares de Cu^{II} indican que las interacciones antiferromagnéticas entre centros ubicados en distintos triángulos son las predominantes, aunque también existe acoplamiento ferromagnético entre iones dentro del triángulo y a través del ligando puente $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$.
- (ii) Las curvas de susceptibilidad simuladas reproducen satisfactoriamente el comportamiento experimental.
- (iii) La energía relativa de los modelos calculados sugiere que el hidrógeno central debe ubicarse de manera equidistante y colineal a los dos átomos de oxígeno centrales de los triángulos de Cu^{II} . El modelo que considera el hidrógeno más cercano a uno de los oxígenos y fuera de la línea que forman estos últimos es 8 kcal mol^{-1} más alto en energía.
- (iv) La fuerte interacción antiferromagnética observada entre centros de Cu^{II} conectados a través de ligandos $\mu_2\text{-OR}$ es característica para compuestos con ángulos Cu-O-Cu abiertos, como los encontrados en las estructuras estudiadas. Los parámetros geométricos que determinan la magnitud del acoplamiento en las interacciones en el interior de los triángulos son el ángulo Cu-O-Cu y las distancias Cu-O , donde menores ángulos y distancias están asociados a interacciones ferromagnéticas de mayor magnitud.

4.4.3 Artículo 11:

Spins on a curved surface: an Fe^{III}_{14} ferracalixarene.

- (i) Todas las constantes de acoplamiento calculadas empleando el funcional B3LYP son antiferromagnéticas, dando lugar a diversas interacciones frustradas en el complejo. Los valores pueden ser separados en dos grupos de acuerdo a su magnitud, las mayores constantes están relacionadas con centros de Fe^{II} en entornos tetraédricos interaccionando a través de un puente μ_3-O^{2-} con los iones Fe^{II} situados a su alrededor en forma de anillo. Las interacciones entre los iones Fe^{II} del anillo se dan a través de dos átomos puente y sus magnitudes son marcadamente inferiores en comparación con las anteriores. Esta tendencia está relacionada con el número de átomos puente entre centros y el ángulo Fe-O-Fe.
- (ii) Las constantes de acoplamiento calculadas correlacionan con los valores predichos a partir de un modelo magnetoestructural que considera las distancias Fe-O y los ángulos O-Fe-O.
- (iii) Simulaciones de Monte Carlo clásico describen satisfactoriamente la curva de susceptibilidad por encima de 150 K pero fallan a temperaturas menores. Por otra parte, no fue posible converger la simulación de Monte Carlo cuántico a baja temperatura debido a la presencia de frustración de espín.
- (iv) La topología y el signo de las interacciones da lugar a frustración de espín. La configuración de un único determinante de menor energía presenta varias interacciones frustradas, que justificarían la baja multiplicidad del estado fundamental $S=7$.

4.5 Conclusiones finales

En los trabajos presentados en esta tesis se puede comprobar el amplio abanico de herramientas que ofrece la química computacional como complemento a las investigaciones en magnetismo molecular y transporte electrónico. En el caso de la estimación de constantes de acoplamiento y simulación de propiedades magnéticas, podemos destacar que los métodos computacionales adecuados dar lugar a parámetros que en general reproducen cuantitativamente el comportamiento experimental, especialmente en estudios basados en cálculos DFT con funcionales híbridos. Es un hecho relevante la precisión de estos métodos de cálculo teniendo en cuenta las diminutas diferencias de energía implicadas en las interacciones de intercambio. Cuando el tamaño del sistema impide la aplicación de esta metodología, aún es posible obtener información valiosa sobre el comportamiento magnético de los sistemas estudiados a través de funcionales de tipo GGA que suelen alcanzar una correspondencia semicuantitativa con respecto a la información experimental. La posibilidad de extraer constantes de acoplamiento para cada interacción en complejos polinucleares y los estudios en modelos geométricos abren la puerta a información inaccesible a través del ajuste de datos experimentales de las medidas de magnetismo permitiendo comprender la influencia de la geometría y entorno de coordinación en la interacción de intercambio. Esta información es vital desde el punto de vista experimental para el diseño racional de nuevos compuestos mejorando las propiedades magnéticas respecto a los sistemas conocidos.

Aunque el cálculo preciso de temperaturas de transición de espín a un coste computacional abordable es aún un desafío para los métodos computacionales modernos, hemos podido comprobar que los cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad pueden ser útiles para racionalizar tendencias en sistemas relacionados estructuralmente y comprender las interacciones químicas que dan lugar a la modificación de dichas propiedades. Algunos funcionales modernos han supuesto una mejora en la precisión para la estimación de energías relativas entre estados de espín, sin embargo aún no se ha establecido una metodología capaz de predecir temperaturas de transición de espín de un modo cuantitativo para un conjunto amplio de sistemas. Por otra parte, los métodos basados en funciones de onda como el CASPT2 están limitados a moléculas pequeñas debido a su elevado coste computacional, especialmente en la

obtención de frecuencias vibracionales, necesarias para la estimación de los términos entrópicos.

En el caso de los estudios de anisotropía magnética en lantánidos y su relación con las propiedades de imán unimolecular que pueden presentar este tipo de compuestos, podemos concluir que los estudios computacionales CASSCF+RASSI permiten obtener información valiosa respecto al papel de la anisotropía magnética del estado fundamental en las propiedades de relajación lenta de la magnetización en este tipo de sistemas. Una relación cuantitativa sencilla entre el entorno de coordinación y las propiedades de imán unimolecular no es fácil de extraer debido a la combinación de varios efectos (acoplamiento espín-órbita, interacción entre varios niveles de baja energía) que se han de tener en consideración de manera combinada para dar cuenta de la anisotropía magnética de estos sistemas. Una posible mejora en este tipo de metodología sería la inclusión de los efectos espín-órbita de un modo variacional. Asimismo, un objetivo pendiente en estos estudios es la posibilidad de contrastar los parámetros calculados con la información determinada experimentalmente (en este caso, la energía de la barrera de desmagnetización y las velocidades de relajación). La presencia de otros efectos de relajación magnética que van más allá de la población de niveles electrónicos excitados y que influyen marcadamente en la altura de la barrera efectiva exigen el desarrollo de nuevas aproximaciones que combinen la información obtenida a través de los cálculos de estructura electrónica con las contribuciones de tipo vibracional, de acoplamiento con espines de centros vecinos y de efecto túnel.

Las cálculos de transporte electrónico presentados en este trabajo han permitido establecer una relación cualitativa entre las características químicas de la unión molecular con sus propiedades de transmisión y las posibilidades que ofrecen los sistemas magnéticos como candidatos para la implementación de dispositivos electrónicos basados en propiedades moleculares. La complejidad del fenómeno del transporte electrónico impone varias dificultades para la estimación cuantitativa de la conductividad en uniones moleculares. En primer lugar, la metodología empleada implica que es necesario asumir la existencia de un mecanismo coherente y elástico que implica una interacción fuerte molécula-electrodos. Asimismo, es fundamental una buena descripción de la energía de los niveles electrónicos y de su alineación con las bandas de los electrodos. Por otra parte, la ausencia de información sobre la geometría exacta del contacto molécula-electrodo y

su variabilidad durante las determinaciones experimentales añade un factor de incertidumbre a la hora de construir los modelos geométricos. Finalmente, la presencia de fenómenos inelásticos y dependientes del tiempo requiere de nuevas metodologías que vayan más allá de la aproximación de corriente en estado estacionario que se emplea normalmente en este tipo de cálculos. En la actualidad, diversos grupos de investigación trabajan en la incorporación de nuevas aproximaciones que dan cuenta de estos problemas, por lo que se espera un salto importante en el alcance de los cálculos de transporte electrónico en los próximos años.

En conclusión, los métodos computacionales para sistemas magnéticos son una herramienta útil en el estudio de una variedad de propiedades (interacciones de intercambio, anisotropía, transiciones de espín y transporte electrónico), aunque presentan limitaciones que pueden ser inherentes a la metodología o estar relacionadas con su comparación directa con propiedades determinables experimentalmente. La constante incorporación de nuevas metodologías y el aumento de la potencia de cálculo asociada a los avances informáticos deberían permitir ampliar el alcance y fiabilidad de los métodos de estructura electrónica en el futuro cercano, especialmente en el caso de los estudios de transporte electrónico

