



UNIVERSITAT^{DE}
BARCELONA

Anisotropía Magnética en Imanes Moleculares y Qubits con Complejos Metálicos de Espín $1/2$

Martín Amoza Dávila



Aquesta tesi doctoral està subjecta a la llicència **Reconeixement 4.0. Espanya de Creative Commons.**

Esta tesis doctoral está sujeta a la licencia **Reconocimiento 4.0. España de Creative Commons.**

This doctoral thesis is licensed under the **Creative Commons Attribution 4.0. Spain License.**

TESIS DOCTORAL

Anisotropía Magnética en Imanes Moleculares y Qubits con Complejos Metálicos de Espín $1/2$

Martín Amoza Dávila



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Programa de doctorat en Nanociencias

Anisotropía Magnética en Imanes
Moleculares y Qubits con Complejos
Metálicos de Espín $1/2$

Autor: Martín Amoza Dávila



Director: Dr. Eliseo Ruiz Sabín

Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, sección de Química Inorgánica, Facultad
de Química, Universidad de Barcelona

Tutor: Dr. Pere Alemany i Cahner

Departamento de Ciencia de Materiales y Química Física, sección de Química Física,
Facultad de Química, Universidad de Barcelona



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Institut de Química Teòrica
i Computacional

Resumen

Esta tesis presenta una serie de estudios computacionales basados en métodos de estructura electrónica en los que se analizan la anisotropía magnética y las propiedades derivadas de esta en complejos magnéticos candidatos a imán molecular y bit cuántico con la particularidad de tener un espín total $S = \frac{1}{2}$. En los primeros tres capítulos de esta tesis se estudian complejos de metales de transición. Por otro lado, el cuarto y último capítulo se centra en analizar complejos de lantánidos, concretamente de Yb^{III} .

En el primer capítulo se incluye un trabajo a través del cual se relaciona la configuración electrónica y la geometría de coordinación de un compuesto con su anisotropía magnética, en la forma del tensor g . Se puede establecer dicha conexión gracias a la dependencia del tensor g con la energía de los orbitales d . Esta energía se obtiene mediante cálculos *ab initio* analizados con el modelo de AILFT. Estos se realizan a partir de la función de onda obtenida en cálculos NEVPT2 realizados en modelos sencillos $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}_n]$, siendo M^{II} el correspondiente metal divalente de la primera serie de transición con $S = \frac{1}{2}$, L ligandos NH_3 Cl^- y n un número de coordinación entre 2 y 8. La observación de una anisotropía magnética de eje fácil fuerte indicar la presencia de un posible imán unimolecular mientras que una anisotropía débil es adecuada para presentar comportamiento de bit cuántico.

El segundo capítulo realizado en colaboración con el grupo de "Molecular Magnetism and Quantum Computing" dirigido por el Dr. Alejandro Gaita Ariño del Institut de Ciència Molecular de Valencia (ICMol), se centra en el estudio del acoplamiento espín-fonón en tres bits cuánticos de V^{IV} : $[\text{VOPc}]$, $[\text{VO}(\text{dmit})_2]^{2-}$ y $[\text{V}(\text{dmit})_3]^{2-}$ donde Pc es el ligando ftalocianina y *dmit* es el ligando 2-tioxo-1,3-ditiol-4,5-ditiolato. A través de la variación que se produce en la anisotropía magnética al deformarse las distintas moléculas debido al movimiento de cada modo vibracional, se calculó la fuerza del acoplamiento espín-fonón correspondiente a los distintos estados vibracionales, mediante cálculos a nivel NEVPT2/AILFT. Esta magnitud se utilizó para entender las diferencias en los tiempos de coherencia para los distintos sistemas estudiados.

El tercer capítulo, finalizando el bloque dedicado a metales de transición, recopila una serie de colaboraciones con distintos grupos experimentales. Se realizó un análisis computacional similar al de los capítulos anteriores para cada compuesto en concreto: estudio de la estructura electrónica mediante cálculos NEVPT2/AILFT, anisotropía magnética en base a los orbitales d de cada compuesto, y comparación de las distintas propiedades magnéticas calculadas con las medidas experimentales. Además, se realizó el ajuste de los tiempos de relajación del espín, examinando los distintos mecanismos de relajación posibles en cada caso.

En el último capítulo se analizó el caso del Yb^{III} , un lantánido con $S = \frac{1}{2}$, haciendo uso de cálculos CASPT2+RASSI con el programa MOLCAS. Dichos cálculos de estructura electrónica se realizaron en una serie de modelos $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ y $[\text{Yb}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{n-3}]$, utilizando geometrías ideales para números de coordinación entre 2 y 10. Estos cálculos muestran el efecto de la geometría de coordinación y la distribución de carga de los ligandos sobre propiedades fundamentales como la energía de los distintos estados electrónicos, la anisotropía magnética del estado fundamental, o las probabilidades para

los distintos mecanismos de relajación. A partir de estos resultados se explican las propiedades como imanes unimoleculares de los sistemas de Yb^{III} encontrados en la bibliografía y se propusieron una serie de geometrías adecuadas para el fenómeno de imán unimolecular en estos sistemas.

This thesis presents a series of theoretical studies based on electronic structure methods to analyze the magnetic anisotropy and other related properties of magnetic complexes with total spin $S = \frac{1}{2}$. The first three chapters are devoted to transition metal complexes while the fourth one addresses lanthanides systems, specifically Yb^{III} .

The first chapter determines a relationship between the d orbitals occupation and the coordination geometry of $S = \frac{1}{2}$ transition metal complexes with their magnetic anisotropy, through its g -tensor. This connection is possible due to the relationship between the g -tensor and the splitting of the d manifold. These energies were obtained using NEVPT2/AILFT calculation on $[\text{M}^{\text{II}}\text{L}_n]$ models, screening for different M^{II} metals, coordination numbers (n) and geometries, and ligand nature ($\text{L} = \text{NH}_3$ or Cl^-).

The second chapter is a study carried out in collaboration with Dr. Gaita Ariño's group from the molecular Science Institute of Valencia (ICMol) analyzing the spin-phonon coupling in three V^{IV} qubits: $[\text{VOPc}]$, $[\text{VO}(\text{dmit})_2]^{2-}$ y $[\text{V}(\text{dmit})_3]^{2-}$, being $\text{Pc} =$ Phthalocyanine and $\text{dmit} = 1,3$ -dithiole-2-thione-4,5-dithiolate. In order to analyze the spin-phonon coupling we examined the variation of the magnetic anisotropy using NEVPT2/AILFT calculations for each vibrational mode. The spin-phonon coupling constants obtained for the vibrational modes in the three complexes were used to rationalize their different decoherence times.

The third chapter, the last one dedicated to transition metal complexes, compiles a series of collaborations with experimental groups. In these studies, using the same methods as in the previous chapters, we analyzed the electronic structure and magnetic properties of the compounds, explaining experimental results through theoretical calculations. Also, we fitted the spin relaxation times considering the all possible spin relaxation mechanisms.

Finally, the fourth chapter explores the magnetic anisotropy and electronic structure of Yb^{III} compounds on the basis of theoretical calculations in a series of $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ y $[\text{Yb}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{n-3}]$ model using ideal geometries corresponding to coordination numbers between 2 and 10. These calculations explain the properties of the Yb^{III} single-molecule magnets found in the literature, and allow us to propose the optimal coordination geometries for improving the single-molecule magnet behavior in Yb^{III} complexes.

Índice

INTRODUCCIÓN	1
A. IMANES UNIMOLECULARES	6
A.1. IDENTIFICACIÓN DE LOS IMANES UNIMOLECULARES	6
A.2. TIEMPO DE RELAJACIÓN DE ESPÍN Y MECANISMOS DE RELAJACIÓN	10
A.3. EVOLUCIÓN HISTÓRICA DE LOS IMANES UNIMOLECULARES	16
B. BITS CUÁNTICOS.....	20
B.1. COMPUTACIÓN CUÁNTICA.....	20
B.2. CRITERIOS DE DIVINCENZO	21
B.3. CANDIDATOS A QUBITS.....	24
C. ESTUDIO COMPUTACIONAL DE COMPUESTOS MAGNÉTICOS	26
D. REFERENCIAS.....	29
CAPÍTULO 1. ANISOTROPÍA MAGNÉTICA EN METALES DE TRANSICIÓN CON ESPÍN $\frac{1}{2}$	35
1.1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	37
1.2. DETALLES COMPUTACIONALES	41
1.3. CONSTRUCCIÓN DEL MODELO	42
1.4. PREDICCIÓN DE LA ANISOTROPÍA MAGNÉTICA	45
1.5. COMPARACIÓN CON DATOS EXPERIMENTALES.....	56
1.6. CONCLUSIONES.....	60
1.7. REFERENCIAS	62
CAPÍTULO 2. ACOPLAMIENTO ESPÍN-FONÓN EN SISTEMAS DE V^{IV} CANDIDATOS A BITS CUÁNTICOS	65
2.1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	67
2.2. DETALLES COMPUTACIONALES	72
2.3. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y ANISOTROPÍA MAGNÉTICA.....	76
2.4. ACOPLAMIENTO ESPÍN-FONÓN Y EVOLUCIÓN TÉRMICA.....	80
2.5. CONCLUSIONES.....	88
2.6. REFERENCIAS	89
CAPÍTULO 3. RELAJACIÓN LENTA EN COMPUESTOS DE METALES DE TRANSICIÓN CON ESPÍN $\frac{1}{2}$	91
3.1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	93

3.2. Mn ^{IV} TETRAÉDRICO	98
3.2.1. INTRODUCCIÓN	98
3.2.2. DETALLES COMPUTACIONALES	99
3.2.3. PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ESTRUCTURA ELECTRÓNICA.....	100
3.2.4. RELAJACIÓN LENTA DEL ESPÍN	102
3.3. Pd ^I LINEAL	104
3.3.1. INTRODUCCIÓN	104
3.3.2. DETALLES COMPUTACIONALES	105
3.3.3. PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ESTRUCTURA ELECTRÓNICA.....	106
3.3.4. RELAJACIÓN LENTA DEL ESPÍN	108
3.4. COMPLEJO CON LIGANDO CARBORANO DE Fe ^{II}	110
3.4.1. INTRODUCCIÓN	110
3.4.2. DETALLES COMPUTACIONALES	111
3.4.3. RELAJACIÓN LENTA DEL ESPÍN	112
3.4.4. ESTUDIO CONFORMACIONAL.....	115
3.4.5. PROPIEDADES MAGNÉTICAS	117
3.5. FERRICINIO Y COMPUESTOS DERIVADOS	120
3.5.1. INTRODUCCIÓN	120
3.5.2. DETALLES COMPUTACIONALES	121
3.5.3. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS.....	123
3.5.4. RELAJACIÓN LENTA DEL ESPÍN EN EL FERRICINIO Y SUS DERIVADOS	127
3.5.5. ACOPLAMIENTO ESPÍN-FONÓN EN [FeCp ₂] ⁺ Y [FeCp(C ₅ H ₄ CH ₃)] ⁺	134
3.6. CONCLUSIONES.....	140
3.7. REFERENCIAS	142
CAPÍTULO 4. ANISOTROPÍA MAGNÉTICA EN COMPLEJOS DE Yb^{III}.....	147
4.1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	149
4.2. DETALLES COMPUTACIONALES	154
4.3. VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA.....	156
4.4. CONSTRUCCIÓN DE LOS MODELOS	159
4.5. ANÁLISIS DE LA ANISOTROPÍA DE LOS MODELOS	161
4.6. ANÁLISIS DE CASOS EXPERIMENTALES	166
4.7. CONCLUSIONES.....	170
4.8. REFERENCIAS	171
CONCLUSIONES FINALES	175

ANEXOS.	179
Anexos Capítulo 1	181
Anexos Capítulo 2	192
Anexos Capítulo 3	208
Anexos Capítulo 4	217

Introducción

El fenómeno del magnetismo es conocido desde la antigüedad. Si bien con seguridad se conocía con anterioridad, el primer registro de este proviene de la Antigua Grecia por parte de Tales de Mileto (aprox. 624-546 a.C.).^[1] Este observó que trozos de un mineral eran capaces de atraer pequeños trozos y limaduras de hierro. Dicho mineral, al que llamaban piedra imán, se trataba realmente de magnetita, óxido mixto de Fe^{II} y Fe^{III} con estructura de espinela inversa, el mineral magnético más abundantes en la Tierra.^[2] Su aplicación más directa, el compás se empezaría a usar en la China de la dinastía Han (202-220 a.C.).^[3] El uso de este en la navegación en mar abierto se encuentra documentado más de mil años más tarde en la China de la dinastía Song (960-1279 d.C.),^[4] llegando su generalización a la Europa Medieval y al Mundo Islámico en el siglo XIII.^[5] Pero no sería hasta el siglo pasado cuando la humanidad comenzaría a explotar realmente las aplicaciones del magnetismo: en la generación de energía eléctrica, mediante inducción magnética, descrita por la ley de Faraday; en medicina, como por ejemplo con técnicas de imagen como la resonancia magnética nuclear; o en la electrónica, y más concretamente en la computación, desde la que ha tenido un impacto general en el mundo en el que vivimos.

El magnetismo representa uno de los pilares de la computación, es la base de la mayoría de los dispositivos de almacenamiento, en los que siguiendo una progresión similar a la del número de transistores en circuitos integrados que observa la ley de Moore,^[6] se

observa un aumento exponencial de la capacidad de almacenamiento (Ley de Kryder,^[7,8] Figura 1). Pasando de esta forma de los 3.75 MB del primer disco duro (IBM 350) hasta el record actual de 16 TB (Exos X16, Seagate).

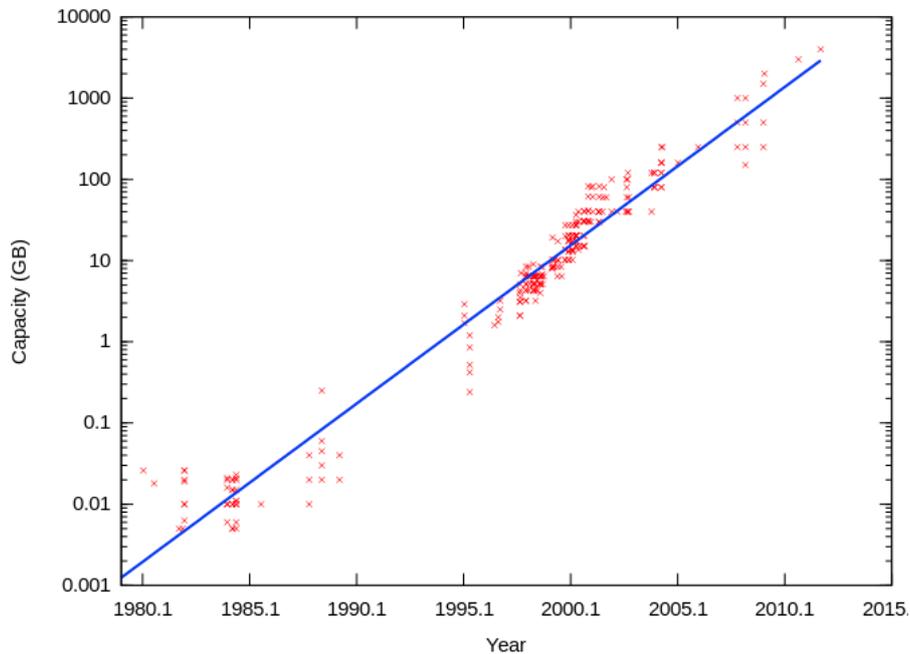


Figura 1. Representación de la evolución entre 1980 y 2011 de la capacidad de almacenamiento de los discos duros disponibles comercialmente.

En este tipo de dispositivos, el material magnético se organiza en una serie de dominios en los que una vez aplicado un campo magnético el alineamiento de los espines se mantiene (magnetización remanente), pudiéndose escribir y guardar de esta manera la información. Estos dominios magnéticos presentan tamaños en el orden de los cientos de nm, limitando la densidad de información que puede almacenar un imán convencional.

En 1993, los Profesores Dante Gatteschi y Roberta Sessoli descubrieron que este comportamiento típico de los imanes macroscópicos podía darse también en un compuesto molecular. Este descubrimiento dio lugar al nacimiento de los imanes unimoleculares, *Single Molecule Magnets* en inglés (SMM).^[9] Estos potencialmente podrían aumentar en gran medida la densidad de información almacenada al pasar a usar como bit de información una única molécula, con un tamaño en el orden del nm, en vez de los dominios magnéticos.^[8] Si bien su aplicación comercial aún no es posible, desde su descubrimiento han estudiado sus propiedades en busca de mejorarlas para volver viable su aplicación real. A pesar de que los discos duros magnéticos están siendo sustituidos por discos basados en memoria de silicio, en los próximos años los materiales magnéticos pueden tener de nuevo un papel preponderante en nuevas tecnologías para el almacenamiento de datos. En la actualidad empresas como Everspin, Intel o Samsung están empezando a realizar una producción masiva de memorias tipo STT-RAM (Spin Transfer Torque) basadas en una válvula de espín como los discos duros tradicionales.^[10]

Este tipo de memorias junto con las basadas en SOT-RAM (Spin Orbit Torque) todavía en fase de desarrollo mejoran las memorias no volátiles basadas en silicio.^[11]

Además de tener un gran impacto en el almacenamiento de la información, los materiales magnéticos también pueden tener aplicaciones en el procesamiento de datos. Entre estas aplicaciones se encuentran los bits cuánticos o qubits (*quantum bits* en inglés), las unidades básicas de construcción del ordenador cuántico. Estos al igual que los bits clásicos permiten el procesamiento de la información en forma de 0 y 1, pero debido a las propiedades propias de la cuántica también es posible la superposición de ambos estados, lo que abre un campo de nuevos algoritmos no disponibles en la computación clásica.^[12]

De esta forma, los materiales magnéticos representan una de las puntas de lanza del avance tecnológico, desde las simples brújulas que siglos atrás permitieron la navegación en cualquier condición climatológica en mar abierto, hasta los ordenadores cuánticos que están en desarrollo en la actualidad y que supondrán una nueva revolución en nuestra manera de procesar la información.

A. IMANES UNIMOLECULARES

A.1. IDENTIFICACIÓN DE LOS IMANES UNIMOLECULARES

A continuación, discutiremos algunas de las propiedades generales que permiten la identificación de los imanes unimoleculares desde la aparición del primero es estos en 1993, el $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$, Mn_{12} a partir de ahora, esta notación en la que se señala el centro metálico y su número es típica entre los imanes unimoleculares formados por clústeres metálicos. El compuesto consta de una corona externa de ocho cationes de Mn^{III} ($S = 2$) acoplados ferromagnéticamente entre ellos, $S_{\text{corona}} = 16$, y un cubano con cuatro cationes de Mn^{IV} ($S = 3/2$) también acoplados ferromagnéticamente entre ellos, $S_{\text{cubano}} = 6$. Ambas partes presentan un acoplamiento antiferromagnético entre ellas, dando lugar a un estado fundamental de espín para la molécula de $S = 10$ (Figura A.1.1).^[13] La relajación lenta de la magnetización, la característica fundamental de un imán unimolecular, proviene de la presencia de un doble pozo de energía potencial en el que se desdobra en sus distintos estados M_S el estado fundamental de espín total S (Figura A.1.2). Ambos pozos de potencial se encuentran separados por una barrera, de forma que una vez orientadas todas las moléculas en una dirección del espín (Figura A.1.2 derecha) estas siguen distintos mecanismos de relajación para volver a la situación inicial (Figura A.1.2 izquierda) de los que hablaremos en más detalle más adelante.

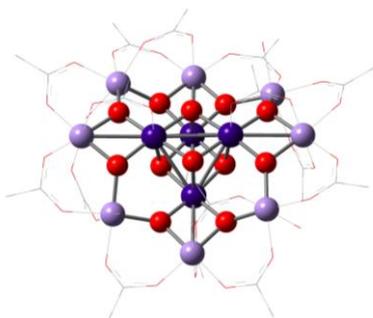


Figura A.1.1. Estructura del complejo Mn_{12} . Los átomos de H se han omitido por claridad y los átomos de C y O que no actúan de puente entre los Mn se muestran como cilindros: (violeta) Mn^{IV} ; (lila) Mn^{III} ; (rojo) O puente.

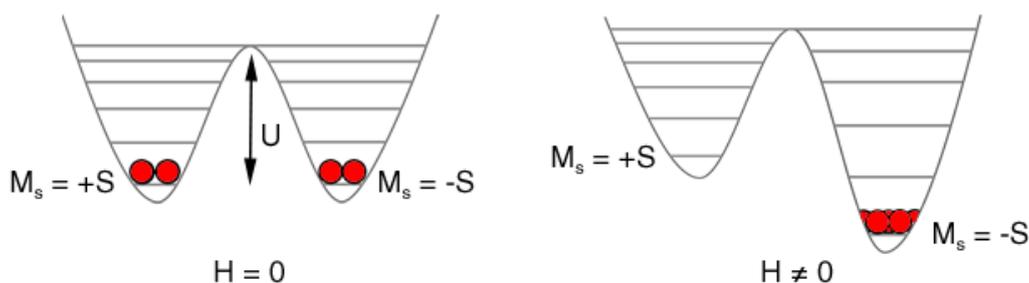


Figura A.1.2. Representación del doble pozo de potencial generado por el desdoblamiento de los distintos estados M_S y separado por la barrera anisotrópica. Los círculos representan la población del estado de espín: (izquierda) ausencia de campo magnético externo; (derecha) al aplicar un campo magnético externo.

Dicha barrera energética viene controlada por la anisotropía magnética del sistema y viene dada por la Ecuación A.1.1.

$$U = |D|S^2 \quad \text{ó} \quad U = |D|(S^2 - \frac{1}{4}) \quad \text{[A.1.1]}$$

Ecuación A.1.1. Ecuación para el ajuste de la relajación del espín a través de efecto túnel.

Utilizando la primera expresión o la segunda en función de si el espín del sistema es entero o semientero, respectivamente. Donde S es el espín total del sistema y D el parámetro axial de desdoblamiento a campo nulo. Cuanto mayor sea esta barrera, mayor será la temperatura a la que será posible observar el comportamiento de imán unimolecular, es decir, la relajación lenta de la magnetización.

Existen distintos métodos para probar la existencia de dicha relajación lenta de la magnetización entre los que cabe destacar la presencia de histéresis magnética (Figura A.1.3).^[14] La presencia de histéresis magnética es la prueba irrefutable del comportamiento de imán unimolecular, ya que supone la observación de una propiedad típica de un imán macroscópico en un compuesto molecular. En el caso de los imanes unimoleculares la histéresis magnética se caracteriza por la presencia de escalones a lo largo de la curva de magnetización. Estos se deben a la relajación acelerada de la magnetización que se produce a ciertos campos debido a la degeneración de los estados a ambos lados de la barrera, permitiendo así la relajación del sistema por efecto túnel.

A la temperatura límite en la que se puede observar el comportamiento típico de un imán macroscópico en un imán unimolecular, como por ejemplo un ciclo de histéresis abierto, la llamamos temperatura de bloqueo (T_B). Esta supone el límite práctico de uso de un compuesto como SMM, pasando a temperaturas superiores a comportarse este como un compuesto paramagnético. Existen tres métodos para determinar el valor de dicha temperatura. El primero es la medición del propio ciclo de histéresis hasta observar la desaparición de esta. En segundo lugar, también se considera como la temperatura de bloqueo la temperatura a la cual el tiempo de relajación es de 100 s, en caso de no ser posible la medida directa se obtiene por extrapolación. Por último, la temperatura de bloqueo corresponde también con la temperatura a la cual la magnetización medida aplicando un campo magnético mientras se enfría la muestra (*Field Cooled* en inglés, FC) y la magnetización medida al calentar la muestra mientras se aplica el mismo campo tras enfriarla en ausencia de campo (*Zero Field Cooled* en inglés, ZFC) divergen (Figura A.1.4).^[9] Como se puede ver tanto en las curvas de histéresis presentadas como en el experimento ZFC-FC para el Mn_{12} la temperatura de bloqueo es aproximadamente de 3 K.

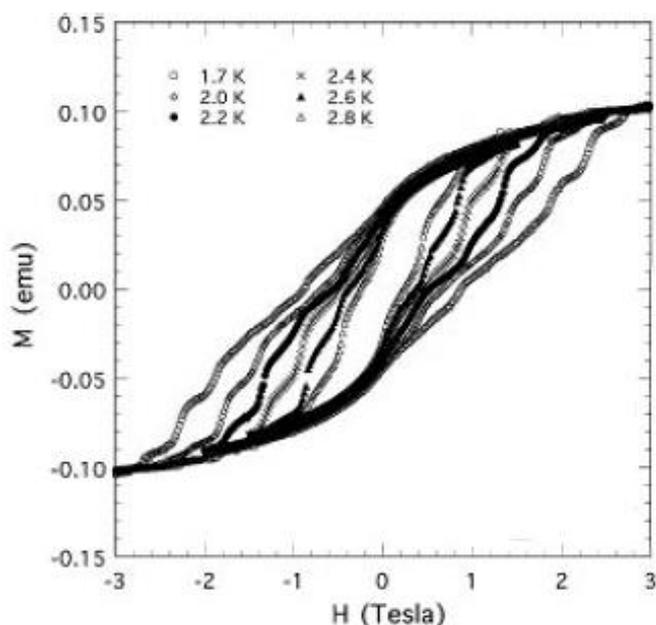


Figura A.1.3. Histéresis observada para el Mn_{12} . En ella se pueden observar saltos que corresponden a campos magnéticos en los que los estados M_S a ambos lados de la barrera lo que provoca la relajación del espín del sistema mediante efecto túnel. ^[14]

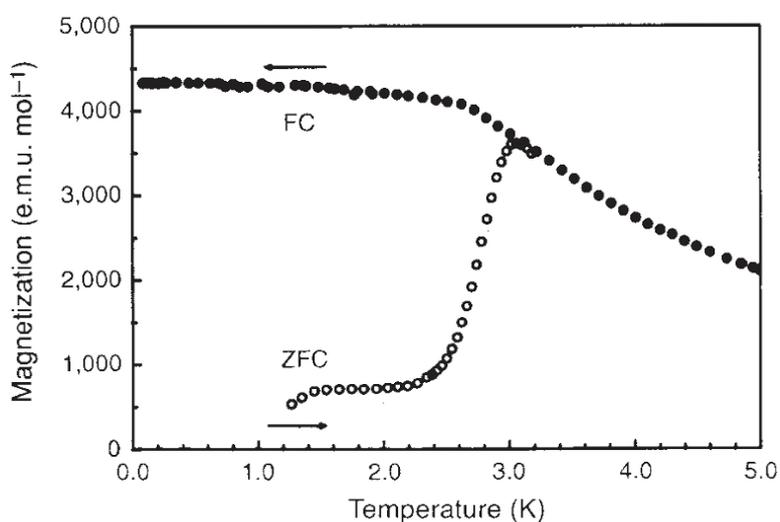


Figura A.1.4. Dependencia de la magnetización medida en el eje cristalino c del Mn_{12} con la temperatura. En primer lugar, se enfrió la muestra en ausencia de campo y posteriormente se midió la magnetización al aumentar la temperatura en presencia de un campo de 10 mT (ZFC). En segundo lugar, se midió la magnetización mientras se enfriaba la muestra bajo el mismo campo de 10 mT (FC). ^[9]

La temperatura de bloqueo y la barrera anisotrópica, aunque evidentemente se encuentran relacionadas, no presentan una correlación clara. La barrera de un sistema actúa como límite superior de hasta cuanto se podría llegar a calentar un imán unimolecular observando relajación lenta. Esto se debe a que la superación térmica de la barrera por mecanismos como Orbach o efecto túnel térmicamente activado (Apartado A.2) no es la única manera que tiene el sistema de producir la relajación del espín.

De forma más habitual, la medida utilizada para establecer la presencia de relajación lenta de la magnetización o no es la medida de la susceptibilidad magnética bajo un campo magnético alterno. En el caso de tener un imán unimolecular, la componente imaginaria de la susceptibilidad magnética presentará un máximo en función la frecuencia que dependerá tanto de la temperatura de la medida (Figura A.1.5).^[15] Estas medidas son usadas habitualmente para establecer los tiempos de relajación de espín, de los cuales hablaremos más adelante.

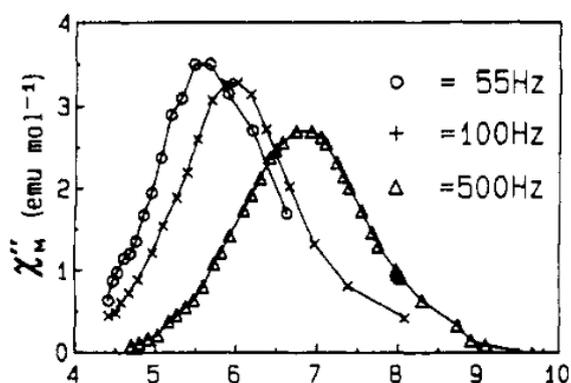


Figura A.1.5. Variación de la parte imaginaria de la susceptibilidad magnética, χ'' , en función de la temperatura y de la frecuencia del campo magnético alterno aplicado para Mn_{12} .^[15]

En muchos casos, es necesaria la aplicación de un campo magnético estático para observar la relajación lenta del espín. Esto se debe a que, en ausencia de este, los mecanismos de relajación a través de estados degenerados, efecto túnel y efecto túnel térmicamente asistido, relajan el espín del sistema demasiado rápido. De esta forma podemos diferenciar entre dos tipos distintos de imanes unimoleculares: imanes unimoleculares inducidos por campo e imanes unimoleculares a campo magnético nulo.

A.2. TIEMPO DE RELAJACIÓN DE ESPÍN Y MECANISMOS DE RELAJACIÓN

Los imanes unimoleculares por presentar anisotropía magnética poseen una dirección preferente de su espín. Al aplicar un campo magnético estos espines se alinean con el campo en función de su anisotropía, intentando conservar dicha orientación una vez este sea retirado. Los distintos procesos que pueden tener lugar para que se produzca la inversión de la orientación del espín una vez orientado son los distintos mecanismos de relajación y el tiempo que necesita el sistema para producir dicha inversión es el tiempo de relajación.

El tiempo de relajación para un imán unimolecular se puede determinar directamente a partir de la medición de la variación de la magnetización en función del tiempo (Figura A.2.1, Ecuación A.2.1).^[16]

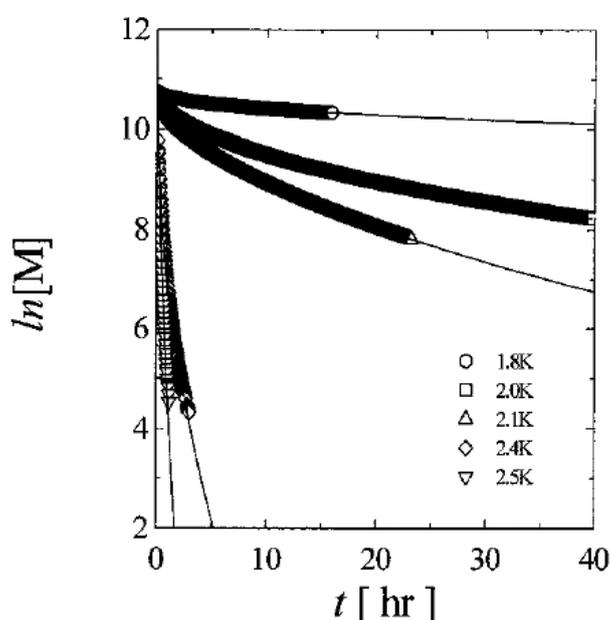


Figura A.2.1. Variación de la magnetización con el tiempo para el Mn_{12} en función de la temperatura. Primero se saturó la muestra aplicando un campo magnético de 3 T y tras retirarlo se midió la variación de la magnetización con el tiempo.^[16]

$$M_z(t) = M_z(t = 0) e^{-t/\tau} \quad [A.2.1]$$

Ecuación A.2.1. Ecuación para el ajuste de la relajación del espín a través de efecto túnel.

Más comúnmente, los tiempos de relajación de espín se obtienen a partir del análisis de los datos de las medidas de susceptibilidad magnética con campos alternos. En este experimento, la muestra se somete a un campo magnético de frecuencia angular ω . Los dipolos magnéticos formados por las distintas moléculas pueden no ser capaces de reorientarse lo suficientemente rápido con la oscilación del campo magnético, generando una distribución de direcciones de espín caracterizada por uno o más mecanismos de relajación con un tiempo τ .^[17] De esta forma, el campo magnético y la

magnetización de nuestro complejo se encuentran fuera de fase, convirtiendo a la magnetización en una cantidad compleja y por lo tanto a la susceptibilidad (Ecuación A.2.2).

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) \quad [\text{A.2.2}]$$

Ecuación A.2.2. Ecuación para el ajuste de la relajación del espín a través de efecto túnel.

Representando χ'' frente a χ' a distintas temperaturas podemos obtener un diagrama de Argand (Figura A.2.2),^[16,18] el equivalente en magnetismo al diagrama de Cole-Cole para dieléctricos.^[19] Aplicando el modelo extendido de Debye, es posible analizar estos diagramas utilizando las relaciones establecidas en las Ecuaciones 1.1.2.3, 1.1.2.4 y 1.1.2.5 para de esta manera extraer los tiempos de relajación del espín (τ) para cada temperatura. Estos corresponden a la frecuencia donde se encuentra el máximo en el semicírculo representado, siendo τ igual a $(2\pi\nu)^{-1}$.

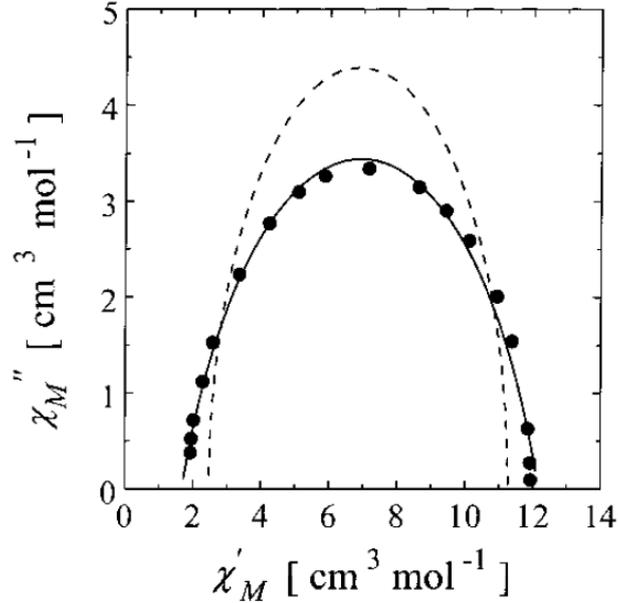


Figura A.2.2. Representación de χ'' frente a χ' a 4.2 K para el Mn_{12} . La línea sólida corresponde al ajuste realizado a partir de las Ecuaciones 1.1.2.4 y 1.1.2.5.^[16]

$$\chi_{ac}(\omega) = \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} + \chi_S \quad [\text{A.2.3}]$$

Ecuación A.2.3. Expresión tipo Cole-Cole para la descripción del diagrama de Argand.

$$\chi'_M(\omega) = \chi_S + \frac{(\chi_T - \chi_S)[1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2)]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}} \quad [\text{A.2.4}]$$

Ecuación A.2.4. Dependencia de la parte real de la susceptibilidad molar con la frecuencia.

$$\chi_M''(\omega) = \frac{(\chi_T - \chi_S)[(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\pi\alpha/2)]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (\omega\tau)^{2-2\alpha}} \quad [\text{A.2.5}]$$

Ecuación A.2.5. Dependencia de la parte imaginaria de la susceptibilidad molar con la frecuencia.

Donde χ_T y χ_S corresponden a las dos situaciones límite de frecuencias bajas y altas respectivamente. La primera es llamada susceptibilidad isotérmica, para indicar el equilibrio térmico que experimenta en el límite de bajas frecuencias el espín del sistema y la red. La segunda es llamada susceptibilidad adiabática, es aquella medida cuando la frecuencia del campo magnético provoca que sea imposible para el espín del sistema redistribuirse, desacoplándose este totalmente. Depende del campo magnético aplicado. Por último, α un parámetro entre 0 y 1 cuyo valor está relacionado con la distribución de tiempos de relajación. Mayores valores de α implican distribuciones más grandes.

Una vez obtenidos los tiempos de relajación en función de la temperatura y en función del campo magnético aplicado, es posible estudiar cuales son los mecanismos causantes de esta. Se consideran generalmente cuatro mecanismo de relajación del espín: mecanismo de efecto túnel, Orbach, Raman y directo (Figura A.2.3). Los tres primeros son mecanismos que se pueden dar tanto en ausencia como en presencia de campo magnético, mientras que el mecanismo directo se da únicamente al aplicar un campo magnético externo. El tiempo de relajación de un sistema, τ , vendrá dado por la suma de las distintas contribuciones independientes a este de los mecanismos presentados. Estas contribuciones más frecuentemente se presentan como su inversa, τ^{-1} (Ecuación A.2.6).^[20-23] Para el caso concreto de los sistemas con espín $\frac{1}{2}$ los mecanismos que pueden intervenir en la relajación del espín se ven modificados, de forma que no tenemos mecanismo Orbach por la ausencia de barrera energética tal y como se define habitualmente debido al esquema de dos niveles de energía del espín $\frac{1}{2}$, el mecanismo Raman presenta una ligera dependencia con el campo y se puede observar un nuevo mecanismo de relajación a través de los modos locales presentes en la molécula (Ecuación A.2.7).^[24-26]

$$\begin{aligned} \tau^{-1} &= \tau_{directo}^{-1} + \tau_{QTM}^{-1} + \tau_{Raman}^{-1} + \tau_{Orbach}^{-1} \\ &= AH^4T + \frac{B_1}{1 + B_2H^2} + CT^n + \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad [\text{A.2.6}]$$

Ecuación A.2.6. Ecuación para el ajuste de la relajación del espín en sistemas con $S > \frac{1}{2}$. Incluye los mecanismos directo, efecto túnel, Raman y Orbach.

$$\begin{aligned} \tau^{-1} &= \tau_{directo}^{-1} + \tau_{QTM}^{-1} + \tau_{Raman}^{-1} + \tau_{modos}^{-1} \\ &= AH^4T + \frac{B_1}{1 + B_2H^2} + d \frac{1 + eH^2}{1 + fH^2} T^n + C_{loc} \frac{\exp(\Delta_{loc}/T)}{(\exp(\Delta_{loc}/T) - 1)^2} \end{aligned} \quad [\text{A.2.7}]$$

Ecuación A.2.7. Ecuación para el ajuste de la relajación del espín en sistemas con $S = \frac{1}{2}$. Incluye los mecanismos directo, efecto túnel, Raman y modos locales.

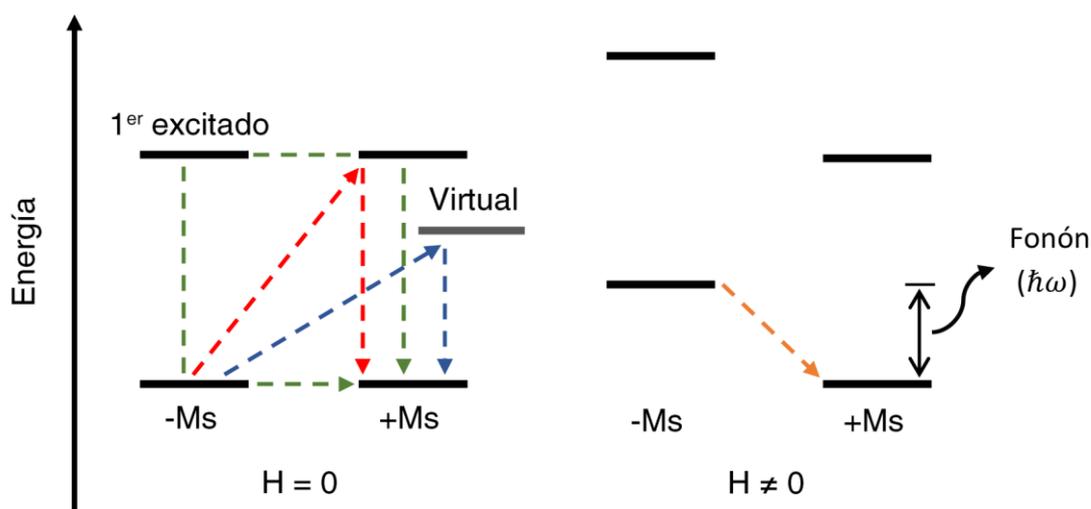


Figura A.2.3. Esquema de los posibles mecanismos de relajación en ausencia (izquierda) y en presencia (derecha) de un campo magnético externo: (verde) efecto túnel a través del estado fundamental y a través de estados excitados; (rojo) Orbach; (azul) Raman; (naranja) y mecanismo directo. Las líneas negras representan los distintos estados de espín M_S . Los mecanismos para la relajación del espín presentes en ausencia de campo magnético también pueden darse con este presente, en el caso del efecto túnel es necesario que se produzca degeneración energética de dos estados de espín.

La relajación por efecto túnel, como hemos mencionado anteriormente, se da cuanto tenemos distintos estados espín con la misma energía. Esta situación puede darse tanto en el estado fundamental, efecto túnel fundamental, como en los distintos estados excitados, efecto túnel térmicamente asistido. En el caso de dobletes de Kramer como los que forman los estados típicamente en los imanes unimoleculares el efecto túnel está prohibido por simetría pero tiene lugar igualmente debido a mecanismos adicionales (vibraciones moleculares, acoplamiento con espines vecinos) siendo normalmente las interacciones dipolares entre los espines suficientes para justificar su presencia.^[27] Esta es la razón del cambio drástico que se puede llegar a observar en los tiempos de relajación entre muestras concentradas y diluidas magnéticamente, ya sea en un disolvente^[28] o en un análogo diamagnético.^[29] La magnitud de la relajación a través del efecto túnel es fuertemente dependiente del campo magnético aplicado (Ecuación A.2.8). La aplicación de un campo magnético rompe la degeneración energética de los distintos estados de espín, disminuyendo drásticamente la velocidad de relajación. A ciertos valores de campo, esta degeneración se puede recuperar, provocando un aumento repentino de la relajación del espín a través de este mecanismo (Figura A.2.4). Estas degeneraciones energéticas de los distintos estados de espín provocadas por la aplicación de un campo magnético son la causa de la observación de distintos pasos a lo largo de las curvas de histéresis de los imanes unimoleculares (Figura A.1.2).

$$\tau_{QTM}^{-1} = \frac{B_1}{1 + B_2 H^2} \quad [A.2.8]$$

Ecuación A.2.8. Ecuación para el ajuste de la relajación del espín a través de efecto túnel.

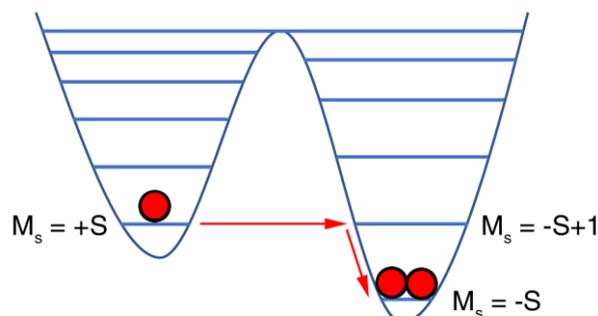


Figura A.2.4. Representación de la relajación por efecto túnel debido a la degeneración accidental provocada por la aplicación de un campo magnético entre distintos estados de espín.

La relajación mediante Orbach supone la superación térmica de la barrera anisotrópica. De esta forma mediante la absorción de la energía adecuada se provoca un salto a un estado excitado por encima de la barrera, provocando así la inversión del espín. Este mecanismo es dependiente de la temperatura del sistema, siguiendo una ecuación tipo Arrhenius (Ecuación A.2.9). Este término es el utilizado en general para el cálculo de la llamada barrera efectiva, U_{eff} , que corresponde a Δ en la Ecuación A.2.9.

$$\tau_{Orbach}^{-1} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad [A.2.9]$$

Ecuación A.2.9. Ecuación para el ajuste de la relajación del espín a través de un mecanismo de Orbach.

Por otro lado, en la relajación mediante mecanismo Raman, que debe su nombre a la similitud con el proceso de difracción incoherente en espectroscopía, se produce la absorción y emisión simultánea de dos fonones, provocando el salto de la barrera. Este mecanismo es fundamentalmente dependiente de la temperatura, siendo $\tau^{-1} \propto T^n$. El valor de n se encuentra habitualmente entre 4 y 9, implicando valores menores a estos la presencia de fonones tanto acústicos como ópticos.^[30] En ocasiones también se puede observar una dependencia con el campo aplicado^[20] dando lugar a dos formas posibles del término utilizado para su ajuste (Ecuación A.2.10).

$$\tau_{Raman}^{-1} = CT^n \quad \text{ó} \quad \tau_{Raman}^{-1} = d \frac{1 + eH^2}{1 + fH^2} T^n \quad [A.2.10]$$

Ecuación A.2.10. Ecuación para el ajuste de la relajación del espín a través de un mecanismo Raman. Se muestran dos expresiones distintas, una en la que se observa dependencia con la temperatura ($S > \frac{1}{2}$) y otra en la que se observa dependencia tanto con la temperatura como con el campo aplicado ($S = \frac{1}{2}$).

La relajación mediante el mecanismo directo implica la inversión del espín entre estados de espín de M_S opuesto en presencia de un campo magnético externo. Esta inversión en ausencia de campo es posible mediante efecto túnel, pero al aplicar un campo magnético surge la posibilidad de que el sistema emita un fonón de energía adecuada, es decir, igual a la diferencia de energía entre los estados $\pm M_S$ produciéndose la relajación. Es un proceso dependiente tanto de la temperatura como del campo magnético externo aplicado. Por su naturaleza es especialmente relevante a campos magnéticos H elevados, siendo normalmente secundario en otras situaciones (Ecuación A.2.11).

$$\tau_{directo}^{-1} = AH^4T \quad [A.2.11]$$

Ecuación A.2.11. Ecuación para el ajuste de la relajación del espín a través de un mecanismo directo.

Por último, la relajación mediante los modos normales de vibración de la molécula. En esta los modos normales de vibración permiten la relajación del sistema mediante la modulación de la energía de los estados M_S .^[31] Se trata de un proceso similar al de la relajación por Orbach, siendo una de las diferencias fundamentales que el estado a través del cual se produce la relajación del espín es un estado excitado vibracional en vez de uno electrónico. Aunque teóricamente no son exclusivos de los sistemas con espín $\frac{1}{2}$ en estos parece cobrar mayor importancia por la ausencia de la relajación por Orbach típica debida a la ausencia en estos de estados electrónicos excitados próximos en energía.

$$\tau_{directo}^{-1} = C_{loc} \frac{\exp(\Delta_{loc}/T)}{(\exp(\Delta_{loc}/T) - 1)^2} \quad [A.2.12]$$

Ecuación A.2.12. Ecuación para el ajuste de la relajación del espín a través de los modos locales de vibración de la molécula.

A.3. EVOLUCIÓN HISTÓRICA DE LOS IMANES UNIMOLECULARES

En la Figura A.3.1 se pueden ver resaltados varios descubrimientos dentro de los imanes unimoleculares que han ampliado el campo, cambiando en ocasiones las tendencias de la investigación general del campo.

Tras la aparición del Mn₁₂ en 1993, en un primer momento, la tendencia general fue la búsqueda de valores de espín más grandes. La temperatura de bloqueo del Mn₁₂ es de 3 K, mientras que su barrera efectiva es de 62 K. Ambos valores, están muy lejos de su utilización en un aplicación real. Teniendo en cuenta que la barrera depende tanto de la anisotropía del sistema como del espín total del sistema se pensó que la alternativa más rápida para mejorar estos valores era el aumento del espín total mediante acoplamiento ferromagnéticos (o ferrimagnéticos) entre varios centros metálicos. Dando lugar a la formación de grandes familias de complejos con un elevado número de centros de Mn, Fe, Ni o Co.^[32] En esta rama de imanes unimoleculares destaca el propio Mn₁₂, el complejo [(tacn)₆Fe₈O₂(OH)₁₂]⁸⁺ (Fe₈), y los complejos [Mn₆O₂(Et-sao)₆(O₂CPh(Me)₂)₂(EtOH)₆] (Mn₆) y [Mn^{II}₆Mn^{III}₁₁-(μ₄-O)₈(μ₃-N₃)₄(μ,μ₃-O₂CMe)₂(μ,μ-PD)₁₀(py)₁₀(MeCN)₂(H₂O)₂]³⁺ (Mn₁₇) (Tabla A.3.1).

El complejo Fe₈ presenta unos valores de barrera y temperatura de bloqueo bajos, y es relevante por lo extenso de su estudio. El complejo Mn₆ fue el primer complejo basado en acoplamiento ferromagnéticos de metales de transición en sobrepasar los valores de barrera y temperatura de bloqueo establecidos inicialmente por el Mn₁₂. Finalmente, el complejo Mn₁₇ se trata del SMM con el espín total más grande encontrado. Existen ejemplos con valores de espín más grande, estando actualmente el récord en el complejo Fe₁₀Gd₁₀^[33] con S = 60, pero no está confirmado su comportamiento como imán unimolecular. Lo que se aprecia al comparar los valores de D y S de distintos sistemas es que cuando aumentamos el número de núcleos magnéticos acoplados los altos valores resultantes de S suelen estar asociados a valores de anisotropía bajos, por lo que no se consiguen grandes aumentos de la barrera energética.^[34] Se puede apreciar en los 14 años de diferencia entre el Mn₁₂ y el Mn₆ que esta línea no ha mostrado grandes resultados.

Tabla A.3.1. Ejemplos destacados de imanes unimoleculares con S total elevado. Se indican el valor de la barrera efectiva (K) y el campo magnético externo H aplicado (Oe) para su obtención, la temperatura de bloqueo (K), el espín total del sistema y el año de publicación.

Sistema	U_{eff} (H)	T _B	S total	Año	Ref
Mn ₁₂	62 (0)	3	10	1993	[9]
Fe ₈	22.2 (0)	0.4	10	1997	[35]
Mn ₆	86.4 (0)	4.5	12	2007	[36]
Mn ₁₇	13 (0)	0.7	37	2009	[37]

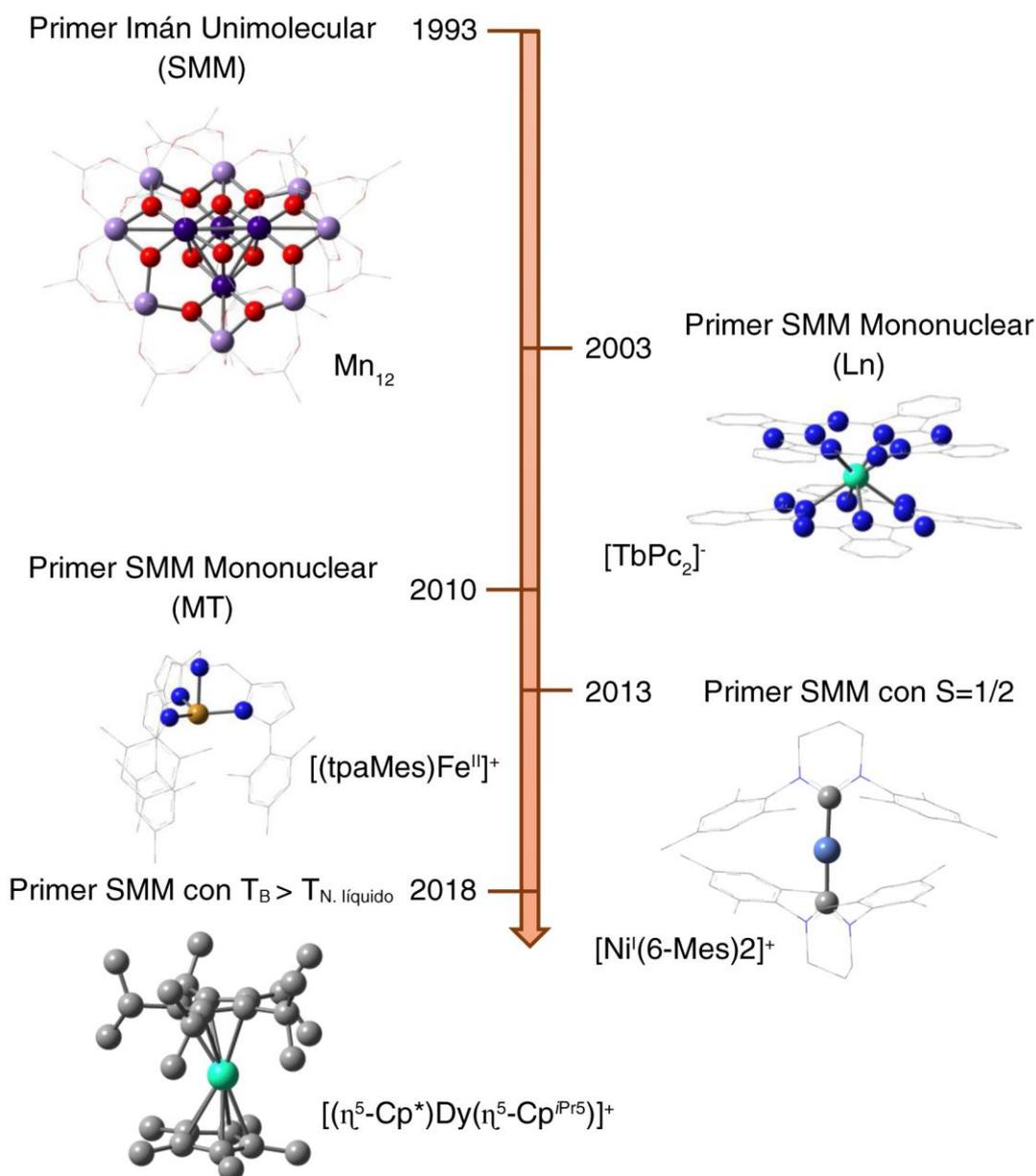


Figura A.3.1. Evolución histórica de la investigación en imanes unimoleculares. Se destacan los descubrimientos de los primeros imanes unimoleculares de cada tipo. Las distintas estructuras se muestran simplificadas para mayor claridad.

No sería hasta el año 2003 con el descubrimiento del complejo mononuclear de Tb^{III} , $TbA[TbPc_2]^{[38]}$, un complejo tipo "sandwich" con una barrera efectiva de 230 cm^{-1} (331 K), que se rompería el record de barrera energética establecido por el Mn_{12} . No solo se batió el record establecido por el Mn_{12} si no que se consiguió con un complejo mononuclear y utilizando un lantánido. Las ventajas de usar metales del bloque f son que se pueden alcanzar valores de espín de hasta $7/2$ con una elevada anisotropía propia de la estructura electrónica de estos elementos como se ha discutido previamente.

A partir de este punto, la aproximación al problema de conseguir barreras energéticas y temperaturas de bloqueo más altas para conseguir SMM que funcionen a temperaturas

de trabajo prácticas cambió. Si bien hasta este momento se había procurado maximizar el valor de espín del sistema mediante acoplamientos ferromagnéticos, esto probó ser menos eficiente que el aumento de la anisotropía del sistema. El uso de lantánidos para la síntesis de imanes unimoleculares ha probado ser una de las vías más fructíferas de investigación. Entre los SMM de lantánidos se encuentran algunos de los compuestos con propiedades récord, destacando entre ellos los compuestos de Tb^{III} y Dy^{III}. Podemos ver una selección de algunos de los más destacados en la Tabla A.3.2.

El propio compuesto TBA[TbPc2], como en el caso del Mn₁₂ con respecto a los imanes unimoleculares de metales de transición, comenzó con un estándar elevado. No sería hasta 2011 que se superaría la barrera obtenida para este con un compuesto que no surgiera por perteneciera a la misma familia que el TBA[TbPc2], un compuesto pentanuclear de Dy^{III}, [Dy₅O(OiPr)₁₃], con una disposición de pirámide de base cuadrada de los cinco lantánidos. El complejo [K(18-crown-6)(THF)₂]{[(Me₃Si)₂N]₂(THF)Dy}₂(μ-η²:η²-N₂), con una temperatura de bloqueo de 14 K, que consigue una elevada anisotropía a través del acoplamiento entre los dos cationes Tb^{III} propiciado por el puente radical N₂³⁻. En los últimos tres años destaca el salto de las barreras y temperaturas de bloqueo conseguidas con distintos compuestos de Dy^{III}. El compuesto [Dy(O^tBu)₂(py)₅][BPh₄], un complejo con una estructura de bipirámide pentagonal en la que las piridinas se colocan en el plano ecuatorial, posee la barrera energética calculada más elevada, 1815 K. Los compuestos [Dy(Cp^{ttt})₂][B(C₆F₅)₄] y [(η⁵-Cp*)Dy(η⁵-Cp^{iPr5})] [B(C₆F₅)₄], ambos complejos tipo sándwich que hacen uso de distintos derivados del ligando ciclopentadienil (Cp), establecerían récords consecutivamente en la temperatura de bloqueo alcanzada, el primero hasta 60 K y el segundo hasta 80 K. Este último representa el último gran salto en la investigación de imanes unimoleculares, ya que es el primer compuesto con una temperatura de bloqueo superior a la temperatura de ebullición del nitrógeno (77 K).

Tabla A.3.2. Ejemplos destacados de imanes unimoleculares con lantánidos. Se indican el valor de la barrera efectiva (K) y el campo magnético externo H aplicado (Oe) para su obtención, la temperatura de bloqueo (K) y el año de publicación.

Sistema	U_{eff} (H)	T _B	Año	Ref
TBA[TbPc2]	331 (0)	2	2003	[38]
[Dy ₅ O(OiPr) ₁₃]	530 (0)	-	2011	[39]
[M]{[(Me ₃ Si) ₂ N] ₂ (THF)Dy} ₂ (μ-η ² :η ² -N ₂)	327 (0)	14	2011	[40]
[Dy(O ^t Bu) ₂ (py) ₅][BPh ₄]	1815 (0)	14	2016	[41]
[Dy(Cp ^{ttt}) ₂][B(C ₆ F ₅) ₄]	1760 (0)	60	2017	[42]
[(η ⁵ -Cp*)Dy(η ⁵ -Cp ^{iPr5})] [B(C ₆ F ₅) ₄]	1541 (0)	80	2018	[43]

[M] = [K(18-crown-6)(THF)₂]

Desde el punto de vista teórico se sabe que aún no se ha alcanzado el valor de barrera máxima posible. Las predicciones teóricas muestran que se podrían alcanzar barreras del orden de los 2000 K a partir de complejos de Dy^{III} con coordinación lineal.^[44] Si bien la síntesis de complejos de este tipo se ha conseguido con otros lantánidos,^[45] no ha sido así de momento con Dy. Por otro lado, el comportamiento de imán unimolecular se obtuvo también para un complejo mononuclear de metal de transición en 2010 con el complejo K[(tpaMes)Fe] y más adelante, incluso en un complejo con el espín más reducido posible, ½, con el complejo [Ni(6-Mes)₂]Br. En la Tabla A.3.3 se puede ver una selección de imanes unimoleculares mononuclear. De esta muestra de imanes unimoleculares mononucleares de distintos metales de transición cabe destacar especialmente el caso del [Fe(C(SiMe₃)₃)₂]⁻ que presenta la barrera efectiva más grande para un imán unimolecular de metal de transición.

Como ya se ha explicado en el Apartado 1.1.3, en el caso de los metales de transición para obtener una anisotropía elevada y, por lo tanto, relajación lenta de la magnetización, es necesario que los orbitales que determinan la anisotropía magnética estén en una situación de degeneración energética. Esto permite que la contribución orbital al acoplamiento espín-órbita sea no nula. A pesar de que es posible su uso como imán unimolecular, como muestra el hecho de que el SMM de metal de transición con la barrera más elevada se encuentre entre estos compuestos, en prácticamente todos los casos encontrados en la bibliografía es necesaria la aplicación de un campo magnético externo para minimizar la acción del efecto túnel y poder observar la relajación lenta del espín.^[46] Esto ha llevado a que se propongan estos sistemas como bits cuánticos, aprovechando precisamente la cualidad que evita que sobresalgan como imanes unimoleculares, la mezcla de los estados de espín opuestos en el estado fundamental por acción del efecto túnel.

Tabla A.3.3. Ejemplos destacados de imanes unimoleculares mononucleares con metales de transición. Se indican el valor de la barrera efectiva (K) y el campo magnético externo H aplicado (Oe) para su obtención, la temperatura de bloqueo (K) y el año de publicación.

Sistema	U_{eff} (H)	T _B	S	Año	Ref
K[(tpaMes)Fe ^{II}]	60 (1500)	-	2	2010	[47]
[(3G)Co ^{II} Cl](CF ₃ SO ₃)	35 (1500)	-	3/2	2012	[48]
[M][Fe ^I (C(SiMe ₃) ₃) ₂]	325 (0)	4.5	3/2	2013	[49]
Ph ₄ P[Mn ^{III} (opbaCl ₂)(py) ₂]	18 (1000)	-	2	2013	[50]
[Ni ^I (6-Mes) ₂]Br	24 (600)	-	1/2	2013	[51]
[Cr ^{II} (N(TMS) ₂) ₂ (THF) ₂]	12 (2500)	-	2	2015	[52]

3G = 1,1,1-tris-[2N-(1,1,3,3-tetrametilguanidino)metil]etano; [M] = [K(crypt-222)]⁺;

H₄opbaCl₂ = N,N'-3,4-dicloro-o-fenilen bis(ácido oxámico)

B. BITS CUÁNTICOS

B.1. COMPUTACIÓN CUÁNTICA

Los bits cuánticos, *quantum bits* en inglés (qubits), al igual que los bits para el caso del ordenador clásico, son las unidades básicas que construyen un ordenador cuántico. La computación cuántica representa un salto tecnológico con respecto a la computación clásica y el uso de algoritmos cuánticos para la resolución eficiente de problemas extremadamente complejos ha sido probado teóricamente.^[12,53]

En la actualidad existe una fuerte competencia entre las grandes empresas del sector tecnológico (Google, IBM...) por alcanzar lo que conocemos como supremacía cuántica.^[54] La supremacía cuántica supone ser capaces de utilizar algoritmos en un sistema cuántico para resolver problemas que son imposibles de conseguir con un ordenador ordinario. Para poder conseguir esto es necesario ser capaces de construir un sistema con el número suficiente de qubits que mantenga las características propias de un sistema cuántico. Esto representa la mayor limitación a la hora del aumento de la capacidad de los ordenadores cuánticos. En la actualidad el récord en cuanto a número de qubits lo ostenta IonQ con un ordenador cuántico de 79 qubits. Google tiene un procesador (Bristlecone) con 72 qubits. Por otro lado, IBM, además de poseer un ordenador cuántico de 50 qubits, cabe destacar el anuncio de un ordenador cuántico de 20 qubits para uso comercial (Figura B.1.1).

Cabe destacar que los materiales posibles para la fabricación de qubits son diversos, aunque entre los ordenadores actuales más potentes destacan los construidos haciendo uso de superconductores, como los ordenadores cuánticos de Google o IBM, e iones atrapados, como el caso de IonQ.



Figura B.1.1. Ejemplos de ordenadores cuánticos actuales: (izquierda) Ordenador cuántico de IBM de 50 qubits; (derecha) arriba, el procesador de Google Bristlecone de 72 qubits, abajo, el IBM Q System One, el ordenador comercial de 20 qubits de IBM.

B.2. CRITERIOS DE DIVINCENZO

En el año 2000, DiVincenzo estableció los criterios básicos para conseguir realizar computación cuántica.^[55] Se resumen en cinco puntos clave: (i) tener un sistema físico escalable con qubits bien caracterizados; (ii) posibilidad de inicializar el estado de los qubits utilizados; (iii) puertas lógicas cuánticas; (iv) tiempos de decoherencia mayores que el tiempo de operación; (v) método de medición específico del qubit.

(i) Tener un sistema físico escalable con qubits bien caracterizados

El primer criterio implica tener un sistema físico que actúe como qubit, y que sea posible construir con él un sistema mayor, es decir, crear un conjunto de qubits que se puedan comunicar entre ellos para poder realizar los distintos algoritmos que deseemos.

Un qubit es, en el sentido más amplio, un sistema cuántico de dos niveles, $|0\rangle$ y $|1\rangle$, que puede tomar cualquier superposición arbitraria de estos dos (Ecuación B.2.1). Esto se puede representar mediante una esfera de Bloch (Figura B.2.1).

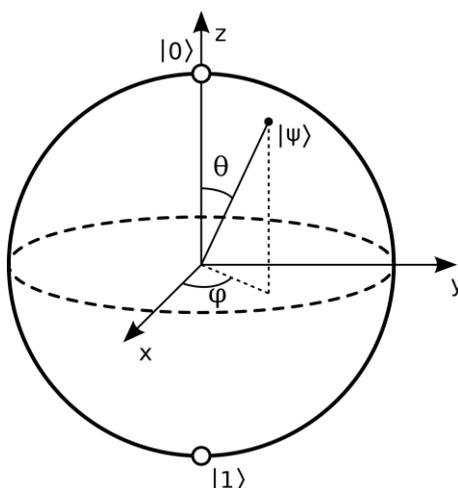


Figura B.2.1. Representación gráfica de un qubit mediante una esfera de Bloch.

$$\psi = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle \quad [\text{B.2.1}]$$

Ecuación B.2.1. Expresión del estado de un qubit.

De estos es necesario conocer su interacción tanto con el resto de qubits del sistema, como con campos externos. Por último, es importante que cuando dos qubits interactúen entre ellos se produzca el fenómeno de entrelazamiento, esto es, que el estado final de un conjunto de qubits que interactúan entre ellos no puede escribirse como producto de los qubits individuales iniciales (Ecuación B.2.2).

$$\psi_1 \psi_2 = \alpha|00\rangle + \beta|01\rangle + \gamma|10\rangle + \delta|11\rangle \quad [\text{B.2.2}]$$

Ecuación B.2.2. Representación del estado final de la interacción de dos qubits. Es requisito que esta no pueda escribirse en función de los qubits individuales.

(ii) posibilidad de inicializar el estado de los qubits utilizados

El segundo criterio implica conocer el estado inicial de nuestros qubits. Es necesario conocer los valores de entrada de los algoritmos que se vayan a utilizar para poder darle sentido al resultado. El método de producción de este estado inicial variará en función del tipo de qubit que estemos utilizando. Normalmente el estado inicial es un estado de baja entropía, lo que implica que el sistema se puede inicializar mediante enfriamiento. En otros casos, como por ejemplo si el qubit se trata de sistema magnético, se podría inicializar el sistema aplicando un campo magnético externo.

(iii) tiempos de coherencia mayores que el tiempo de operación de la puerta lógica.

El tiempo de coherencia es el tiempo durante el cual un qubit es capaz de retener la información antes de que esta se pierda debido a la interacción con sus alrededores. Las principales causas de la pérdida de la coherencia (decoherencia) en un sistema son la presencia espines, electrónicos o nucleares, y fonones próximos a nuestro qubit. Experimentalmente el tiempo de coherencia se mide se puede medir con experimentos de EPR pulsado, dando lugar a dos tiempos de relajación: T_1 y T_2 , el tiempo de relajación del espín con la red y el tiempo de relajación espín-espín, respectivamente.

En la práctica, T_2 siempre resulta ser mucho más rápido que T_1 por lo que es normalmente utilizado como el tiempo de coherencia. De esta forma, T_1 actúa como un indicador del límite al que puede llegar el tiempo de coherencia en un sistema.

El tiempo de coherencia de un sistema debe ser mayor que el tiempo de operación de puerta para que durante el funcionamiento de los distintos algoritmos no se produzcan errores. Se estima que para que no se produzcan errores en el procesamiento de la información el tiempo de coherencia debe de ser unos cuatro órdenes de magnitud superior al tiempo de operación de la puerta lógica, lo que significa un tiempo de coherencia en torno al milisegundo.

Este es el mayor impedimento para el funcionamiento real de los ordenadores cuánticos en la actualidad. La decoherencia de los sistemas aumenta rápidamente por su tamaño, de forma que los ordenadores cuánticos ven limitado el número de qubits que pueden poseer. Comprender la procedencia de la decoherencia en un sistema y ser capaz de manipularlo para disminuirla es una de las mayores preocupaciones de la investigación en qubits de la actualidad.

Es en este punto en el que el estudio de los imanes unimoleculares y qubits confluye de forma más directa ya que lo que estudiamos previamente en el Apartado A.2 como τ y T_1 se trata en ambos casos del tiempo de relajación espín-red, desde enfoques distintos.^[24] En el caso del estudio de los imanes unimoleculares dicha propiedad, en forma de τ , se obtiene a partir de medidas de las medidas de las susceptibilidad bajo un campo magnético alterno, como se discutió previamente, mientras que en el caso del estudio de los bits cuánticos, el experimento habitual es la recuperación de la saturación en el EPR,^[24,56] siguiendo una secuencia de pulsos Hahn echo.^[57]

(iv) puertas lógicas cuánticas

Los qubits utilizados deben ser capaces de operar con distintas puertas lógicas. Estas suponen el siguiente nivel de organización dentro de un ordenador cuántico. La puerta lógica más básica implica la rotación del estado inicial $|0\rangle$ y $|1\rangle$ para producir una superposición de estos $\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$. Dos arquetipos de puertas lógicas que implican el uso de dos qubits acoplados son la puerta lógica C-NOT y la $\sqrt{\text{SWAP}}$ (Figura B.2.2).^[58]

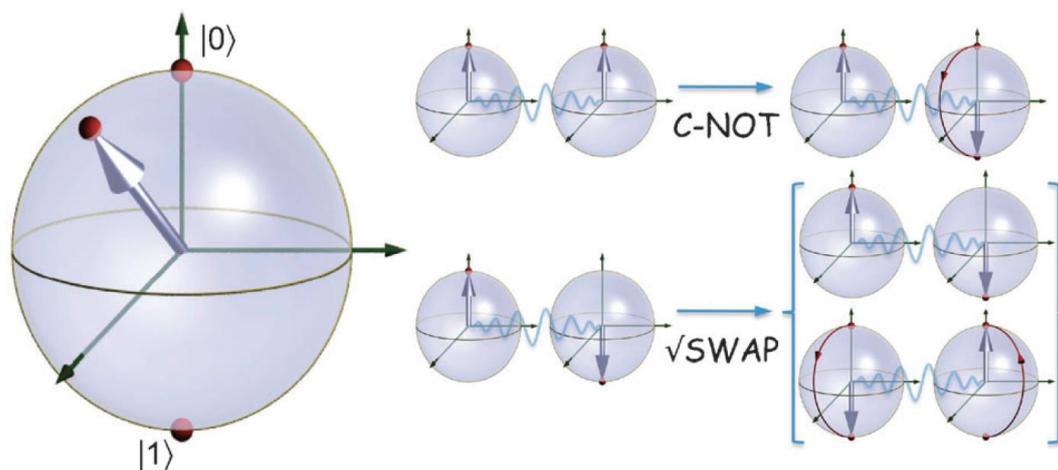


Figura B.2.2. Representación a partir de esferas de Bloch de las puertas lógicas cuánticas C-NOT y la $\sqrt{\text{SWAP}}$.^[58]

En ambas puertas lógicas, el primer qubit actúa como control del experimento y el segundo como objetivo. En el caso de la puerta C-NOT cuando el qubit de control se encuentra en el estado $|1\rangle$ produce la inversión del qubit objetivo, en caso de no ser así no se producen cambios en el sistema. En el caso de la puerta $\sqrt{\text{SWAP}}$ cuando ambos qubits se encuentran en estados opuestos, esta resulta en una superposición de los estados.

(v) método de medición específico del qubit

Finalmente es necesario poder leer el resultado final del cálculo cuántico. La técnica utilizada varía en función del tipo de qubit utilizado, pudiendo utilizarse distintas técnicas espectroscópicas, resonancia magnética nuclear...

B.3. CANDIDATOS A QUBITS

Hoy en día existen varios tipos de sistemas que se conoce que pueden actuar como qubit, cumpliendo los criterios establecidos en el Apartado anterior. Entre ellos podemos encontrar: superconductores,^[59] espines nucleares,^[59] fotones,^[60] iones o átomos atrapados^[61] y sistemas basados en el espín electrónico. En el caso de los sistemas basados en el espín electrónico tenemos múltiples posibilidades: quantum dots,^[62] dopantes en sólidos, como por ejemplo vacancias de N en diamante,^[63] y complejos magnéticos, entre los que destacan compuestos estudiados inicialmente como imanes unimoleculares inducidos por campo.^[56,64,65]

En estos complejos magnéticos, las dos direcciones del espín de la molécula actúan como el qubit, identificando así los estados $|0\rangle$ y $|1\rangle$. Los mecanismo de relajación descritos previamente mezclan ambos estados permitiendo que se del entrelazamiento cuántico del qubit.

En este tipo de sistemas se han logrado tiempo de coherencia largos gracias al diseño racional de los complejos.^[66] Los requisitos básicos para conseguir tiempos de coherencia largos en este tipo de sistemas son, por un lado, evitar el uso de metales con una anisotropía magnética muy elevada, y por otro, evitar la proximidad de otros espines activos, ya sea nuclear o electrónico. La anisotropía magnética en estos sistemas es necesaria para poder definir los estados $|0\rangle$ y $|1\rangle$ pero una anisotropía muy elevada impediría la mezcla eficiente de estos dos estados de forma que tendríamos un bit clásico. La necesidad de evitar otros espines activos surge a raíz de que son una de las fuentes principales de la decoherencia de los sistemas. Esto explica como los tiempos de coherencia medidos para sistemas mejoran tras la deuteración de ligandos o contraiones y también tras diluir magnéticamente en análogos diamagnéticos la muestra.^[56] En la Figura B.3.1 se puede ver una comparación de los tiempos de coherencia conseguidos en distintos sistemas basados en espín, en la que se puede apreciar que los sistemas moleculares se encuentran actualmente al mismo nivel que los sistemas de estado sólido.^[67]

En la actualidad, estos compuestos moleculares se han propuesto como qubits para su integración en dispositivos cuánticos basados en resonadores de microondas.^[68,69] Estos permiten la manipulación de los qubits mediante el acoplamiento de estos con una microonda. Es un dispositivo utilizado frecuentemente con vacancias de nitrógeno en diamante,^[70–72] pero el uso de estas como qubit da problemas dada la dificultad del dopado del diamante que se traduce en un bajo control sintético del qubit y consecuentemente de su manipulación.

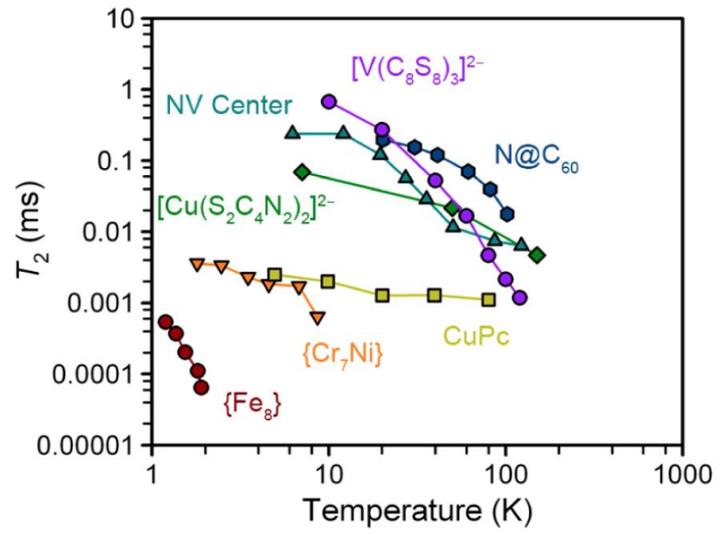


Figura B.3.1. Comparación de los T_2 de qubits moleculares y de estado sólido destacados basados en el uso del espín electrónico.^[67]

C. ESTUDIO COMPUTACIONAL DE COMPUESTOS MAGNÉTICOS

Para estudiar el comportamiento de ambos tipos de compuestos magnéticos, imanes unimoleculares y bits cuánticos, el parámetro fundamental a estudiar es el de la anisotropía magnética, el cual tiene origen en el acoplamiento espín-órbita. Este fenómeno provoca la variación de los niveles de energía electrónicos de un átomo por la interacción entre el espín del electrón y el campo magnético generado por los electrones orbitando alrededor del núcleo. Por ello, son necesarios métodos de simulación que lo incorporen. El cálculo de la anisotropía basándose en un tratamiento perturbativo de la interacción orbital a partir de funciones de onda convergidas mediante cálculos DFT no es adecuado debido al carácter monodeterminante de la función de onda asociada al método, así como a la magnitud del término espín-órbita.

Es habitual el uso de distintos programas que incorporen en su código métodos multideterminantes para el estudio de sistemas de estas características. A lo largo de esta tesis se utilizaron tanto el programa MOLCAS 8.0^[73] como distintas versiones del programa ORCA^[74,75]. Ambos incorporan el método multideterminante CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field). En dicho método, se divide el conjunto de los orbitales y electrones del sistema en tres bloques: orbitales inactivos, siempre doblemente ocupados; orbitales activos, aquí es donde se encuentra el espacio activo y es el conjunto de determinantes con un mayor peso en las propiedades del sistema que estamos estudiando; y finalmente los orbitales virtuales, siempre vacíos (Figura C.1 izquierda). Una vez realizada la división se procede a realizar un cálculo de interacción completa de configuraciones (Full configuration interaction, Full-CI en inglés) para los orbitales activos, tratando el resto del sistema a nivel Hartree-Fock. Esto da lugar a las funciones de onda de los distintos estados electrónicos del sistema a partir de las cuales es posible obtener distintas propiedades. La mayor limitación de este método es que la selección de los orbitales activos, el espacio activo, es manual, pudiendo llevar una mala elección de los orbitales a resultados erróneos. Una variación de este método es el RASSCF. En este dentro de los orbitales activos es posible establecer divisiones adicionales (RAS1, RAS2, RAS3) siendo un cálculo que utiliza únicamente el espacio RAS2, como los empleados en esta tesis, en esencia un cálculo CASSCF normal (Figura C.1 derecha)

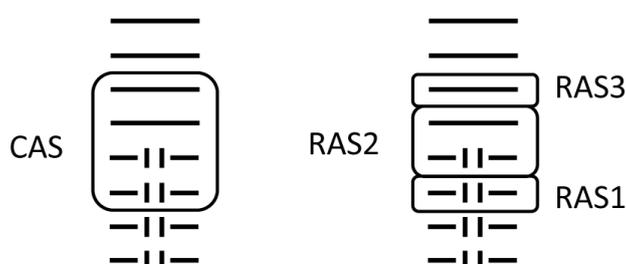


Figura C.1. Esquema de los distintos espacios orbitales en un cálculo CASSCF (izquierda) y en un cálculo RASSCF (derecha).

Al utilizar MOLCAS se sigue una metodología RASSCF+RASSI^[76] de forma que en una primera etapa del cálculo se determinan las energías de los distintos estados de cada multiplicidad posible del compuesto mediante CASSCF.^[77,78] Dichas energías pueden corregirse de manera perturbativa mediante el método CASPT2 incluyendo efectos dinámicos de la correlación electrónica.^[79–82] Posteriormente, en la etapa RASSI se incorpora el acoplamiento espín-órbita usando las energías previamente calculadas. Aquí se deben distinguir dos tipos de energía, la energía sin acoplamiento espín-órbita y con este (SOC del inglés spin-orbit coupling). La primera es la energía de los estados obtenida mediante el cálculo CASSCF; la segunda es el resultado de adicionar a la primera el efecto del acoplamiento espín-órbita. De esta forma se obtienen los parámetros de desdoblamiento de campo nulo D y E, factores g y parámetros de campo ligando. Con estos parámetros se puede posteriormente realizar el análisis o simulación de las propiedades del sistema,^[83,84] en el caso de MOLCAS a través del programa SINGLE_ANISO. Con el programa ORCA la metodología es similar realizando primero un cálculo CASSCF y añadiendo posteriormente el acoplamiento espín-órbita siguiendo la teoría de perturbación cuasidegenerada (Quasidegenerate Perturbation Theory en inglés, QDPT)^[85] que al igual que el RASSI diagonaliza los elementos de la matriz del Hamiltoniano pero en este caso después de añadir los efectos del acoplamiento espín-órbita. La corrección perturbativa en este caso se realiza con NEVPT2 el cual aplica una corrección perturbativa al igual que el método CASPT2 aunque con ciertas ventajas respecto a este: (i) ausencia de “estados intrusos” por la elección de un Hamiltoniano de orden cero de Dyal;^[86] estos son estados excitados próximos en energía a la de la función de onda de orden cero que provocan la divergencia de los resultados al aproximar a cero el denominador de la corrección perturbativa (Ecuación C.1).^[87]

$$E_{\alpha}^{(2)} = \sum_k \frac{\langle \alpha | \hat{H} | k \rangle^2}{E_{\alpha}^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad [\text{C.1}]$$

Ecuación C.1. Ecuación para el ajuste de la relajación del espín a través de efecto túnel.

Donde $|\alpha\rangle$ es la función de onda de referencia, $|k\rangle$ representa estados intermedios excitados, y E_{α}^0 y E_k^0 son las energías de orden cero de los estados de referencia e intermedios respectivamente. (ii) Es diagonal por lo que no es necesario la resolución de sistemas de ecuaciones no lineales y no es necesario el almacenamiento de grandes colecciones de coeficientes. (iii) no se generan funciones linealmente dependientes y no ortogonales.^[74]

Por último, también se hará un uso extenso del método de cálculo de teoría de campo de ligandos Ab Initio (AILFT, Ab Initio Ligand Field Theory en inglés),^[88,89] el cual se encuentra implementado en el código de ORCA. Aunque los métodos multireferenciales previamente mencionados son capaces de obtener las propiedades que buscamos, la interpretación de las funciones de onda que estos generan para el análisis de los resultados no siempre es simple. Los cálculos AILFT, de forma simplificada, permiten la

proyección de las funciones de onda de los cálculos CASSCF o NEVPT2 en cinco funciones de onda correspondientes a los orbitales d (o 7 en el caso de los orbitales f) consiguiendo así una imagen de dichos orbitales basada en cálculos de un alto nivel (CASSCF/NEVPT2). Esto permite obtener propiedades de dichos orbitales con un alto grado de precisión, como por ejemplo su energía, de la que haremos especialmente uso.

D. REFERENCIAS

- 1 M. Fowler, *Historical beginnings of theories of electricity and magnetism*, 1997.
- 2 R. J. Harrison, R. E. Dunin-Borkowski and A. Putnis, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2002, **99**, 16556–61.
- 3 W. Lowrie, *Fundamentals of Geophysics*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- 4 R. T. Merrill and M. W. McElhinny, *The Earth's Magnetic Field: Its history, origin and planetary perspective (2nd printing ed.)*, Academic Press, San Francisco, 1983.
- 5 P. G. Schmidl, in *The Oxford Encyclopedia of Philosophy, Science, and Technology in Islam*, ed. I. Kalin, Oxford University Press, 2014, pp. 144–146.
- 6 G. E. Moore, *Electronics*.
- 7 C. Walter, *Sci. Am.*, 2005.
- 8 G. Rogez, B. Donnio, E. Terazzi, J.-L. Gallani, J.-P. Kappler, J.-P. Bucher and M. Drillon, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 4323–4333.
- 9 R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi and M. A. Novak, *Nature*, 1993, **365**, 141–143.
- 10 P. Chi, S. Li, Yuanqing Cheng, Yu Lu, S. H. Kang and Y. Xie, in *2016 21st Asia and South Pacific Design Automation Conference (ASP-DAC)*, IEEE, 2016, pp. 109–114.
- 11 G. Prenat, K. Jabeur, G. Di Pendina, O. Boule and G. Gaudin, in *Spintronics-based Computing*, Springer International Publishing, Cham, 2015, pp. 145–157.
- 12 M. A. N. & I. L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information, 10th Anniversary Edition*, 2010.
- 13 T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1980, **36**, 2042–2046.
- 14 J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada and R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**, 3830–3833.
- 15 A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel and M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 5873–5874.
- 16 S. M. J. Aubin, Z. Sun, L. Pardi, J. Krzystek, K. Folting, L.-C. Brunel, A. L. Rheingold, G. Christou and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 5329–5340.
- 17 C. Benelli and D. (Dante) Gatteschi, *Introduction to molecular magnetism : from transition metals to lanthanides*, 2015.
- 18 C. Dekker, A. F. M. Arts, H. W. de Wijn, A. J. van Duynveldt and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B*, 1989, **40**, 11243–11251.
- 19 K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 341–351.
- 20 J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 426–447.
- 21 A. C. De Vroomen, E. E. Lijphart, D. Y. H. Prins, J. Marks and N. J. Poulis, *Physica*, 1972, **61**, 241–249.
- 22 P. L. Scott and C. D. Jeffries, *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 32–51.

- 23 R. Orbach and P. R. S. L. A, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, 1961, **264**, 485–495.
- 24 M. S. Fataftah, M. D. Krzyaniak, B. Vlaisavljevich, M. R. Wasielewski, J. M. Zadrozny and D. E. Freedman, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 6707–6714.
- 25 J. G. Castle and D. W. Feldman, *Phys. Rev.*, 1965, **137**, A671–A673.
- 26 S. S. Eaton, J. Harbridge, G. A. Rinard, G. R. Eaton and R. T. Weber, *Appl. Magn. Reson.*, 2001, **20**, 151–157.
- 27 D. Aravena, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, **9**, 5327–5333.
- 28 A. B. Buades, V. S. Arderiu, L. Maxwell, M. Amoza, D. Choquesillo-Lazarte, N. Aliaga-Alcalde, C. Viñas, F. Teixidor and E. Ruiz, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 3825–3828.
- 29 K. R. Meihaus, J. D. Rinehart and J. R. Long, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 8484–8489.
- 30 K. N. Shrivastava, *Phys. status solidi*, 1983, **117**, 437–458.
- 31 L. Escalera-Moreno, N. Suaud, A. Gaita-Ariño and E. Coronado, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, **8**, 1695–1700.
- 32 G. Aromí and E. K. Brechin, in *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2006, pp. 1–67.
- 33 A. Baniodeh, N. Magnani, Y. Lan, G. Buth, C. E. Anson, J. Richter, M. Affronte, J. Schnack and A. K. Powell, *npj Quantum Mater.*, 2018, **3**, 10.
- 34 E. Ruiz, J. Cirera, J. Cano, S. Alvarez, C. Loose and J. Kortus, *Chem. Commun. (Camb.)*, 2008, **2**, 52–54.
- 35 C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli and D. Gatteschi, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 4645–4648.
- 36 C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou and E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 2754–2755.
- 37 E. E. Moushi, T. C. Stamatatos, W. Wernsdorfer, V. Nastopoulos, G. Christou and A. J. Tasiopoulos, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 5049–5051.
- 38 N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara and Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8694–8695.
- 39 R. J. Blagg, C. A. Muryn, E. J. L. McInnes, F. Tuna and R. E. P. Winpenny, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2011, **50**, 6530–6533.
- 40 J. D. Rinehart, M. Fang, W. J. Evans and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 14236–14239.
- 41 Y.-S. Ding, N. F. Chilton, R. E. P. P. Winpenny and Y.-Z. Zheng, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2016, **55**, 16071–16074.
- 42 C. A. P. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. F. Chilton and D. P. Mills, *Nature*, 2017, **548**, 439–442.
- 43 F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki and R. A. Layfield, *Science (80-.)*, 2018, **362**, 1400–1403.

- 44 S. Gómez-Coca, D. Aravena, R. Morales and E. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289–290**, 379–392.
- 45 N. F. Chilton, C. A. P. Goodwin, D. P. Mills and R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 101–103.
- 46 J. M. Frost, K. L. M. Harriman and M. Murugesu, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 2470–2491.
- 47 D. E. Freedman, W. H. Harman, T. D. Harris, G. J. Long, C. J. Chang and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1224–1225.
- 48 J. M. Zadrozny, J. Liu, N. A. Piro, C. J. Chang, S. Hill and J. R. Long, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 3927.
- 49 J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, M. Atanasov, G. J. Long, F. Grandjean, F. Neese and J. R. Long, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 577–81.
- 50 J. Vallejo, A. Pascual-Álvarez, J. Cano, I. Castro, M. Julve, F. Lloret, J. Krzystek, G. De Munno, D. Armentano, W. Wernsdorfer, R. Ruiz-García and E. Pardo, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2013, **52**, 14075–14079.
- 51 R. C. Poulten, M. J. Page, A. G. Algarra, J. J. Le Roy, I. López, E. Carter, A. Llobet, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, D. M. Murphy, M. Murugesu and M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 13640–13643.
- 52 Y. F. Deng, T. Han, Z. Wang, Z. Ouyang, B. Yin, Z. Zheng, J. Krzystek and Y. Z. Zheng, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 17688–17691.
- 53 R. P. Feynman, *Found. Phys.*, 1986, **16**, 507–531.
- 54 J. Preskill, *arXiv:1203.5813v3*, 2012.
- 55 D. P. DiVincenzo, *Fortschritte der Phys.*, 2000, **48**, 771–783.
- 56 M. Atzori, E. Morra, L. Tesi, A. Albino, M. Chiesa, L. Sorace and R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 11234–11244.
- 57 E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 580–594.
- 58 G. Aromí, D. Aguilà, P. Gamez, F. Luis and O. Roubeau, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 537–546.
- 59 P. Krantz, M. Kjaergaard, F. Yan, T. P. Orlando, S. Gustavsson and W. D. Oliver, *Appl. Phys. Rev.*, 2019, **6**, 021318.
- 60 N. M. Sundaresan, R. Lundgren, G. Zhu, A. V. Gorshkov and A. A. Houck, *Phys. Rev. X*, 2019, **9**, 011021.
- 61 V. M. Schäfer, C. J. Ballance, K. Thirumalai, L. J. Stephenson, T. G. Ballance, A. M. Steane and D. M. Lucas, *Nature*, 2018, **555**, 75–78.
- 62 P. Scarlino, D. J. van Woerkom, A. Stockklauser, J. V. Koski, M. C. Collodo, S. Gasparinetti, C. Reichl, W. Wegscheider, T. Ihn, K. Ensslin and A. Wallraff, *Phys. Rev. Lett.*, 2019, **122**, 206802.
- 63 F. Kleiβler, A. Lazariev and S. Arroyo-Camejo, *npj Quantum Inf.*, 2018, **4**, 49.
- 64 S. Takahashi, I. S. Tupitsyn, J. van Tol, C. C. Beedle, D. N. Hendrickson and P. C. E. Stamp, *Nature*, 2011, **476**, 76–79.

- 65 M. S. Fataftah, S. C. Coste, B. Vlasisavljevich, J. M. Zadrozny and D. E. Freedman, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 6160–6166.
- 66 M. Atzori, L. Tesi, E. Morra, M. Chiesa, L. Sorace and R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 2154–2157.
- 67 J. M. Zadrozny, J. Niklas, O. G. Poluektov and D. E. Freedman, *ACS Cent. Sci.*, 2015, **1**, 488–492.
- 68 M. D. Jenkins, D. Zueco, O. Roubeau, G. Aromí, J. Majer and F. Luis, *Dalt. Trans.*, 2016, **45**, 16682–16693.
- 69 C. Bonizzoni, A. Ghirri, K. Bader, J. van Slageren, M. Perfetti, L. Sorace, Y. Lan, O. Fuhr, M. Ruben and M. Affronte, *Dalt. Trans.*, 2016, **45**, 16596–16603.
- 70 Y. Kubo, F. R. Ong, P. Bertet, D. Vion, V. Jacques, D. Zheng, A. Dréau, J.-F. Roch, A. Auffeves, F. Jelezko, J. Wrachtrup, M. F. Barthe, P. Bergonzo and D. Esteve, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105**, 140502.
- 71 D. I. Schuster, A. P. Sears, E. Ginossar, L. DiCarlo, L. Frunzio, J. J. L. Morton, H. Wu, G. A. D. Briggs, B. B. Buckley, D. D. Awschalom and R. J. Schoelkopf, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105**, 140501.
- 72 R. Amsüss, C. Koller, T. Nöbauer, S. Putz, S. Rotter, K. Sandner, S. Schneider, M. Schramböck, G. Steinhauser, H. Ritsch, J. Schmiedmayer and J. Majer, *Phys. Rev. Lett.*, 2011, **107**, 060502.
- 73 F. Aquilante, J. Autschbach, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, M. G. Delcey, L. De Vico, I. Fdez. Galván, N. Ferré, L. M. Frutos, L. Gagliardi, M. Garavelli, A. Giussani, C. E. Hoyer, G. Li Manni, H. Lischka, D. Ma, P. Å. Malmqvist, T. Müller, A. Nenov, M. Olivucci, T. B. Pedersen, D. Peng, F. Plasser, B. Pritchard, M. Reiher, I. Rivalta, I. Schapiro, J. Segarra-Martí, M. Stenrup, D. G. Truhlar, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancoillie, V. Veryazov, V. P. Vysotskiy, O. Weingart, F. Zapata and R. Lindh, *J. Comput. Chem.*, 2016, **37**, 506–541.
- 74 F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 73–78.
- 75 F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2018, **8**, e1327.
- 76 P. Å. Malmqvist, B. O. Roos and B. Schimmelpfennig, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **357**, 230–240.
- 77 B. O. Roos, P. R. Taylor and P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.*, 1980, **48**, 157–173.
- 78 P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 2384.
- 79 B. O. Roos and K. Andersson, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **245**, 215–223.
- 80 G. Ghigo, B. O. Roos and P.-Å. Malmqvist, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **396**, 142–149.
- 81 J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos and L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **288**, 299–306.
- 82 K. Andersson, P.-A. Malmqvist and B. O. Roos, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 1218.
- 83 L. F. Chibotaru and L. Ungur, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 064112.
- 84 L. F. Chibotaru and L. Ungur, *Phys. Rev. Lett.*, 2012, **109**, 246403.

- 85 G. Hose and U. Kaldor, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 2133–2140.
- 86 K. G. Dyall, *J. Chem. Phys.*, 1995, **102**, 4909–4918.
- 87 C. Camacho, H. A. Witek and S. Yamamoto, *J. Comput. Chem.*, 2009, **30**, 468–478.
- 88 M. Atanasov, D. Ganyushin, K. Sivalingam and F. Neese, eds. D. P. M. Mingos, P. Day and J. P. Dahl, Springer, Berlin, 2011, pp. 149–220.
- 89 M. Atanasov, D. Aravena, E. Suturina, E. Bill, D. Maganas and F. Neese, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289–290**, 177–214.

Capítulo 1: Anisotropía magnética en metales de transición con espín $1/2$

1.1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Uno de los objetivos principales en este estudio es alcanzar una mayor comprensión de la anisotropía magnética en metales de transición, ya que esta juega un papel fundamental en su comportamiento como imán unimolecular (SMM, single-molecule magnet en inglés) o bit cuántico (qubit, quantum bit en inglés). El propósito de este estudio fue la creación de un modelo que pueda describir correctamente la anisotropía de sistemas con espín ½ refinando el procedimiento previamente empleado en el grupo, a fin y efecto de predecir nuevos posibles sistemas magnéticos.

En estos trabajos anteriores del grupo de Estructura Electrónica se realizó un estudio sobre la anisotropía en complejos mononucleares con espín total mayor de ½.^[1] En este estudio previo la anisotropía viene dada por los parámetros de desdoblamiento a campo nulo D y E relacionados con el desdoblamiento de los orbitales d del metal (Ecuaciones 1.1.1, 1.1.2 y 1.1.3).^[2-4] Para poder obtener de forma cualitativa la variación de estos parámetros se construyeron modelos de Fe^{III} con números de coordinación entre 2 y 8 con distintos entornos de coordinación en los que se realizaron cálculos extended-Hückel para obtener las energías de los cinco orbitales d .

$$D_{kl} = -\frac{\zeta_{eff}^2}{4S^2} \sum_{i,p} \frac{\langle \varphi_i | l_k | \varphi_p \rangle \langle \varphi_p | l_k | \varphi_i \rangle}{\varepsilon_p - \varepsilon_i} - \frac{\zeta_{eff}^2}{4S^2} \sum_{p,a} \frac{\langle \varphi_p | l_k | \varphi_a \rangle \langle \varphi_a | l_k | \varphi_p \rangle}{\varepsilon_a - \varepsilon_p} \quad [1.1.1]$$

Ecuación 1.1.1. Cálculo de las componentes kl del tensor D (parámetro axial de campo nulo).

$$D = D_{zz} - (D_{xx} + D_{yy})/2 \quad [1.1.2]$$

Ecuación 1.1.2. Cálculo de D (parámetro axial de campo nulo) en función de sus componentes.

$$E = (D_{xx} - D_{yy})/2 \quad [1.1.3]$$

Ecuación 1.1.3. Cálculo de E (parámetro rómbico de campo nulo) en función de las componentes perpendiculares del tensor D.

En la Ecuación 1.1.1, cada componente kl del tensor D depende de la constante de acoplamiento espín-órbita, ζ_{eff} , el espín total del sistema (mayor que ½), S , las diferencias de energía entre orbitales lleno/semilleno y semilleno/vacío, $\varepsilon_p - \varepsilon_i$ y $\varepsilon_a - \varepsilon_p$ respectivamente, y el operador momento angular entre orbitales $|l_k\rangle$ que depende de los orbitales implicados y cuyo valor y componente afectada se ve reflejada en Tabla 1.1.1.^[5] Este es no nulo cuando $|\Delta m_l|$ es 0 o 1, afectando a las componentes x o y cuando es 1 y a la componente z cuando es 0.

Tabla 1.1.1. Efecto de \hat{L}_i en los orbitales d .

Efecto de \hat{L}_i ($i = x, y, z$) en los orbitales d		
$\hat{L}_x d_{xz} = -id_{xy}$	$\hat{L}_y d_{xz} = id_{x^2-y^2} - i\sqrt{3}d_{z^2}$	$\hat{L}_z d_{xz} = id_{yz}$
$\hat{L}_x d_{yz} = i\sqrt{3}d_{z^2} + id_{x^2-y^2}$	$\hat{L}_y d_{yz} = id_{xy}$	$\hat{L}_z d_{yz} = -id_{xz}$
$\hat{L}_x d_{xy} = id_{xy}$	$\hat{L}_y d_{xy} = -id_{yz}$	$\hat{L}_z d_{xy} = -2id_{x^2-y^2}$
$\hat{L}_x d_{x^2-y^2} = -id_{yz}$	$\hat{L}_y d_{x^2-y^2} = -id_{xz}$	$\hat{L}_z d_{x^2-y^2} = -2id_{xy}$
$\hat{L}_x d_{z^2} = -i\sqrt{3}d_{yz}$	$\hat{L}_y d_{z^2} = i\sqrt{3}d_{xz}$	$\hat{L}_z d_{z^2} = 0$

Una vez calculados los desdoblamientos orbitales estos se utilizaron para estimar la anisotropía de todas las configuraciones d , desde d^1 hasta d^9 , cambiando la ocupación de los orbitales obtenidos para generar las distintas ocupaciones. De esta forma, analizando las transiciones para cada geometría y configuración con las Ecuaciones 1.1.1 se pudo establecer la relación entre configuración, geometría y anisotropía magnética (Tabla 1.1.2).^[1]

Pero esta estimación no es adecuada para el caso de las configuraciones d^1 , d^9 y las configuraciones d^3 , d^5 y d^7 de espín bajo. En el caso de los sistemas con espín igual a ½ este tratamiento de la anisotropía no es posible por la ausencia del desdoblamiento a campo nulo. El desdoblamiento a campo nulo surge por la interacción entre dos o más electrones desapareados y por lo tanto al tener sistemas ½ esto no será posible (Figura 1.1.1). Sin embargo, la ausencia del desdoblamiento a campo nulo no implica la ausencia de anisotropía magnética, pudiendo todavía existir en la forma del tensor g (Ecuación 1.1.4).^[2] Como se puede observar, la expresión de las componentes de esta es similar a la observada para las componentes del tensor D (Ecuación 1.1.1).

Tabla 1.1.2. Estimación de los valores de D para complejos mononucleares de transición con espín alto en función de su configuración electrónica y la geometría de coordinación utilizando ligandos NH_3 .^[1]

Geometría	d^1 / d^6	d^2 / d^7	d^3 / d^8	d^4 / d^9
Lineal-2	■	■	■	■
Tetraedro divacante-2	■ ■	■ ■	■	■ ■
Octaedro tetravacante-2	■	■	■	■
Trigonal plano-3	■	■	■	■ ■
Tetraedro vacante-3	■	■	■	■ ■
Octaedro fac-vacante-3	■ ■	■ ■	■ ■	■ ■
Octaedro mer-vacante-3	■	■	■	■
Plano cuadrada-4	■	■	■	■
Tetraédrica-4	■ ■	■ ■	■ ■	■ ■
Balancín-4	■	■	■	■
Pirámide trigonal-4	■	■	■	■
Pentagonal-5	■	■	■	■ ■
Octaedro vacante-5	■	■	■	■
Bipirámide trigonal-5	■	■	■	■
Pirámide de base cuadrada-5	■	■	■	■
Hexagonal-6	■	■	■	■ ■
Pirámide pentagonal-6	■	■	■	■ ■
Octaédrica-6	■ ■	■ ■	■ ■	■ ■
Pirámide trigonal-6	■	■	■	■ ■
Heptagonal-7	■	■	■	■ ■
Pirámide hexagonal-7	■	■	■	■ ■
Bipirámide pentagonal-7	■	■	■ ■	■
Octaedro cofiado-7	■	■	■	■ ■
Prisma trigonal cofiado-7	■	■	■ ■	■ ■
Octagonal-8	■	■	■	■ ■
Pirámide heptagonal-8	■	■	■	■ ■
Bipirámide hexagonal-8	■	■	■ ■ ■	■ ■ ■
Cúbica-8	■	■	■ ■ ■	■ ■ ■
Antiprisma cuadrado-8	■	■	■	■ ■
Dodecaédrica-8	■	■	■	■ ■
Prisma trigonal biaumentado-8	■	■	■ ■	■ ■

■ Plano fácil
■ Plano fácil fuerte

■ Eje fácil
■ Eje fácil fuerte

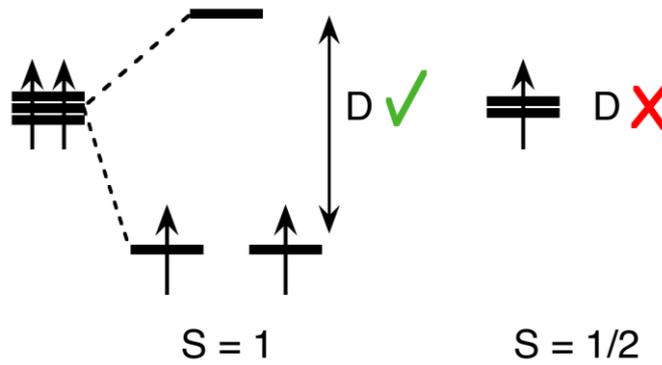


Figura 1.1.1. Representación del desdoblamiento a campo nulo de un sistema con $S = 1$ y representación de los orbitales a campo nulo de un sistema con $S = 1/2$.

$$g_{kl} = g_e + \frac{\zeta_{eff}}{2S} \sum_{i,p} \frac{\langle \varphi_i | l_k | \varphi_p \rangle \langle \varphi_p | l_k | \varphi_i \rangle}{\varepsilon_p - \varepsilon_i} - \frac{\zeta_{eff}}{2S} \sum_{p,a} \frac{\langle \varphi_p | l_k | \varphi_a \rangle \langle \varphi_a | l_k | \varphi_p \rangle}{\varepsilon_a - \varepsilon_p} \quad [1.1.4]$$

Ecuación 1.1.4. Cálculo de las distintas componentes kl del tensor g .

Siendo g_e el valor de g para el electrón libre (2.0023), ζ_{eff} , la constante de acoplamiento espín-órbita, S , el espín total del sistema, en este caso siempre ½, $\varepsilon_p - \varepsilon_i$ y $\varepsilon_a - \varepsilon_p$, las diferencias de energía entre orbitales lleno/semilleno y semilleno/vacío respectivamente, y $|l_k|$, el operador momento angular entre orbitales que, al igual que en la Ecuación 1.1.1, dependerá de los orbitales implicados y cuyo valor y componente afectada se ve reflejada en la Tabla 1.1.1;

En comparación al tratamiento de la anisotropía magnética como el parámetro axial de campo nulo D (Ecuación 1.1.1) cabe destacar que en este caso la contribución a la anisotropía por parte de las transiciones será más complicada de evaluar. Esto es debido a que en este caso podemos tener tanto contribuciones positivas como negativas en función de la ocupación de los orbitales implicados, como se verá posteriormente.

1.2. DETALLES COMPUTACIONALES

Para todos los modelos (construcción en detalle apartado 1.3) se realizaron cálculos N-electron Valence State Perturbation Theory (NEVPT2)^[6-8] seguido de Quasi-Degenerate Perturbation Theory (QDPT)^[9] para la inclusión los efectos espín órbita con Orca 4.0.1.2^[10] con bases def2-QZVP^[11] utilizando como espacio activo los cinco orbitales *d* y los correspondientes electrones para cada configuración (d^1 , d^3 , d^5 , d^7 , d^9). Este primer cálculo está seguido de un cálculo Ab Initio Ligand Field Theory (AILFT)^[12,13] permitiendo obtener la energía de los cinco orbitales *d* con altísima calidad. En la Figura 1.2.1 tenemos el caso de los modelos tetracoordinados con configuración electrónica d^9 , que más adelante se discutirán en detalle para ilustrar el procesamiento de la información obtenida.

La elección de este tipo de cálculos en vez de los utilizados en el estudio previo del grupo de investigación fue debido a que estos cálculos son más sofisticados que el extended-Hückel previo, incluyendo efectos de espín-órbita (QDPT) y cálculo multirreferencial (NEVPT2). En un sentido práctico, también representa una ventaja debido a que el análisis tipo AILFT sólo tiene en cuenta los cinco orbitales *d*, evitando equívocos en la asignación de los orbitales obtenidos mediante otros métodos como Hartree-Fock. Este punto es especialmente delicado ya que la capacidad de predicción de la anisotropía del modelo depende mucho de la correcta estimación del desdoblamiento de los orbitales y de ahí que necesitemos mucha precisión debido a las pequeñas diferencias de energía involucradas.

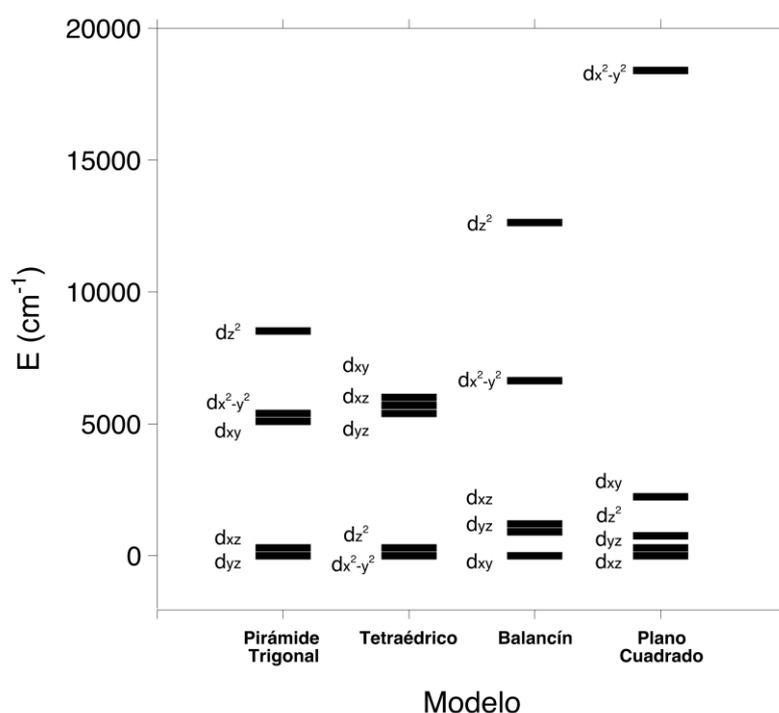


Figura 1.2.1. Desdoblamiento de orbitales para los complejos $[ML_4]$ del Cu^{II} (d^9) obtenido con AILFT.

1.3. CONSTRUCCIÓN DEL MODELO

A partir de estructuras ideales del programa SHAPE^[14] se construyeron una serie de 31 modelos de complejos de metales de transición con números de coordinación entre 2 y 8 (Figura 1.3.1). Se crearon dos series de modelos. En el primero, el ligando escogido fue un ligando puramente sigma dador (NH_3). En el segundo, el ligando escogido permite la formación de enlaces π con el centro metálico (Cl^-). Como ya se explica previamente en la Ecuación 1.1.4 las diferencias energéticas entre los orbitales d , junto a la constante de acoplamiento espín-órbita y los operadores de momento orbital angular, lo que definirá la anisotropía del modelo. Es por esto, que llegados a este punto se tuvieron que definir dos parámetros prácticos importantes que afectarán a dicha diferencia de energía en el modelo: La distancia de enlace metal-ligando y los metales utilizados para cada configuración d^n .

Tabla 1.3.1. Metales de la primera serie de transición M^n que pueden presentar $S = \frac{1}{2}$ para configuraciones d^{1-9} .

d^1	d^3	d^5	d^7	d^9
Sc ^{II}	Ti ^I	V ⁰	Mn ⁰	Co ⁰
Ti ^{III}	V ^{II}	Cr ^I	Fe ^I	Ni ^I
V ^{IV}	Cr ^{III}	Mn ^{II}	Co ^{II}	Cu ^{II}
Cr ^V	Mn ^{IV}	Fe ^{III}	Ni ^{III}	
Mn ^{VI}	Fe ^V	Co ^{IV}	Cu ^{IV}	
	Co ^{VI}	Ni ^V		
		Cu ^{VI}		

En la Tabla 1.3.1 podemos ver los iones y metales con configuraciones d^n que puedan dar lugar a estados de espín $\frac{1}{2}$. Las opciones iniciales más lógicas para la creación del modelo fueron los M^{II} y M^{III} , ya que son los más abundantes.

En primer lugar, para abordar el problema de la distancia de enlace metal-ligando, se decidió utilizar el promedio de distancia metal-ligando encontrada en la Cambridge Structural Database (CSD).^[15] La distancia media para los metales M^{II} y M^{III} tanto en el caso del ligando N-dador como ligando Cl no difieren significativamente por lo que se tomó la misma en ambos casos. La distancia M-N utilizada es 2.10 Å y la distancia M-Cl, 2.35 Å.

En segundo lugar, se realizaron cálculos preliminares con el modelo tetraédrico utilizando todos estos metales. El objetivo de estos cálculos es confirmar el uso de los metales M^{II} , M^{III} o ambos para todos los modelos construidos. En la Figura 1.3.2 se muestran el desdoblamiento de los orbitales d obtenido en el caso de los modelos con ligando NH_3 , siendo la discusión de los resultados válida también para el caso de los modelos con ligando Cl^- .

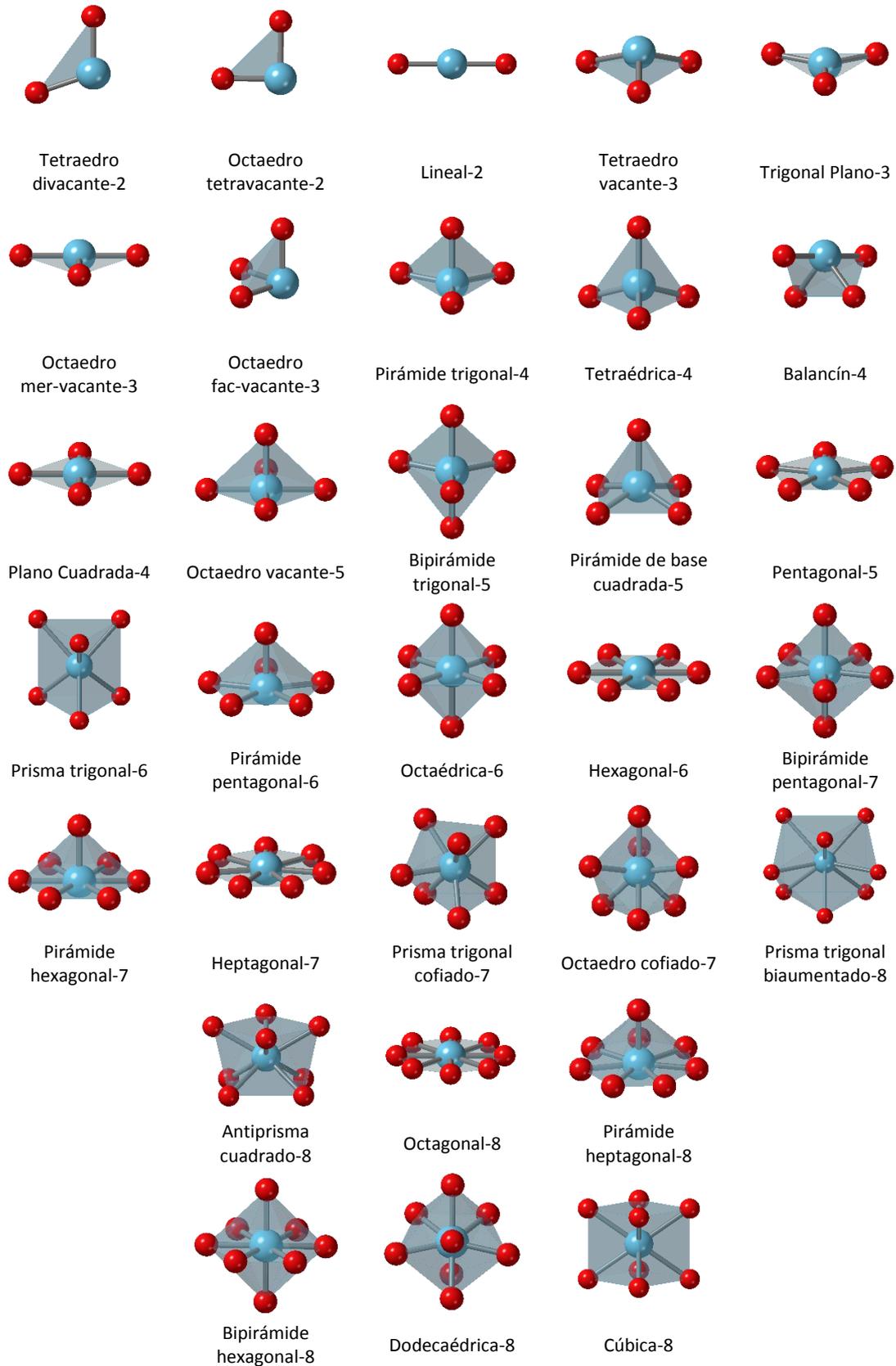


Figura 1.3.1. Modelos geométricos utilizados para el cálculo de la anisotropía.

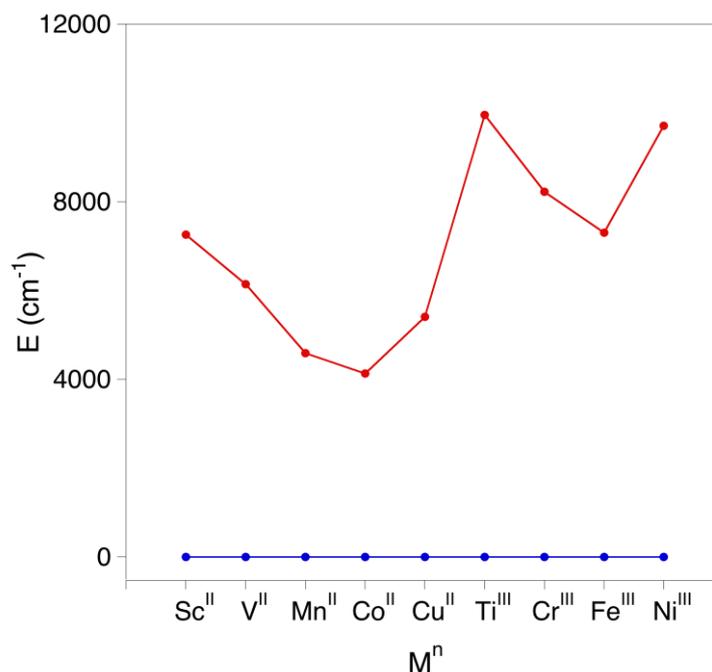


Figura 1.3.2. Energía de los orbitales d para los complejos tetraédricos en los distintos metales M^n : azul, e (d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$); rojo, t_2 (d_{xy} , d_{xz} y d_{yz}).

De las energías de estos orbitales se pueden destacar por un lado las diferencias energéticas por el estado de oxidación y por otro las diferencias a lo largo del período.

Entre ambas diferencias de energía, las debidas al cambio de estado de oxidación son mayores. A pesar de esto, de cara a la predicción del tensor g no consideramos que introduzca un error significativo. Para cada geometría el aumento en la energía del desdoblamiento de los orbitales d al pasar a un estado de oxidación mayor se ve compensado, si no totalmente en gran parte, por el aumento en la constante del acoplamiento espín-órbita. Por ejemplo, entre el V^{II} y el Cr^{III} , ambos sistemas d^3 , los orbitales t_2 pasan de 6100 cm^{-1} a 8200 cm^{-1} (alrededor de +35%) mientras la constante de acoplamiento espín-órbita pasa de 170 cm^{-1} a 275 cm^{-1} (aproximadamente +60%).

Por otro lado, las diferencias a lo largo del período son también grandes. En este caso los errores introducidos por esta variación de energía no se ven compensados por la variación de la constante de acoplamiento espín-órbita. Por ejemplo: ζ es menor para el V^{II} (170 cm^{-1}) que para el Co^{II} (515 cm^{-1}) pero el desdoblamiento de los orbitales d para el primero es mayor que para el segundo, 6100 cm^{-1} frente a 4100 cm^{-1} . Si tomásemos el desdoblamiento orbital del Co^{II} para modelar el V^{II} a pesar de tener un ζ menor, la menor energía de los orbitales antienlazantes permitiría que alguna transición adicional cobrara un peso significativo, cambiando nuestra predicción para la variación del tensor g . Por todo esto los modelos empleados usan los distintos metales de transición M^n para cada configuración d^n .

1.4. PREDICCIÓN DE LA ANISOTROPÍA MAGNÉTICA

Una vez asignados los orbitales y las energías de los 5 orbitales d para los 62 modelos para cada configuración d^n (31 modelos con ligando NH_3 y 31 modelos con ligando Cl^-), se procedió a comprobar cuales eran las transiciones con mayor peso para el valor de g para cada geometría. Para considerar que un cambio en alguna de las componentes del tensor g es significativo se estableció como criterio que esta debería ser de por lo menos un 5% con respecto al valor de g_e .

Así pues, partiendo de la Ecuación 1.1.4 se puede deducir que la diferencia de energía entre los orbitales para un cambio de al menos un 5% en g (en sistemas con $S = 1/2$) se puede deducir la Ecuación 1.4.1, en la que ζ es la constante de acoplamiento espín órbita y x el valor de la integral del momento angular para la transición involucrada.

$$\Delta E = 10 * \zeta * x \quad [1.4.1]$$

Ecuación 1.4.1. Límite energético establecido para la diferencia de energía entre orbitales para considerar como relevante una transición.

Para el valor de ζ se tomo el valor promedio encontrado para los metales en distintos estados de oxidación de cada configuración como se refleja en la Tabla 1.4.1 (todos los valores en cm^{-1}):

Tabla 1.4.1. Constantes de acoplamiento espín-órbita para los metales e iones metálicos de la primera serie de transición con posibles estados dobles ($S=1/2$). En la parte inferior se muestra el promedio para cada configuración electrónica. Todas las constantes se muestran en cm^{-1} .

d^1		d^3		d^5		d^7		d^9	
Ti^{III}	120	Ti^I	90	V⁰	95	Mn⁰	190	Co⁰	390
V^{IV}	250	V^{II}	170	Cr^I	190	Fe^I	345	Ni^I	605
Cr^V	380	Cr^{III}	275	Mn^{II}	355	Co^{II}	515	Cu^{II}	830
Mn^{VI}	540	Mn^{IV}	415	Fe^{III}	460	Ni^{III}	715		
		Fe^V	555	Co^{IV}	650	Cu^{IV}	960		
		Co^{VI}	790	Ni^V	865				
				Cu^{VI}	1130				
Promedio d^1	Promedio d^3	Promedio d^5	Promedio d^7	Promedio d^9					
322.50	382.50	535.00	545.00	608.33					

El pentágono mágico del EPR, que podemos ver en la Figura 1.4.1 resume de forma más visual los valores del operador momento angular de la Tabla 1.1.1. Como se puede ver en la Figura 1.4.1. (derecha), x (Ecuación 1.4.1) puede tomar, 3 valores posibles en función de las distintas transiciones: 1, 3 y 4.

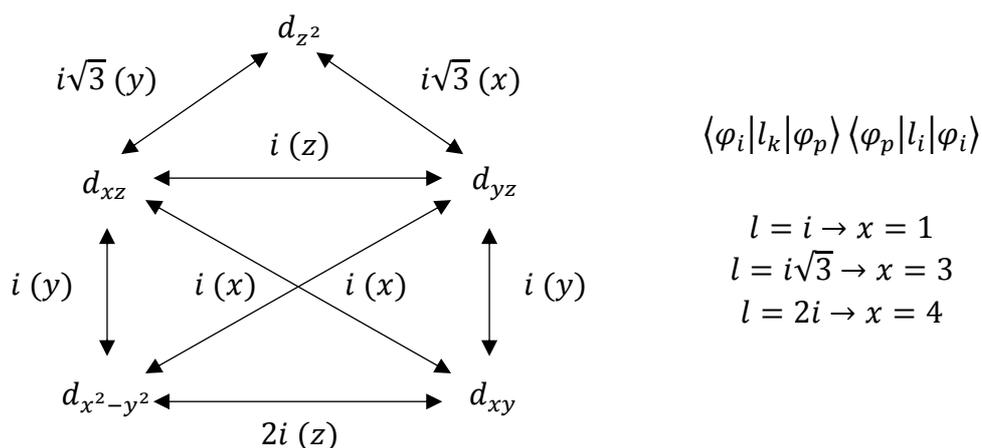


Figura 1.4.1. (izquierda) Pentágono mágico del EPR con los valores correspondientes al operador momento angular y entre paréntesis la componente del tensor g que se ve afectada por dicha transición.^[5] (derecha) Valores que toma x en la Ecuación 1.4.1 tras aplicar el operador teniendo en cuenta la Ecuación 1.1.2.

De esta forma se construyen 3 límites en función del valor de la integral momento angular, x ($E_{x=1}$, $E_{x=3}$ y $E_{x=4}$) para cada configuración d^n (Tabla 1.4.2). Estos límites energéticos son claramente mayores a medida que aumentamos la ocupación de los orbitales d debido al aumento de la constante de acoplamiento espín-órbita para estos elementos.

Tabla 1.4.2. Límite de energía para considerar una transición entre orbitales relevante en función del valor del operador momento angular de esta. Todas las energías están en cm^{-1} .

Límite	d^1	d^3	d^5	d^7	d^9
$E_{x=1}$	3225	3825	5350	5450	6083
$E_{x=3}$	9675	11475	16050	16350	18250
$E_{x=4}$	12900	15300	21400	21800	24333

Teniendo en cuenta los límites de energía establecidos y los desdoblamientos de orbitales, se buscaron las distintas transiciones significativas para cada modelo. En la Figura 1.4.2 se muestran el caso del modelo plano cuadrado con configuración electrónica d^9 . En este caso tenemos todos los orbitales doblemente ocupados y el orbital $d_{x^2-y^2}$ con un electrón desapareado. Siendo para el orbital $d_{x^2-y^2}$ $|m_l| = 2$, las transiciones con un operador del momento angular no nulo ($|\Delta m_l| = 0, 1$) son aquellas desde el orbital d_{xy} ($|m_l| = 2$, por lo que $\Delta m_l = 0$) y los orbitales d_{xz} y d_{yz} ($|m_l| = 1$, por lo que $\Delta m_l = 1$). Llegados a este punto se comprueba que las transiciones tienen una energía suficiente para ser consideradas relevantes en nuestro modelo. La energía

límite para la transición entre los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ viene dada por el límite $E_{x=4}$ de la configuración d^9 , ya que como se aprecia en la Figura 1.4.1 el operador entre estos orbitales es $2i$ y afecta a la componente z del tensor g . Siendo la energía de la transición entre los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ menor que el límite ($\approx 16000 < 24333$) esta tendrá un efecto relevante en g_{zz} . Para el caso de las transiciones desde los orbitales d_{xz} y d_{yz} el límite energético viene dado por $E_{x=1}$ ya que el operador entre estos orbitales y el orbital $d_{x^2-y^2}$ es igual a i . En el caso del orbital d_{xz} este afectará a la componente y del tensor g y en el caso del orbital d_{yz} a la componente x . En ambos casos las transiciones son desechadas ya que la energía de estas transiciones es mucho mayor que el límite calculado ($\approx 18000 > 6000$).

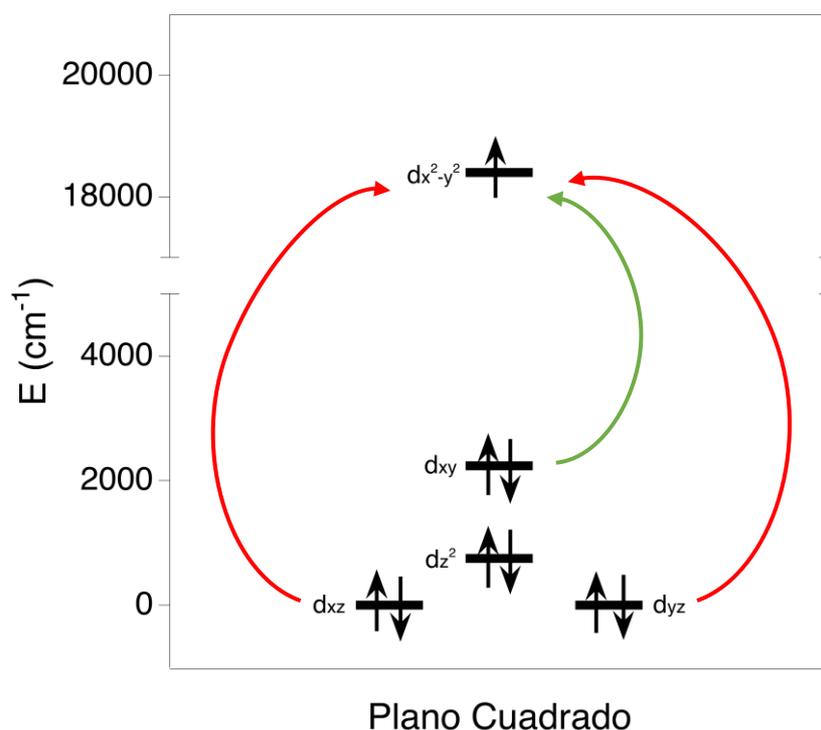


Figura 1.4.2. Desdoblamiento de los orbitales d para el modelo plano cuadrado de configuración d^9 . Se muestran con una flecha todas las transiciones permitidas ($|\Delta m_l| = 0, \pm 1$). Flecha verde y flecha roja en función de si se cumple o no el criterio energético previamente descrito en la Tabla 1.4.2.

De esta forma se construyó una Tabla cualitativa para cada componente del tensor g (g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}) teniendo en cuenta el efecto en estos de las transiciones permitidas en cada componente, con tres opciones básicas: la componente disminuye con respecto a la g de Landé, aumenta o permanece igual. Estas tres alternativas derivan por un lado de si existen transiciones que cumplan el criterio de energías para que las tengamos en cuenta y por otro de si la transición es entre orbitales llenos a semilenos (contribución positiva) o semilenos a vacíos (contribución negativa), como se explica en la Ecuación 1.1.4. A continuación, se detallan ciertas particularidades que se deben de tener en cuenta para la correcta estimación final de la anisotropía.

(1) Las componentes de g aumentan/disminuyen a la vez en distinta proporción:

Existen ocasiones en las que tenemos dos o las tres componentes de g cambiando en el mismo sentido, por ejemplo, en sistemas d^1 lineales (tres contribuciones <2). Conociendo el desdoblamiento de energía de los orbitales d podemos establecer el peso de las distintas contribuciones utilizando la Ecuación 1.1.4. De esta manera cuando tenemos dos contribuciones con un peso similar (la diferencia entre sus contribuciones es $<5\%$) ambas se consideran equivalentes. Cuando dos o las tres contribuciones tienen pesos diferentes (difieren entre sí más de un 5%) se consideran diferentes, lo que será importante más adelante al asignar la anisotropía del modelo. Esta situación se muestra reflejada de forma esquemática en la Tabla 1.4.3 mediante el tono del color.

Tabla 1.4.3. Notación del sentido e intensidad relativa de la variación de la componente g_{kl} con respecto a g_e . El sentido viene señalado por el sentido de la flecha, valores mayores hacia arriba y viceversa. Tonos más oscuros indican una mayor variación de g_{kl} con respecto a g_e en una misma geometría.

Relación $g_{kl}-g_e$	- ← Δg → +
$g_{kl} < g_e$	↓ ↓ ↓
$g_{kl} \cong g_e$	—
$g_{kl} > g_e$	↑ ↑ ↑

Gracias a esta diferenciación en el análisis de las contribuciones a cada componente del tensor g , el sistema d^1 lineal mencionado antes puede clasificarse correctamente. Este presenta tres contribuciones negativas, dos equivalentes y una más negativa que estas, dando lugar a una anisotropía final de plano fácil ($g_{xx} = g_{yy} > g_{zz}$, Tabla 1.4.4).

Tabla 1.4.4. Variación de las componentes del tensor g de un sistema lineal d^1 en base a la notación mostrada en la Figura 1.4.3.

Sistema	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	Anisotropía
Lineal-2	↓	↓	↓	Plano fácil

(2) Sistemas degenerados.

Al haber forzado una distancia fija, no podemos estudiar directamente los sistemas en los que tenemos un posible efecto Jahn-Teller. Para ello partiendo de la degeneración energética que se observa en los modelos se estima el sentido de las estabilizaciones (la elongación y la contracción típicas del octaedro y tetraedro, ejemplo de este último en la Figura 1.4.3).

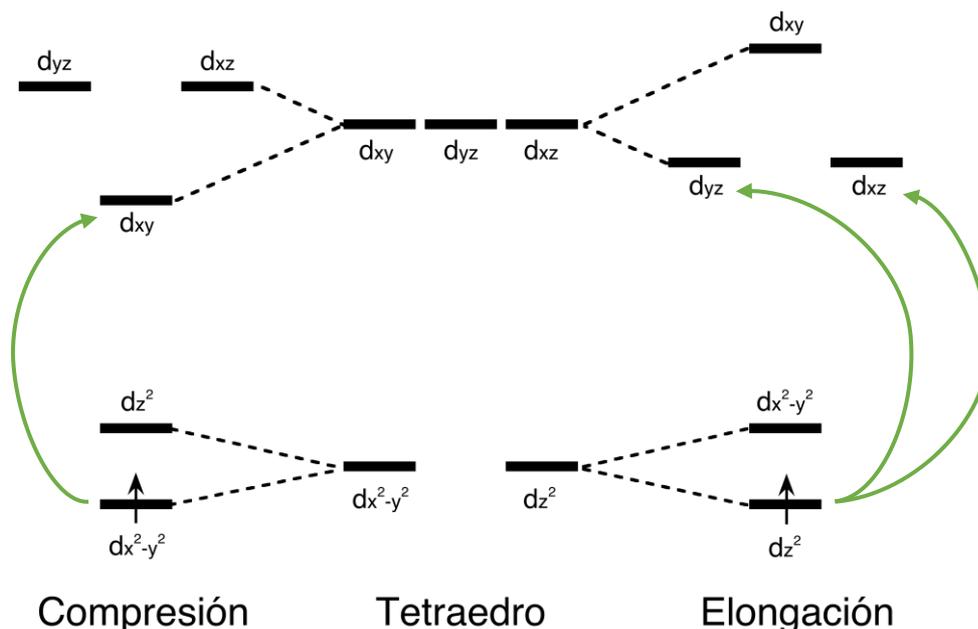


Figura 1.4.3. Desdoblamiento de los orbitales d para un sistema d^1 y su variación al cambiar de geometría debido al efecto Jahn-Teller: (izquierda) compresión, (centro) sin Jahn-Teller, y (derecha) elongación. Las flechas verdes muestran las transiciones relevantes para el cálculo de la anisotropía magnética en cada caso.

En función de la estabilización de los orbitales se pueden obtener diferentes anisotropías. Ya que las variaciones en el desdoblamiento pueden afectar al orbital con el electrón desapareado (SOMO, Single Occupied Molecular Orbital en inglés) y por lo tanto a las transiciones que determinarán como es nuestra anisotropía. Afecta especialmente a casos con degeneración triple en sus orbitales (sistemas octaédricos y tetraédricos) pudiendo cambiar la anisotropía de axial a planar en función de la deformación del octaedro/tetraedro. Un ejemplo de este comportamiento se puede observar en la Figura 1.4.3 para el caso de sistemas d^1 tetraédricos donde la compresión del tetraedro deja una única transición relevante entre los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} mientras que la elongación al estabilizar el orbital d_{z^2} tiene dos transiciones de igual importancia a los orbitales d_{xz} y d_{yz} , dando lugar a dos anisotropías magnéticas diferentes (Figura 1.4.5).

Tabla 1.4.5. Variación de las componentes del tensor g de un sistema tetraédrico d^1 en base a la notación mostrada en la Figura 1.4.3 en función de la deformación provocada en el sistema por el efecto Jahn-Teller.

Sistema	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	Anisotropía
Elongación	↓	↓	—	Eje fácil
Compresión	—	—	↓	Plano fácil

En la Tabla 1.4.7 tenemos un ejemplo de la variación de las distintas componentes del tensor g para todas las geometrías estudiadas con configuración electrónica d^3 teniendo en cuenta todo lo mencionado anteriormente. En el caso de existir más de una variación posible por la presencia de un estado degenerado ambas posibilidades se muestran una a continuación de la otra. Estas opciones están ordenadas para que la primera variación de g_{xx} corresponda con la primera variación de g_{yy} y g_{zz} y así sucesivamente.

Una vez generada la variación de las tres componentes del tensor g para todas las geometrías y configuraciones electrónicas (ver Anexos Capítulo 1) se puede razonar la anisotropía magnética del modelo. Se contemplan seis posibilidades: anisotropía de eje fácil (axial; normal o fuerte), anisotropía de plano fácil (planar; normal o fuerte), rómbico e isotrópico (Tabla 1.4.6). Una anisotropía de eje fácil implica la presencia de una dirección preferente de la magnetización, lo que en el tensor g se traduce en una componente mayor a otras dos similares. La anisotropía de plano fácil se da al tener un plano como dirección preferente de la magnetización, de forma que dos componentes del tensor g son iguales y mayores que la tercera. En el caso de no tener ninguna dirección del espacio equivalente tenemos un sistema rómbico. Por último, cuando no existe ninguna diferencia en las distintas direcciones del espacio, sin anisotropía magnética, tenemos un sistema isotrópico.

Tabla 1.4.6. Ejemplos de la asignación del tipo de anisotropía en función de las variaciones de las distintas componentes del tensor g .

Anisotropía		g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
Eje fácil fuerte	▲	↓	↓	↑
Eje fácil	▲	—	—	↑
Plano fácil fuerte	■	↑	↑	↓
Plano	■	—	—	↓
Rómbico	◆	↓	—	↑
Isotrópico	●	—	—	—

De esta forma es posible asignar la anisotropía correspondiente a las variaciones del tensor g para cada configuración electrónica y así establecer una relación entre las geometrías, la configuración electrónica de los metales de transición con $S = \frac{1}{2}$ y su anisotropía magnética. En algunos casos, como en los mostrados para la geometría tetraédrica en la Tabla 1.4.5, se puede dar más de una anisotropía en función de las distorsiones posibles.

Este análisis se realizó en primer lugar para los modelos con ligando NH_3 (Tabla 1.4.8). Más adelante se repitió para el caso de los modelos con ligando Cl^- para estudiar los posibles cambios en el modelo al añadir en el ligando orbitales con posibilidad de generar enlaces π (Tabla 1.4.9). En la mayoría de los modelos (82%) no se aprecian cambios en la anisotropía al cambiar entre los ligandos NH_3 y Cl^- .

Tabla 1.4.7. Variación de las componentes del tensor g para los modelos con ligandos NH_3 con configuración electrónica d^3 .

Geometría	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
Tetraedro divacante-2	↓	—	↑
Octaedro tetravacante-2	↓ —	↑ ↑	— ↓
Lineal-2	↓	↓	↑
Tetraedro vacante-3	↑	—	↓
Trigonal plano-3	↓	—	↑
Octaedro mer-vacante-3	↑	↓	—
Octaedro fac-vacante-3	—	—	↓
Pirámide trigonal-4	↓	—	↑
Tetraédrica-4	↓ —	↓ —	— ↓
Balancín-4	↑	—	↓
Plano cuadrada-4	↑	↓	↓
Octaedro vacante-5	↓	↓	↑
Bipirámide trigonal-5	—	—	↑
Pirámide de base cuadrada-5	↑	↓	↓
Pentagonal-5	↑	—	↓
Prisma trigonal-6	—	—	↓
Pirámide pentagonal-6	↓	—	↑
Octaédrica-6	— —	↑ ↓	↓ ↑
Hexagonal-6	↑	—	↓
Bipirámide pentagonal-7	—	—	↑
Pirámide hexagonal-7	↓	—	↑
Heptagonal-7	↑	—	↓
Prisma trigonal cofiado-7	↑	—	—
Octaedro cofiado-7	↑	—	—
Prisma trigonal biaumentado-8	↓	↓	↓
Antiprisma cuadrado-8	↓	↓	↓
Octagonal-8	↓	—	↑
Pirámide heptagonal-8	↓	—	↑
Bipirámide hexagonal-8	—	—	↑
Dodecaédrica-8	↓	↓	—
Cúbica-8	—	—	—

Tabla 1.4.8. Anisotropía esperada para las configuraciones d^n en las distintas geometrías estudiadas con los modelos con ligandos σ dadores (NH_3).

Geometría	d^1	d^3	d^5	d^7	d^9
Tetraedro divacante-2	◆	◆	◆ ▲	▲	▲
Octaedro tetravacante-2	◆	◆	◆	◆	▲
Lineal-2	■	▲	◆	◆	■
Tetraedro vacante-3	▲	◆	◆	■	▲
Trigonal plano-3	◆	◆	■	■	▲
Octaedro mer-vacante-3	◆	◆	◆	■	▲
Octaedro fac-vacante-3	▲	■	▲	◆	◆
Pirámide trigonal-4	◆	◆	■	▲	■
Tetraédrica-4	▲ ■	▲ ■	◆ ▲	◆	◆ ■
Balancín-4	▲	◆	◆	▲	■
Plano cuadrada-4	▲	◆	■	■	▲
Octaedro vacante-5	■	◆	■	■	▲
Bipirámide trigonal-5	■	▲	■	▲	■
Pirámide de base cuadrada-5	▲	◆	◆	■	▲
Pentagonal-5	▲	◆	◆	■	▲
Prisma trigonal-6	●	■	▲	◆	◆
Pirámide pentagonal-6	◆	◆	■	■	▲
Octaédrica-6	◆ ▲	◆	◆ ■	▲ ■	▲ ■
Hexagonal-6	▲	◆	◆	■	▲
Bipirámide pentagonal-7	■	▲	■	▲	■
Pirámide hexagonal-7	◆	◆	■	■	▲
Heptagonal-7	▲	◆	◆	■	▲
Prisma trigonal cofiado-7	■	▲	◆	◆	■
Octaedro cofiado-7	■	▲	◆ ■	◆ ■	◆ ■
Prisma trigonal biaumentado-8	●	■	◆	◆	●
Antiprisma cuadrado-8	●	■	▲	◆	◆
Octagonal-8	◆	◆	■	■	●
Pirámide heptagonal-8	◆	◆	■	■	▲
Bipirámide hexagonal-8	■	▲	■	▲	■
Dodecaédrica-8	●	▲	◆	◆	■
Cúbica-8	●	●	◆ ▲	◆	◆ ■

■ Plano fácil ▲ Eje fácil ● Isotrópico
■ Plano fácil fuerte ▲ Eje fácil fuerte ◆ Rómbico

Tabla 1.4.9. Anisotropía esperada para las configuraciones d^n en las distintas geometrías estudiadas con los modelos con ligandos que pueden incluir una interacción π (Cl). Se muestran sombreados los casos en los que se observa un cambio en el tensor g o en la anisotropía esperada con respecto al caso σ dador de la Tabla 1.4.5.

Geometría	d^1	d^3	d^5	d^7	d^9
Tetraedro divacante-2	◆	◆	◆	◆	◆
Octaedro tetravacante-2	◆	◆	◆	◆	▲
Lineal-2	■	◆	◆	◆	■
Tetraedro vacante-3	▲	◆	◆	■	▲
Trigonal plano-3	▲	◆	◆	■	▲
Octaedro mer-vacante-3	◆	◆	◆	◆	▲
Octaedro fac-vacante-3	▲	◆	◆	■	◆
Pirámide trigonal-4	◆	◆	■	▲	■
Tetraédrica-4	▲ ■	▲ ■	◆ ▲	◆	◆ ■
Balancín-4	■	◆	◆	▲	■
Plano cuadrada-4	▲	◆	◆ ▲	■	▲
Octaedro vacante-5	■	◆	■	■	■
Bipirámide trigonal-5	■	◆	■	▲	■
Pirámide de base cuadrada-5	▲	◆	◆	■	▲
Pentagonal-5	▲	◆	◆	■	▲
Prisma trigonal-6	▲	■	▲	◆	◆
Pirámide pentagonal-6	◆	◆	■	■	▲
Octaédrica-6	◆ ▲	◆	◆ ■	▲ ■	▲ ■
Hexagonal-6	▲	◆	◆	■	▲
Bipirámide pentagonal-7	◆	◆	■	▲	■
Pirámide hexagonal-7	◆	◆	■	■	▲
Heptagonal-7	▲	◆	■	■	▲
Prisma trigonal cofiado-7	◆	◆ ▲	◆	◆	■
Octaedro cofiado-7	◆	◆	◆ ■	■	◆ ■
Prisma trigonal biaumentado-8	▲	■	■	◆	◆
Antiprisma cuadrado-8	▲	■	▲	◆	◆
Octagonal-8	◆	◆	◆	■	●
Pirámide heptagonal-8	◆	◆	■	■	▲
Bipirámide hexagonal-8	■	◆	■	▲	▲
Dodecaédrica-8	■	◆	◆	◆	■
Cúbica-8	▲	■	◆ ▲	◆	◆ ■

■ Plano fácil	▲ Eje fácil	● Isotrópico
■ Plano fácil fuerte	▲ Eje fácil fuerte	◆ Rómbico

Para el caso del modelo construido con ligandos NH_3 , podemos encontrar todos los tipos de anisotropía magnética mencionadas con una frecuencia general para todas las configuraciones electrónicas y geometrías similar. La única excepción es el caso de los sistemas isotrópicos, esperándose unos pocos casos puntuales. Entre las distintas configuraciones electrónicas se puede apreciar una mayor frecuencia de sistemas rómbicos en las configuraciones d^3 , d^5 y d^7 , rondando el 50% en los tres casos, mientras que para las configuraciones d^1 y d^9 esta baja al 30 y 17 % respectivamente. El caso en el que encontramos un mayor número de sistemas con anisotropía axial es en los sistemas d^9 y para el caso de la anisotropía de plano fácil en los sistemas d^7 . Esta observación concuerda con las observaciones experimentales típicas en sistemas de Cu^{II} (d^9) y Co^{II} (d^7). Las mismas tendencias generales se pueden apreciar en el modelo construido con ligandos Cl^- , con un incremento de los casos de sistemas rómbicos, especialmente para los sistemas de configuración electrónica d^3 .

Generalmente pasar de un esquema de orbitales moleculares únicamente σ a $\sigma + \pi$, la energía de orbitales que eran no enlazantes aumenta al aumentar su carácter antienlazante. La consecuencia de este cambio en el carácter de los orbitales moleculares es la inclusión, bajo nuestro criterio energético, de transiciones que en el caso σ no estaban incluidas. Este cambio energético es algo que afecta especialmente a las configuraciones con menos electrones, ya que en estos casos el SOMO se sitúa entre estos orbitales inicialmente no enlazantes. Esto se puede apreciar en que la mayoría de los cambios entre los modelos se producen entre las configuraciones d^1 y d^3 .

En algunos casos, 43 de los 185 ejemplos estudiados, los cambios energéticos observados provocan un cambio en el orden del desdoblamiento de los orbitales d , aunque no siempre provocan un cambio en la predicción final de la anisotropía. Especialmente en el caso de los complejos planos (por ejemplo, hexagonal) en los que los orbitales d_{xz} y d_{yz} se desestabilizan con respecto al orbital d_{z^2} . En la Figura 1.4.4 vemos el ejemplo del desdoblamiento de orbitales d para un complejo d^1 con geometría trigonal plana. El distinto orden de los orbitales provoca que el SOMO en cada uno de los casos sea distinto, alterando las transiciones disponibles y las componentes del tensor g afectadas por estas. De esta forma para el caso del modelo con ligandos NH_3 la anisotropía esperada para el tensor g es rómbica mientras que para el modelo con ligandos Cl^- esta cambia a axial. Este cambio en el orden de los orbitales está implicado en la mitad de los cambios en la anisotropía esperada entre los modelos σ a $\sigma + \pi$.

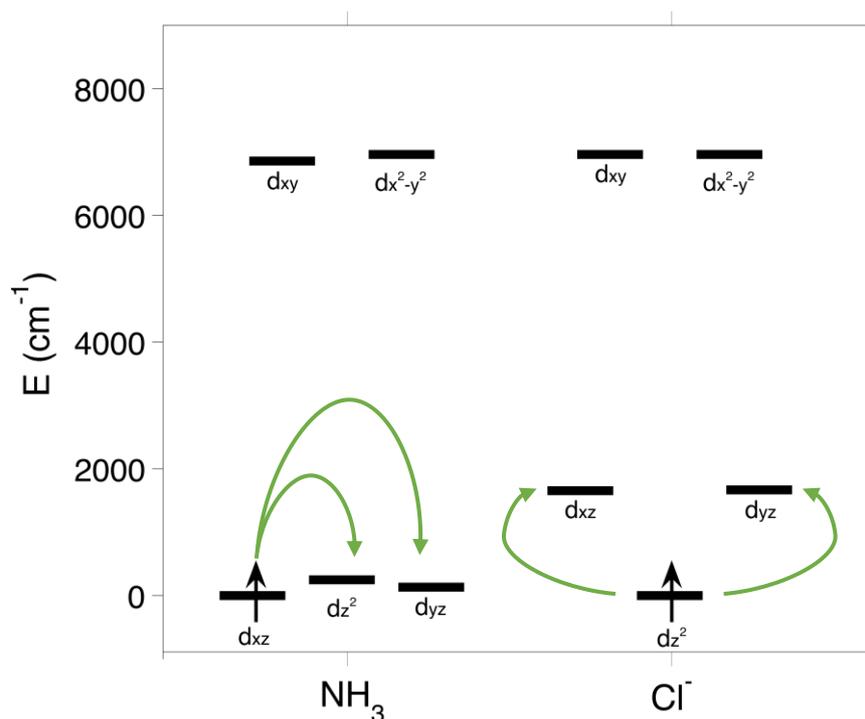


Figura 1.4.4. Desdoblamiento orbital y transiciones disponibles para los modelos de configuración d^1 con geometría trigonal plana: (izquierda) modelo NH_3 y (derecha) modelo Cl^- .

Conocer la anisotropía magnética esperada a partir de la configuración electrónica y la geometría de un compuesto puede permitir hacer un diseño racional de nuestros compuestos en función de la aplicación a la que deseamos apuntar. Para el caso de los imanes unimoleculares es conveniente maximizar la anisotropía magnética en un eje, por lo que los sistemas con una anisotropía de eje fácil fuerte podrían dar lugar a imanes unimoleculares válidos. El menor número de sistemas previstos con esta anisotropía y que estos pocos correspondan mayormente a números de coordinación elevados, menos frecuentes para los metales de transición, concuerdan con el hecho de que hasta la fecha no exista un imán unimolecular sin campo magnético aplicado con $S = \frac{1}{2}$. El caso más prometedor es el sistema lineal con configuración electrónica d^3 que podría darse, por ejemplo, con un sistema lineal de Cr^{III} de espín bajo.

Por otro lado, para el caso de sistemas candidatos a qubit es conveniente no cancelar las componentes perpendiculares del tensor g ya que estas son las que permiten la mezcla entre estados necesaria para la existencia de entrelazamiento cuántico en el qubit. Un ejemplo de esto podría ser una bipirámide trigonal para el caso de un sistema d^3 en el que tenemos un sistema axial en el que las componentes perpendiculares no varían respecto a g_e . En general es conveniente evitar los sistemas con una anisotropía magnética fuerte, que como ya hemos comentado para este caso son los menos abundantes.

1.5. COMPARACIÓN CON DATOS EXPERIMENTALES

Las Tablas 1.5.1, 1.5.2 y 1.5.3 muestran distintos ejemplos experimentales que confirman las predicciones del modelo para las distintas configuraciones d^n . Entre los compuestos con configuración d^1 más frecuentes tenemos compuestos de Sc^{II} , Ti^{III} o V^{IV} . Entre estos, como se ve reflejado en la Tabla 1.5.1, los compuestos de Sc^{II} son poco frecuentes mientras que los más habituales (con medidas de EPR) son compuestos de V^{IV} . Esto en parte es debido al reciente interés en compuestos de VO^{2+} como sistemas candidatos a qubit. Este ion presenta varios compuestos que presentan tiempos de coherencia relativamente largos.^[16,17]

Tabla 1.5.1. Anisotropías confirmadas experimentalmente para sistemas con espín ½ y configuración d^1 .

Compuesto	N.C.	Geometría	modelo	Anisotropía	Ref
$[\text{Sc}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3]^-$	3	Trigonal Plana	σ	Eje fácil	[18]
$[\text{Ti}(\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O})_2(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]$	3	Trigonal Plana	σ	Eje fácil	[19]
$[\text{Ti}(\text{SiO}_4\text{C}_{12}\text{H}_{36})(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})]$	4	Pirámide trigonal	σ	Rómbico	[19]
$[\text{V}(\text{OC}_{10}\text{H}_{15})_4]$	4	Tetraédrico	σ	Plano fácil	[20]
$[\text{V}(\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{S})_2]$	6	Octaédrica	σ	Rómbica	[21]
$[\text{VO}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{F}]^+$	6	Octaédrica	σ	Rómbica	[22]
$[\text{V}(\text{C}_3\text{S}_5)_3]^{2-}$	6	Octaédrica	π	Rómbica	[16]*
$[\text{V}(\text{C}_8\text{S}_8)_3]^{2-}$	6	Octaédrica	π	Axial	[23]

Los sistemas con el ion VO^{2+} con número de coordinación 5, todos ellos con geometría de pirámide de base cuadrada, no son descritos por nuestro modelo. La causa es la diferente estabilidad relativa de los orbitales d (Figura 1.5.1) debida a la presencia del enlace corto entre V y O. Este enlace múltiple aumenta mucho el carácter antienlazante de los orbitales d_{yz} , d_{xz} y d_{z^2} , siendo los dos primeros relevantes en la anisotropía del sistema ($|\Delta m_l| = 1 \rightarrow l_{kl} \neq 0$). Este nuevo desdoblamiento concuerda con la anisotropía de plano fácil observada experimentalmente en contraste con la anisotropía de eje fácil esperada en nuestro modelo. Estos cambios en el desdoblamiento de orbitales d de los compuestos de VO^{2+} parecen verse diluidos en números de coordinación mayores, al contar con un mayor número de interacciones el metal, coincidiendo con nuestras predicciones al formar un compuesto de coordinación octaédrica.^[22]

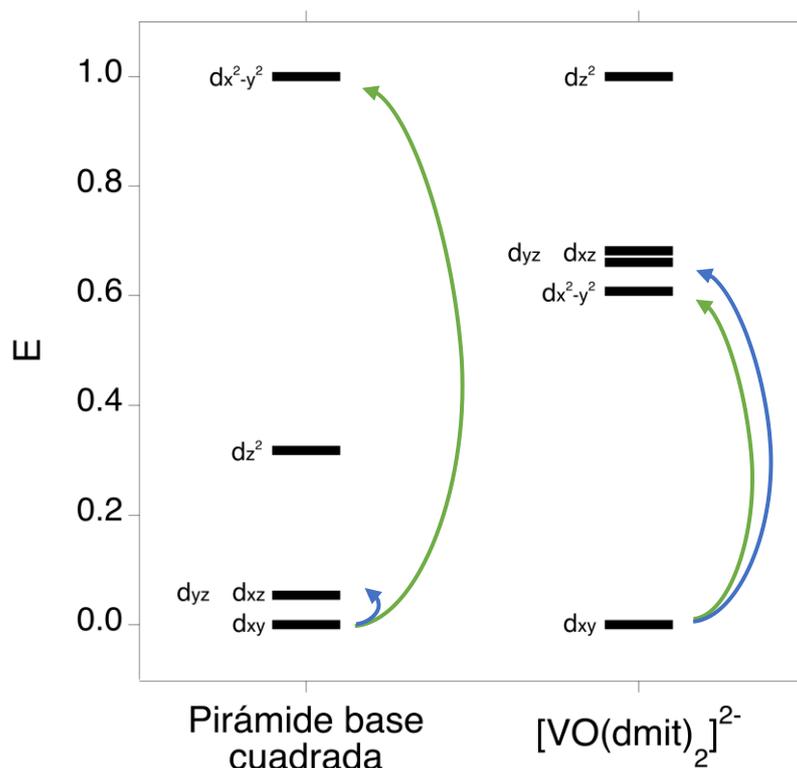


Figura 1.5.1. Comparativa del desdoblamiento calculado con AILFT para los orbitales d entre el modelo de pirámide de base cuadrada y el compuesto $[\text{VO}(\text{dmit})_2]^{2-}$, $\text{dmit}^{2-} = 1,3\text{-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolato}$. Con una flecha se señala las transiciones que contribuyen a la anisotropía del sistema, azul, $|\Delta m_l| = 1$; verde, $|\Delta m_l| = 0$. Las energías están normalizadas para facilitar la comparación.

En la Tabla 1.5.2 se muestran ejemplos que confirman el modelo para los sistemas con configuración electrónica d^3 , d^5 y d^7 . En estos casos la existencia de posibles estados de espín alto, más frecuentes para la primera serie de transición, disminuye la cantidad de ejemplos que se pudieron encontrar. A pesar de esto, se puede observar que la mayoría de los sistemas con $S = \frac{1}{2}$ con estas configuraciones electrónicas poseen generalmente una anisotropía magnética de plano fácil o rómbica. También se puede apreciar este hecho en la predicción realizada ya que entre las geometrías estudiadas la anisotropía magnética de eje fácil no llega en ningún caso al 25% de los casos para ninguna de las tres configuraciones electrónicas.

Por último, la Tabla 1.5.3 muestra ejemplos de sistemas con configuración electrónica d^9 . Este caso es en el que se pudo encontrar una mayor variedad de ejemplos, teniendo medidas para compuestos con Ni^{I} , Pd^{I} y Cu^{II} , con compuestos con número de coordinación de entre 2 y 6. El análisis de la anisotropía de los compuestos encontrados concuerda con la mayor frecuencia esperada de casos con anisotropía magnética de plano fácil

Tabla 1.5.2. Anisotropías confirmadas experimentalmente para sistemas con espín $\frac{1}{2}$ y configuración d^3 , d^5 y d^7 .

Compuesto	N.C.	Geometría	modelo	Anisotropía	Ref
$[\text{Cr}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)_2]^-$	6	Octaédrica	σ	Rómbico	[24]
$[\text{Fe}(\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4)(\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{N})]^-$	5	Pirámide base cuadrada	σ	Rómbico	[25]
$[\text{MnN}(\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{BN}_6)]$	4	Tetraédrica	π	Eje fácil	[26]
$[\text{Mn}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_4\text{O})_2]$	6	Octaédrica	σ	Plano fácil	[27]
$[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_4\text{O})_2]$	6	Octaédrica	σ	Plano fácil	[27]
$[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_4\text{SO}_2)_2]$	6	Octaédrica	σ	Rómbica	[28]
$[\text{Ru}(\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O})_3]$	6	Octaédrica	σ	Rómbica	[29]
$[\text{Co}(\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)]$	4	Plano cuadrada	σ	Plano Fácil	[30]
$[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_4\text{Br}]^+$	5	Pirámide base cuadrada	σ	Plano Fácil	[31]
$[\text{Co}(\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{S}_6)]^{2+}$	6	Octaédrica	π	Plano Fácil	[32]
$[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{NO}_3)_2]^+$	6	Octaédrica	σ	Plano Fácil	[33]

El mayor problema que presenta la comprobación del modelo es la falta de medidas de EPR para sistemas con espín $\frac{1}{2}$. La variedad de geometrías encontrada con medidas disponibles es escasa, y a pesar de encontrar más compuestos de los aquí mostrados, estos no aportan nueva información. Otra de las limitaciones de muchas de las medidas experimentales es que en estas no se llega a observar anisotropía, encontrando únicamente una señal isotrópica desplazada con respecto a g_e .^[18,34] La aparición de una única señal isotrópica se atribuye a que las medidas se han realizado a temperatura ambiente. En el caso de bajar la temperatura en la medida se consigue observar la anisotropía del tensor g .^[18]

Tabla 1.5.3. Anisotropías confirmadas experimentalmente para sistemas con espín ½ y configuración d^9 .

Compuesto	N.C.	Geometría	modelo	Anisotropía	Ref
$[\text{Ni}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{PPh}_3)_2]$	3	Trigonal plana	σ	Eje fácil	[35]
$[\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2]^+$	2	Lineal	σ	Plano fácil	[36]
$[\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})]^+$	3	Octaedro mer-vacante	σ	Eje fácil	[36]
$[\text{Cu}(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{S}_5\text{N})_2]^{2+}$	2	Lineal	σ	Plano fácil	[37]
$[\text{Cu}(\text{OH}_2)(\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_5)]^{2+}$	4	Plano Cuadrada	σ	Eje fácil	[38]
$[\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_3\text{S}_6)_2]$	4	Plano Cuadrada	π	Eje fácil	[39]
$[\text{Cu}(\text{OH}_2)_2(\text{C}_{33}\text{H}_{29}\text{N}_5)]^{2+}$	5	Pirámide base cuadrada	σ	Eje fácil	[38]
$[\text{CuCl}(\text{HOME})(\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_5)]^+$	5	Octaedro vacante	σ	Eje fácil	[38]
$[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_4)(\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2)]$	6	Octaédrica	σ	Eje fácil	[40]

Tras el análisis de los distintos casos experimentales encontrados, podemos concluir que el modelo simplificado presentado tiene las siguientes limitaciones a tener en cuenta:

(1) Modelo homoléptico.

Tanto en el caso σ dador como en el π dador el modelo tiene un único ligando (NH_3 y Cl^-) para establecer el desdoblamiento de los orbitales d. La combinación de ligandos de distinta naturaleza, o con mayor carga, pueden dar lugar a estabilizaciones y/o desestabilizaciones diferentes a las descritas aquí.^[41]

(2) Misma distancia de enlace con todos los ligandos

Relacionado en parte con el punto anterior, los modelos utilizados usan una distancia uniforme entre metal y ligandos. La combinación en un compuesto real de distancias de enlace muy distintas ya sea por la presencia como átomo dador de diferentes elementos o de cambios en el orden de enlace con los distintos ligandos, puede llevar a una alteración del orden previsto de los orbitales d, con el correspondiente cambio en la anisotropía.

1.6. CONCLUSIONES

El modelo realizado describe de forma detallada y sistemática la anisotropía esperada para las distintas configuraciones d^n con un $S = \frac{1}{2}$ en las distintas geometrías de coordinación propuestas con número de coordinación de 2 a 8.

Para el caso del modelo σ los compuestos con configuración electrónica d^1 no presentan una inclinación especial hacia una anisotropía magnética de eje fácil, plano fácil o rómbica, presentando un número similar de casos de cada una de estas. Para la configuración electrónica d^3 la mayoría de las geometrías tienden a una anisotropía rómbica, representando más de la mitad de los casos, siendo el siguiente caso más frecuente el de la anisotropía de eje fácil. En la configuración electrónica d^5 tenemos un comportamiento similar a la configuración electrónica d^3 , con la diferencia de que el segundo caso más frecuente pasa a ser el plano fácil. La configuración electrónica d^7 presenta el mismo número de casos con anisotropía de plano fácil y rómbica, representando entre ambos 8 de cada diez casos. Por último, para la configuración electrónica d^9 predomina la anisotropía magnética de eje fácil, seguida de la de plano fácil, y con una disminución muy importante del número de casos esperados de compuestos con anisotropía rómbica con respecto a las otras configuraciones electrónicas.

Las tendencias para configuración electrónica observadas en el modelo σ se mantienen aproximadamente en el modelo π . De la comparación entre ambos casos cabe destacar que para el modelo π la configuración electrónica d^1 presenta una ligera tendencia hacia el comportamiento de eje fácil y que en general para todas las configuraciones electrónicas se espera un aumento de la rombicidad del tensor g , especialmente para los compuestos de configuración electrónica d^3 .

Entre todos los sistemas estudiados se encuentran pocos casos con una anisotropía magnética de eje fácil fuerte. Estos en teoría son los mejores candidatos para experimentar el comportamiento de imán unimolecular en ausencia de un campo magnético. Las geometrías y configuraciones de las que se espera esta anisotropía son en el modelo σ la geometría lineal d^3 , el antiprisma cuadrado d^5 y la geometría cúbica d^5 . En el caso del modelo π solo mantienen el carácter axial fuerte el antiprisma cuadrado d^5 y la geometría cúbica d^5 .

La comprobación con datos experimentales del modelo es limitada por la falta de medidas detalladas del tensor g en compuestos con este espín y por las condiciones experimentales de las medidas, en las que en muchos casos la temperatura no es lo suficientemente baja como para observar las señales de las distintas componentes del tensor g obteniendo una única señal ancha desplazada con respecto a g_e . El modelo coincide con observaciones experimentales como la anisotropía axial habitual en la gran

mayoría de compuestos de Cu^{II} (d^9) o la anisotropía de plano fácil de la mayoría de los compuestos de Co^{II} (d^7).

Al bajar a la segunda y tercera serie de transición se espera una mayor contribución del acoplamiento espín-órbita. Este afectará tanto a la propia energía de los orbitales d como a la contribución de las diferentes transiciones a la anisotropía magnética, tal y como se ha explicado a lo largo de este capítulo, de forma que se podrían producir cambios con respecto a lo observado para la primera serie de transición. A pesar de esto, se han encontrado casos de compuestos de la segunda serie de transición, Ru^{III} [29] octaédrico con una anisotropía magnética rómbica y 2 compuestos de Pd^{I} [36] que muestran en el caso lineal una anisotropía de plano fácil y en el caso del octaedro merc-vacante de eje fácil. Esto nos lleva a pensar que es posible su aplicación en la segunda serie de transición.

1.7. REFERENCIAS

- 1 S. Gómez-Coca, D. Aravena, R. Morales and E. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289–290**, 379–392.
- 2 F. Neese and E. I. Solomon, eds. J. S. Miller and M. Drillon, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2001, p. 396.
- 3 F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 164112.
- 4 J. Cirera, E. Ruiz, S. Alvarez, F. Neese and J. Kortus, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 4078–4087.
- 5 E. I. Solomon, *Comments Inorg. Chem.*, 1984, **3**, 230–238.
- 6 C. Angeli, R. Cimiraglia and J.-P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **350**, 297–305.
- 7 C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger and J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 10252–10264.
- 8 C. Angeli, R. Cimiraglia and J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 9138–9153.
- 9 H. Nakano, R. Uchiyama and K. Hirao, *J. Comput. Chem.*, 2002, **23**, 1166–1175.
- 10 F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2018, **8**, e1327.
- 11 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–305.
- 12 M. Atanasov, D. Ganyushin, K. Sivalingam and F. Neese, eds. D. P. M. Mingos, P. Day and J. P. Dahl, Springer, Berlin, 2011, pp. 149–220.
- 13 M. Atanasov, D. Aravena, E. Suturina, E. Bill, D. Maganas and F. Neese, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289–290**, 177–214.
- 14 M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany and S. Alvarez, 2013.
- 15 F. H. Allen, *Acta Cryst. B*, 2002, **58**, 380.
- 16 M. Atzori, E. Morra, L. Tesi, A. Albino, M. Chiesa, L. Sorace and R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 11234–11244.
- 17 M. Atzori, S. Benci, E. Morra, L. Tesi, M. Chiesa, R. Torre, L. Sorace and R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 731–740.
- 18 D. H. Woen, G. P. Chen, J. W. Ziller, T. J. Boyle, F. Furche and W. J. Evans, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2017, **56**, 2050–2053.
- 19 F. Allouche, D. Klose, C. P. Gordon, A. Ashuiev, M. Wörle, V. Kalendra, V. Mougel, C. Copéret and G. Jeschke, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2018, **57**, 14533–14537.
- 20 D. Stingham, M. Atzori, C. M. Fernandes, R. R. Ribeiro, E. L. de Sá, D. F. Back, S. O. K. Giese, D. L. Hughes, G. G. Nunes, E. Morra, M. Chiesa, R. Sessoli and J. F. Soares, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 11393–11403.
- 21 S. P. Dash, S. Majumder, A. Banerjee, M. F. N. N. Carvalho, P. Adão, J. C. Pessoa, K. Brzezinski, E. Garribba, H. Reuter and R. Dinda, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 1165–1182.
- 22 S. S. Passadis, C. Tsiafoulis, C. Drouza, A. C. Tsipis, H. N. Miras, A. D. Keramidas

- and T. A. Kabanos, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 1364–1366.
- 23 J. M. Zadrozny, J. Niklas, O. G. Poluektov and D. E. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 15841–15844.
- 24 C. C. Scarborough, K. M. Lancaster, S. DeBeer, T. Weyhermüller, S. Sproules and K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 3718–3732.
- 25 S. Hong, K. D. Sutherlin, A. K. Vardhaman, J. J. Yan, S. Park, Y.-M. Lee, S. Jang, X. Lu, T. Ohta, T. Ogura, E. I. Solomon and W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 8800–8803.
- 26 M. Ding, G. E. Cutsail III, D. Aravena, M. Amoza, M. Rouzières, P. Dechambenoit, Y. Losovyj, M. Pink, E. Ruiz, R. Clérac and J. M. Smith, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 6132–6140.
- 27 S. Ganguly, S. Karmakar, C. K. Pal and A. Chakravorty, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 5984–5987.
- 28 S. Floquet, M. C. Muñoz, R. Guillot, E. Rivière, G. Blain, J. A. Réal and M. L. Boillot, *Inorganica Chim. Acta*, 2009, **362**, 56–64.
- 29 M. Thirumal, M. Ramesh, D. Kaleeswaran and G. speac Venkatachalam, *ChemistrySelect*, 2018, **3**, 11712–11715.
- 30 Y. Nishida and S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1972, **45**, 461–465.
- 31 L. Chen, J. Song, W. Zhao, G. Yi, Z. Zhou, A. Yuan, Y. Song, Z. Wang and Z. Ouyang, *Dalt. Trans.*, 2018, **47**, 16596–16602.
- 32 J. R. Hartman, E. J. Hintsä and S. R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 1208–1214.
- 33 I. Bhowmick, A. J. Roehl, J. R. Neilson, A. K. Rappé and M. P. Shores, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 6564–6571.
- 34 A. El Jazouli, A. Nadiri, J. M. Dance, C. Delmas and G. Le Flem, *J. Phys. Chem. Solids*, 1988, **49**, 779–783.
- 35 W. Lin, T. Bodenstein, V. Mereacre, K. Fink and A. Eichhöfer, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 2091–2100.
- 36 M. C. MacInnis, J. C. DeMott, E. M. Zolnhofer, J. Zhou, K. Meyer, R. P. Hughes and O. V. Ozerov, *Chem*, 2016, **1**, 902–920.
- 37 S. Yokota, K. Tsujimoto, S. Hayashi, F. Pointillart, L. Ouahab and H. Fujiwara, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 6543–6550.
- 38 C. L. Foster, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett and M. A. Halcrow, *Polyhedron*, 2002, **21**, 1031–1041.
- 39 B. Zhou, H. Yajima, A. Kobayashi, Y. Okano, H. Tanaka, T. Kumashiro, E. Nishibori, H. Sawa and H. Kobayashi, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 6740–6747.
- 40 R. Boča, C. Rajnák, J. Titiš and D. Valigura, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 1478–1482.
- 41 S. Kundu, D. Mondal, K. Bhattacharya, A. Endo, D. Sanna, E. Garribba and M. Chaudhury, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 6203–6215.

Capítulo 2: Acoplamiento espín-fonón
en sistemas de V^{IV} candidatos a
bit cuánticos

2.1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Las vibraciones locales se encuentran estrechamente relacionadas con la relajación del espín tanto en imanes unimoleculares como en bits cuánticos (qubits: quantum bits, en inglés) basados en el espín molecular.^[1-3]

Para profundizar en esta relación se estableció una colaboración con el grupo de “Molecular Magnetism and Quantum Computing” dirigido por el Dr. Alejandro Gaita Ariño dentro del “Research Team in Molecular Materials” del Institut de Ciència Molecular (ICMol) de Valencia. El objetivo de esta colaboración fue estudiar la influencia de las vibraciones moleculares en el tiempo de coherencia para una serie de compuestos de V^{IV} : $VOPc$,^[4] $[VO(dmit)_2]^{2-}$ ^[5] y $[V(dmit)_3]^{2-}$ ^[5] (Figura 2.1.1), donde Pc es el ligando ftalocianina y el ligando dmit es el 2-tioxo-1,3-ditiol-4,5-ditiolato. El tiempo de coherencia, T_m , es el tiempo que la información es retenida en el qubit antes de perderse por interacción con los alrededores. En la bibliografía es habitual considerar que es igual a T_2 , el tiempo de relajación espín-espín.^[6-8] El tiempo de coherencia depende fuertemente de la presencia en el entorno del qubit de espines tanto nucleares como electrónicos y de la presencia de fonones que interaccionen con este. Además del tiempo de coherencia propiamente dicho tenemos el tiempo de relajación de espín en la red, T_1 . Este actúa como límite superior del tiempo de coherencia y es el que tiene una relación más directa con los estados vibracionales de los sistemas, por lo que las

variaciones en el tiempo de relajación de espín en la red afectarán también al tiempo de coherencia propiamente dicho (T_m). El V^{IV} (d^1) es un candidato natural a qubit por su espín igual a $\frac{1}{2}$ y su bajo espín órbita, que lleva a una anisotropía magnética no muy elevada que permite la diferenciación de los estados $|0\rangle$ y $|1\rangle$ del qubit, pero al mismo tiempo permite su mezcla. Así, el V^{IV} ha sido utilizado como centro magnético en múltiples compuestos candidatos a qubits, entre los que destacan también el uso del ligando $dmit^{2-}$ y otros ligandos similares de C y S, debido a la ausencia en estos de espines nucleares activos en sus isótopos mayoritarios (Tabla 2.1.1). En los casos estudiados tanto T_m como T_1 se encuentran entre los más largos para qubits moleculares basados en el espín al encontrarse en el orden de los milisegundos (Figura 2.1.2).^[8] Centrándonos en T_1 , al estar este más relacionado con las vibraciones del sistema, para los sistemas estudiados tenemos que: VOPc, 14 ms a 4.2 K y 1.1 μ s a temperatura ambiente; $[VO(dmit)_2]^{2-}$, 58 ms a 4.5 K y 4.03 μ s a 293 K; $[V(dmit)_3]^{2-}$, 9 ms a 15 K y 0.71 μ s a 150 K.

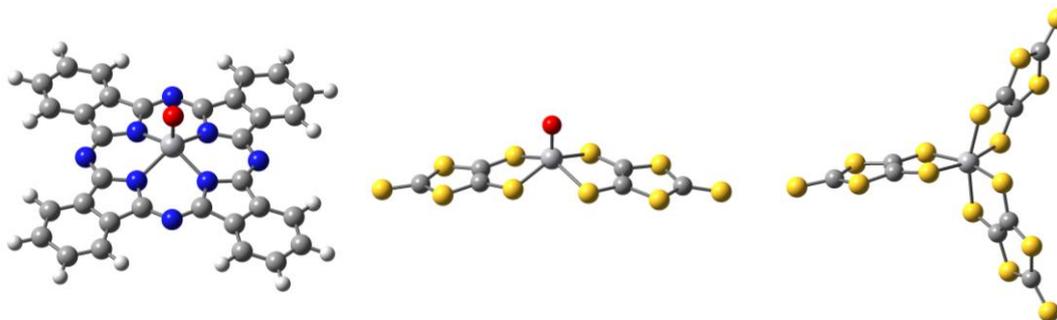


Figura 2.1.1. Compuestos de V^{IV} estudiados en este trabajo: (izquierda) VOPc; (centro) $[VO(dmit)_2]^{2-}$; (derecha) $[V(dmit)_3]^{2-}$.

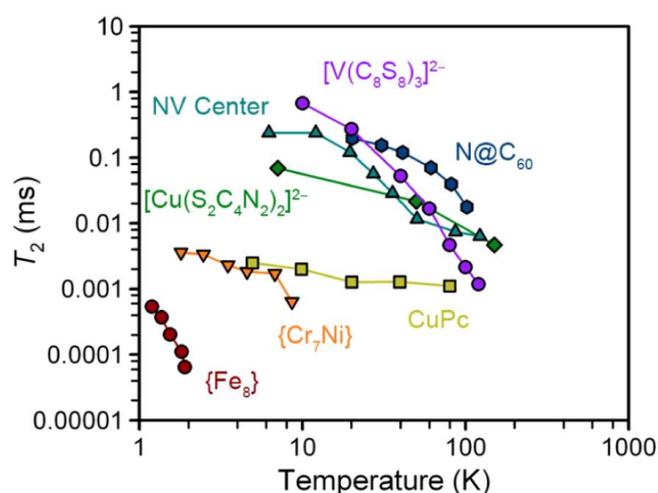


Figura 2.1.2. Comparación de los T_2 de qubits moleculares y de estado sólido destacados basados en el uso del espín electrónico. Tiempos de coherencia para compuestos moleculares en el orden del milisegundo igualan a los obtenidos en otros tipos de qubits.^[8]

Tabla 2.1.1. Tiempos de relajación T₁ y T₂ (en s) para múltiples candidatos a qubit de V^{IV}. Entre paréntesis se muestra la temperatura se realizó la medida. (*) Muestra diluida magnéticamente en un análogo diamagnético del complejo.

Sistema	T ₁ (T)	T ₂ (T)	Ref
(Bu ₄ N) ₂ [V(C ₈ S ₈) ₃]	1.352 · 10 ⁻³ (20)	1.52 · 10 ⁻⁶ (20) 1.21 · 10 ⁻⁶ (80)	[7]
(Ph ₄ P) ₂ [V(C ₈ S ₈) ₃]	20 · 10 ⁻³ (10) 4.89 · 10 ⁻⁶ (120)	0.68 · 10 ⁻³ (10) 1.18 · 10 ⁻⁶ (120)	[8]
(Ph ₄ P) ₂ [V(β-C ₃ S ₅) ₃]	1.2 · 10 ⁻³ (10) 2.24 · 10 ⁻⁶ (120)	6.13 · 10 ⁻⁶ (10) 0.86 · 10 ⁻⁶ (120)	[8]
(Ph ₄ P) ₂ [V(α-C ₃ S ₅) ₃]	2.4 · 10 ⁻³ (10) 1.90 · 10 ⁻⁶ (120)	6.01 · 10 ⁻⁶ (10) 0.77 · 10 ⁻⁶ (120)	[8]
(Ph ₄ P) ₂ [V(C ₃ S ₄ O) ₃]	1.1 · 10 ⁻³ (10) 3.16 · 10 ⁻⁶ (120)	6.33 · 10 ⁻⁶ (10) 0.96 · 10 ⁻⁶ (120)	[8]
(Ph ₄ P) ₂ [VO(α-C ₃ S ₅) ₂] *	23 · 10 ⁻³ (4.5) 3.37 · 10 ⁻⁶ (293)	2.9 · 10 ⁻⁶ (4.5) 0.68 · 10 ⁻⁶ (293)	[5]
((d ₂₀ -Ph) ₄ P) ₂ [VO(α-C ₃ S ₅) ₂] *	58 · 10 ⁻³ (4.5) 4.03 · 10 ⁻⁶ (293)	6.5 · 10 ⁻⁶ (4.5) 1.0 · 10 ⁻⁶ (293)	[5]
(Ph ₄ P) ₂ [V(α-C ₃ S ₅) ₃] *	9 · 10 ⁻³ (4.5) 0.71 · 10 ⁻⁶ (150)	2.0 · 10 ⁻⁶ (4.5) 0.19 · 10 ⁻⁶ (150)	[5]
[VO(C ₃₂ H ₁₆ N ₈)] *	14 · 10 ⁻³ (4.3) 1.1 · 10 ⁻⁶ (300)	3.41 · 10 ⁻⁶ (4.3) 0.83 · 10 ⁻⁶ (300)	[4]
[VO(C ₁₁ H ₁₉) ₂]	50 · 10 ⁻³ (4) 6 · 10 ⁻⁶ (110)	2.7 · 10 ⁻⁶ (4) 2.1 · 10 ⁻⁶ (80)	[9]
(Ph ₄ P) ₂ [VO(C ₈ S ₈) ₂]	21.0 · 10 ⁻³ (10) 13.0 · 10 ⁻⁶ (140)	3.50 · 10 ⁻⁶ (10) 1.14 · 10 ⁻⁶ (140)	[10]
(Ph ₄ P) ₂ [VO(β-C ₃ S ₅) ₂]	19.7 · 10 ⁻³ (10) 10.9 · 10 ⁻⁶ (140)	4.57 · 10 ⁻⁶ (10) 0.905 · 10 ⁻⁶ (140)	[10]
(Ph ₄ P) ₂ [VO(α-C ₃ S ₅) ₂]	18.1 · 10 ⁻³ (10) 8.32 · 10 ⁻⁶ (140)	4.76 · 10 ⁻⁶ (10) 0.526 · 10 ⁻⁶ (140)	[10]
(Ph ₄ P) ₂ [VO(C ₃ S ₄ O) ₂]	16.3 · 10 ⁻³ (10) 7.98 · 10 ⁻⁶ (140)	4.87 · 10 ⁻⁶ (10) 0.537 · 10 ⁻⁶ (140)	[10]
K ₂ [V(C ₅ H ₆ S ₄) ₃]	8.0 · 10 ⁻³ (10) 2.60 · 10 ⁻⁶ (140)	7.21 · 10 ⁻⁶ (10) 0.93 · 10 ⁻⁶ (140)	[6]
K ₂ [V(C ₇ H ₆ S ₆) ₃]	5.9 · 10 ⁻³ (10) 1.56 · 10 ⁻⁶ (140)	7.48 · 10 ⁻⁶ (10) 0.63 · 10 ⁻⁶ (140)	[6]
K ₂ [V(C ₉ H ₆ S ₈) ₃]	5.3 · 10 ⁻³ (10) 1.43 · 10 ⁻⁶ (140)	6.89 · 10 ⁻⁶ (10) 0.65 · 10 ⁻⁶ (140)	[6]
(Ph ₄ P) ₂ [VO(C ₆ H ₄ O ₂) ₂]	40 · 10 ⁻³ (4.5) 20 · 10 ⁻⁶ (100)	4.2 · 10 ⁻⁶ (10) 2.3 · 10 ⁻⁶ (100)	[11]
(Ph ₄ P) ₂ [VO(C ₁₀ H ₆ O ₂) ₂]	20 · 10 ⁻³ (10) 30 · 10 ⁻⁶ (100)	4.2 · 10 ⁻⁶ (10) 2.9 · 10 ⁻⁶ (100)	[11]
[V(C ₁₀ H ₁₅ O) ₄] *	35.4 · 10 ⁻³ (5) 0.136 · 10 ⁻⁶ (200)	4.49 · 10 ⁻⁶ (5) 0.12 · 10 ⁻⁶ (200)	[12]

Para analizar la influencia de las vibraciones moleculares en cada caso se siguió la metodología empleada por Escalera-Moreno et al.^[13] En esta, a partir del estudio de una propiedad que controle la energía de los estados a través de los cuales se produce la relajación del sistema en el qubit, analizando la variación a lo largo de cada modo normal, es posible estimar la contribución individual de cada uno de estos a la coherencia del sistema. Esta propiedad puede tratarse, por ejemplo, para el caso de un sistema magnético, de las distintas componentes del tensor g u otras propiedades de los imanes moleculares como los parámetros de desdoblamiento a campo nulo axial (D) y rómbico (E). Se usó como propiedad de estudio la variación de la componente z del tensor g . La fuerza del acoplamiento del modo normal k y el espín (C_k) viene dada por la Ecuación 2.1.1:

$$C_k = \frac{\hbar}{4\pi} \left(\frac{\partial^2 g_z}{\partial Q_k^2} \right) \frac{1}{m_k v_k} \quad [2.1.1]$$

Ecuación 2.1.1. Fuerza del acoplamiento espín-fonón del modo k con la propiedad estudiada, en este caso la componente z del tensor g . Se trata de una magnitud adimensional.

Siendo Q_k la coordenada de la distorsión y $m_k v_k$ el producto de la masa reducida y la frecuencia para el modo k . La constante C_k por cómo se calcula es una magnitud adimensional y puede tomar tanto valores positivos como negativos en función del signo de la segunda derivada de g_z . La importancia de la constante de acoplamiento C_k para un modo normal de vibración k viene marcada por el valor absoluto de la constante y no por su signo.

La constante de acoplamiento se ve afectada por tres variables: la segunda derivada de la propiedad escogida, en nuestro caso g_z y la masa reducida y número de onda del modo normal k , m_k y v_k . En el caso de la segunda derivada de g_z , cuanto mayor sea esta, mayor será el valor de la constante de acoplamiento C_k , mientras que, a mayores masas reducidas y números de onda, menores valores para C_k .

Al tener en cuenta la población de cada estado vibracional a medida que aumentamos la temperatura, $\langle n_k \rangle$ (Ecuación 2.1.2), se puede obtener su contribución real en función de esta, B_k (Ecuación 2.1.3). B_k al igual que C_k es una magnitud adimensional.

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{v_k/k_B T} - 1} \quad [2.1.2]$$

Ecuación 2.1.2. Número de partículas para según la estadística de Bose-Einstein para el modo normal k .

$$B_k = C_k \langle n_k \rangle \quad [2.1.3]$$

Ecuación 2.1.3. Evolución térmica de la contribución del modo normal de vibración k a la energía del qubit en función de la componente z del tensor g .

El efecto de un modo normal de vibración en el sistema real viene dado por B_k , por lo que a menor B_k , menor acoplamiento del modo normal k con el espín. De esta forma, interesa disminuir o la constante de fuerza del acoplamiento espín-fonón C_k o la población de modos con elevado C_k para que la relajación del espín sea lo más pequeña posible. Para disminuir C_k se debe o minimizar la segunda derivada de g_z , lo que requeriría mediante un diseño adecuado de los complejos la minimización de la presencia de modos normales de vibración que den lugar a valores elevados de la segunda derivada de g_z , o maximizar la energía de las vibraciones, afectando también a la población de dichos estados vibracionales, disminuyendo también B_k .

Comprender la variación de la anisotropía con la distorsión estructural inducida por los modos normales es fundamental para entender el acoplamiento espín-fonón que las distorsiones que estas provocan. Para ello, al igual que en el Capítulo 1, podemos analizar el desdoblamiento de los orbitales d utilizando la Ecuación 2.1.4:

$$g_{kl} = g_e + \frac{\zeta_{eff}}{2S} \sum_{i,p} \frac{\langle \varphi_i | l_k | \varphi_p \rangle \langle \varphi_p | l_k | \varphi_i \rangle}{\varepsilon_p - \varepsilon_i} - \frac{\zeta_{eff}}{2S} \sum_{p,a} \frac{\langle \varphi_p | l_k | \varphi_a \rangle \langle \varphi_a | l_k | \varphi_p \rangle}{\varepsilon_a - \varepsilon_p} \quad [2.1.4]$$

Ecuación 2.1.4. Cálculo de las distintas componentes kl del tensor g .

Donde ζ_{eff} es la constante acoplamiento espín-órbita, l_k es la componente k del operador momento angular dada por el pentágono mágico (Figura 2.1.2) y φ los orbitales moleculares (de energía ε) en los que los subíndices i , p y a indican la ocupación orbital: doblemente ocupado, individualmente ocupado y vacío, respectivamente.

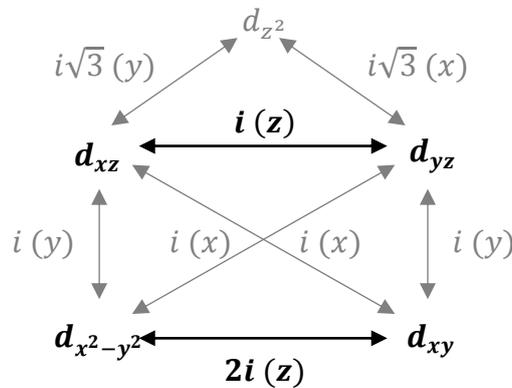


Figura 2.1.2. Pentágono mágico del EPR en el que se muestran los valores del operador momento angular l_k entre los distintos orbitales d . Destacadas en negrita las transiciones y valores del operador momento angular que afectan a la componente g_z del tensor g .

De esta forma, se analizará variación de g_z para las tres moléculas presentadas con el objetivo de relacionar su cambio con la variación del acoplamiento espín-fonón para cada modo normal k , C_k , y ponderado por la población del modo vibracional, B_k . Esto permitirá analizar la variación en el acoplamiento pueda explicar el cambio en los tiempos de relajación del espín en la red (T_1) y en consecuencia de los tiempos de coherencia (T_m) observados en la bibliografía.

2.2. DETALLES COMPUTACIONALES

Se optimizaron y obtuvieron los modos normales de vibración a nivel DFT para las estructuras de los tres compuestos a estudiar: VOPc, [VO(dmit)₂]²⁻ y [V(dmit)₃]²⁻. Los distintos métodos utilizados (funcionales y bases utilizadas) en cada caso se seleccionaron con el objetivo de reproducir las estructuras experimentales con un error no superior al 5% en distancias y ángulos de enlace. Se confirmaron los entornos de coordinación del V^{IV} para los distintos compuestos usando medidas de forma con SHAPE.^[38]

Para el caso de la VOPc, se seleccionó una ftalocianina de la estructura cristalina y las que la rodeaban. En estas últimas para abaratar el coste computacional de los cálculos se sustituyeron los V^{IV} por Ti^{IV}. En primer lugar, se optimizó la posición de los H, ausentes en la estructura obtenida por rayos-X, de la ftalocianina central y las que la rodeaban con el funcional CAM-B3LYP^[14] dejando el resto de los átomos de la estructura congelada. En segundo lugar, se realizó una optimización y cálculo de frecuencias del vanadilo y los 4 N dadores del complejo central dejando el resto de la estructura congelada. En este caso se utilizó el funcional BP86.^[15,16] En ambos pasos las bases utilizadas fueron la 6-311++G(2df,p)^[17-20] para el V, O y los 4 N coordinados al metal del complejo central, 6-31G**^[17] para el resto de N, C y H del complejo central, 6-31G**^[18] para el Ti, 6-31G^[21] para los O, N y C de los complejos que rodeaban al complejo central y 3-21G^[22] para los H de estos (Figura 2.2.1).

En el caso del [VO(dmit)₂]²⁻ Se tomaron el complejo y los contraiones PPh₄⁺ más cercanos. En primer lugar, se optimizó la posición de todos los H de los contraiones PPh₄⁺ dirigidos al complejo [VO(dmit)₂]²⁻ utilizando el funcional CAM-B3LYP^[14]. En un segundo paso, se realizó una optimización del complejo de VO²⁺ y se obtuvieron sus frecuencias utilizando el funcional B3LYP.^[23] En las dos optimizaciones sucesivas las bases utilizadas en este caso fueron la cc-pVQZ^[24-26] para el V, O y los S coordinados al metal, 6-31G**^[17,27] para el resto de S del complejo central, los C de este y los P de los contraiones, 6-31G^[21] para los C de los contraiones y 3-21G^[22] para los H (Figura A.1).

Por último, el complejo [V(dmit)₃]²⁻ se trató siguiendo el mismo procedimiento que el [VO(dmit)₂]²⁻. En la primera optimización se utilizó el funcional CAM-B3LYP^[14] y en el segundo el BP86^[15,16]. Las bases utilizadas fueron la 6-311++G(2df,p)^[17-20] para el V y los S coordinantes, 6-31G**^[17,27] para el resto de S del complejo central, los C de este y los P de los contraiones, 6-31G^[21] para los C de los contraiones y 3-21G^[22] para los H (Figura A.2).

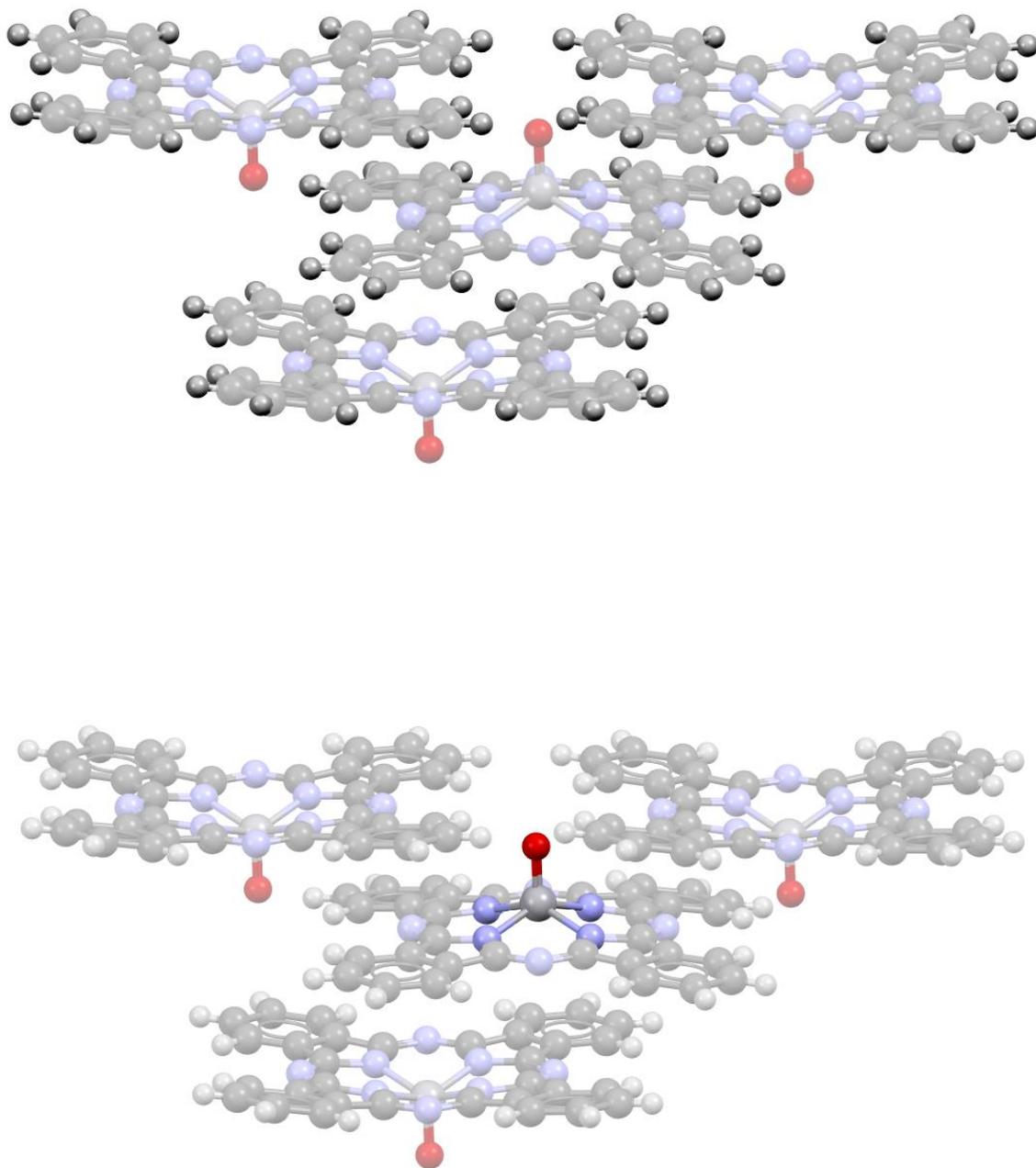


Figura 2.2.1. Optimización de la estructura del complejo VOPc. Se muestran destacados los átomos optimizados en cada etapa de la optimización y los átomos congelados sombreados. El entorno se muestra simplificado para mayor claridad. En primer lugar, se optimizaron los H manteniendo el resto de la estructura congelada (arriba) y posteriormente se optimizó el V y su primera esfera de coordinación manteniendo el resto de la estructura congelada (abajo).

Tras la optimización de los distintos sistemas y una vez calculados los modos normales de vibración de estos, se obtuvieron las constantes de acoplamiento espín-fonón (C_k) y la evolución térmica del acoplamiento (B_k) para cada modo.

El procedimiento seguido a partir de este punto para cada modo normal fue el siguiente:

1. Generación de las estructuras deformadas por el movimiento en la molécula debido al modo normal de vibración estudiado a nivel DFT.
2. Cálculo de estructura electrónica a nivel NEVPT2/AILFT para la obtención de los distintos parámetros estudiados en la estructura de equilibrio y todas las estructuras deformadas: tensor g , energía de los orbitales d (Figura 2.2.2).
3. Ajuste polinómico de la variación de g_z (Figuras A.3, A.4, A.5) y obtención de su segunda derivada en la situación de equilibrio (cuando la distorsión, Q_z , es 0)
4. Aplicación de la Ecuación 2.1.1: Obtención de C_k . La masa reducida y frecuencia del modo se obtienen en el cálculo de frecuencias y la segunda derivada de g_z en el punto 3.
5. Aplicación de las Ecuaciones 2.1.2 y 2.1.3: Obtención de B_k tras el cálculo de $\langle n_k \rangle$.

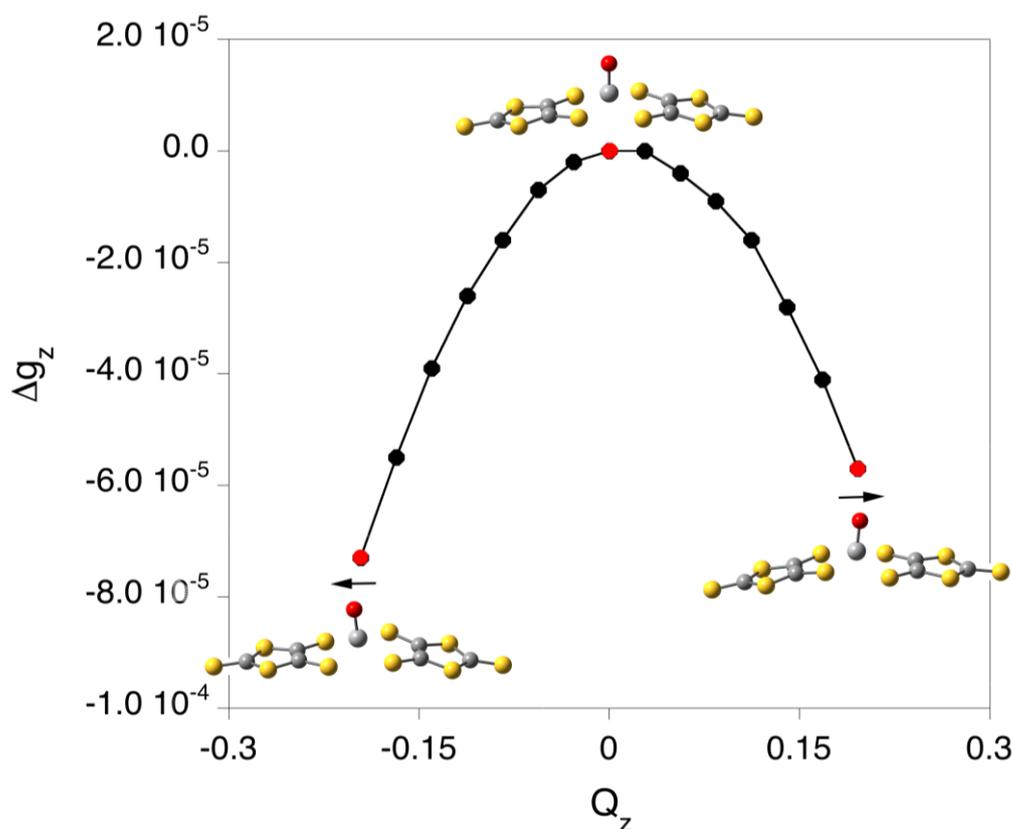


Figura 2.2.2. Variación de g_z frente a la coordenada de distorsión para el modo normal 2 de $[VO(dmit)_2]^{2-}$. Cada punto representa el resultado obtenido para una estructura distorsionada. Resaltados en rojo los resultados de las estructuras deformadas presentes en las figuras. Las flechas en las figuras resaltan el movimiento del átomo de O.

La obtención de las estructuras deformadas por los modos normales (punto 1) para cada caso, complejo y modo normal de vibración concreto, se realizó aplicando un desplazamiento distinto.

Para ello en primer lugar definimos el desplazamiento mínimo. Este es aquel que para cada una de las tres componentes cartesianas de cada átomo que vibra provoca un cambio igual a su error cristalográfico. De esta forma podemos afirmar que la distorsión es significativa en comparación a la estructura relajada. En caso de que una componente del vector desplazamiento de un átomo dado sea demasiado pequeña como para producir ese cambio significativo, entonces no se tiene en cuenta el error cristalográfico de esa componente cartesiana en el cálculo del desplazamiento mínimo.

El número de geometrías distorsionadas para cada modo en la dirección positiva o negativa es el mínimo número natural que, multiplicado por el desplazamiento mínimo para el modo dado, resulta en el número real más pequeño que quede por encima del límite clásico correspondiente a $n=0$ (nivel fundamental del modo vibracional dado). De esta forma el número de geometrías distorsionadas para un modo dado es dos veces dicho número natural. Esto implica que las distorsiones generadas son las suficientes para generar un cambio significativo en la energía del sistema y por lo tanto en las propiedades que estudiamos.

Los cálculos de estructura electrónica (punto 2) fueron realizados a nivel CASSCF^[28,29] con el código ORCA 4.0.1.2.^[30] Se utilizaron las bases def2-TZVP^[31] correspondientes para cada átomo. La correlación dinámica se añadió mediante NEVPT2.^[32-34] La inclusión del efecto espín-órbita se realizó mediante la teoría de perturbación cuasidegenerada (QDPT).^[35] En todos los casos se utilizó un espacio activo que comprende los cinco orbitales d y un electrón: (1,5). Este espacio con únicamente los cinco orbitales d es necesario para poder hacer uso del AILFT^[36,37] (Ab initio Ligand Field Theory en inglés) incluido en ORCA.

2.3. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y ANISOTROPÍA MAGNÉTICA

El objetivo de los cálculos de estructura electrónica fue el de predecir la variación del tensor g a lo largo de las deformaciones causadas por cada modo normal de vibración en las tres estructuras de V^{IV} estudiadas, concretamente, de su componente z . Como se puede observar en la Tabla 2.3.1, nuestra metodología reproduce los valores de anisotropía del tensor en los tres casos.

Tabla 2.3.1. Comparación de los valores del tensor g presentes en la bibliografía con los obtenidos en los cálculos NEVPT2/QDPT para las tres estructuras de V^{IV}.

g_{kl}	VOPc		[VO(dmit) ₂] ²⁻		[V(dmit) ₃] ²⁻	
	Exp	NEVPT2	Exp	NEVPT2	Exp	NEVPT2
g_x	1.987	1.986	1.986	1.986	1.961	1.943
g_y	1.987	1.986	1.988	1.987	1.971	1.949
g_z	1.966	1.949	1.970	1.946	1.985	1.998

La anisotropía de los tres compuestos se puede razonar en función del desdoblamiento de los orbitales d , como vimos en el capítulo 1, a partir de la Ecuación 2.1.4. En las Figuras 2.3.1 y 2.3.2 podemos ver los desdoblamientos de orbitales para los casos del [VO(dmit)₂]²⁻ y [V(dmit)₃]²⁻ respectivamente. El caso del VOPc es análogo al del [VO(dmit)₂]²⁻.

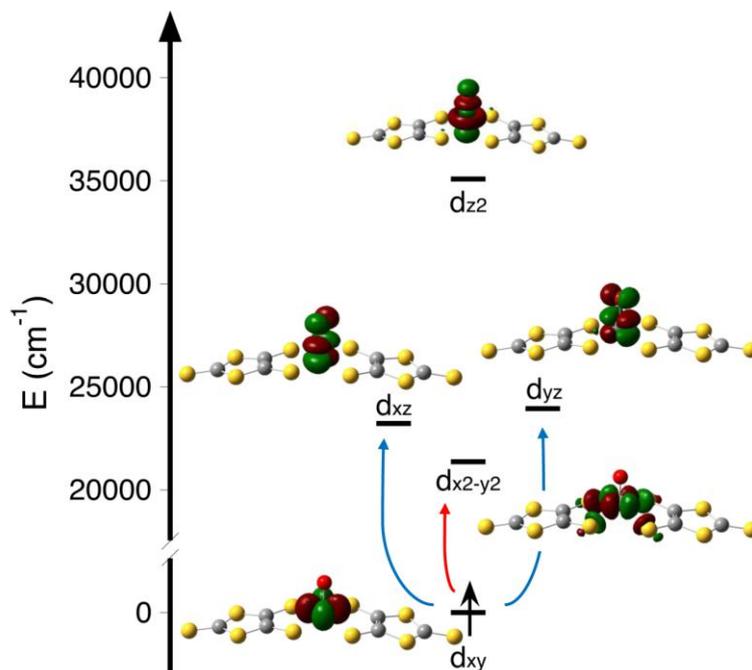


Figura 2.3.1. Desdoblamiento de los orbitales d para el compuesto [VO(dmit)₂]²⁻ y transiciones con operador momento angular no nulo que afectan a las distintas componentes del tensor g : (azul) g_x/g_y ; (rojo) g_z . Al tratarse de un sistema d^1 todas las contribuciones disminuyen la componente respecto a g_e . Eje z en la dirección del enlace V=O.

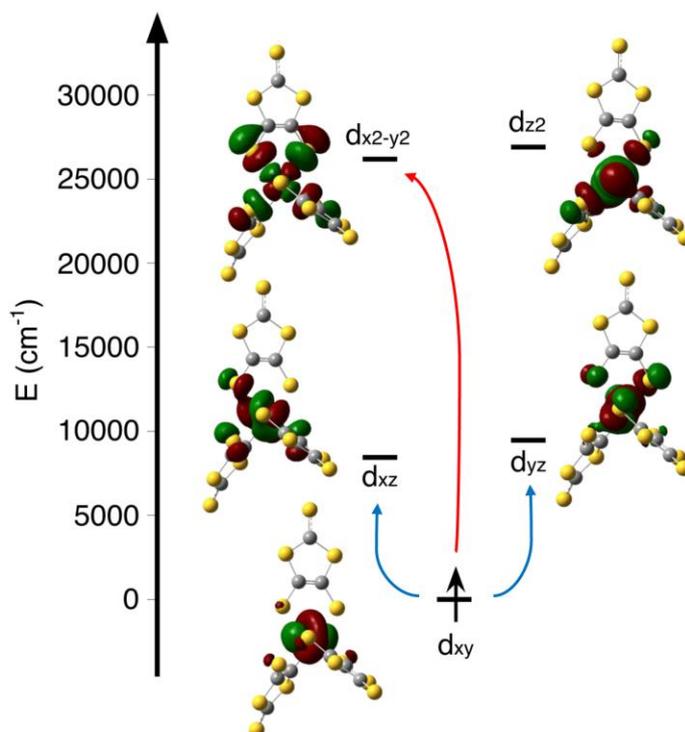


Figura 2.3.2. Desdoblamiento de los orbitales d para el compuesto $[V(dmit)_3]^{2-}$ y transiciones con operador momento angular no nulo que afectan a las distintas componentes del tensor g : (azul) g_x/g_y ; (rojo) g_z . Al tratarse de un sistema d^1 todas las contribuciones disminuyen la componente respecto a g_e . Eje z en la dirección perpendicular a la página.

Al tratarse de sistemas d^1 las transiciones disponibles siempre serán de un orbital semilleno a uno vacío, por lo que los valores de las distintas componentes del tensor g siempre serán iguales o menores a la del electrón libre.

Para ambos VO^{2+} , ejemplificado en este caso con el $[VO(dmit)_2]^{2-}$, tenemos que el orbital ocupado por un solo electrón (Singly Occupied Molecular Orbital en inglés, SOMO) es claramente el orbital d_{xy} . A partir de este tenemos tres transiciones de energía similar con un operador momento angular no nulo (Figura 2.3.1) a los orbitales d_{xz} , d_{yz} y $d_{x^2-y^2}$ que afectan respectivamente a las componentes g_x , g_y y g_z . Al ser el operador momento angular igual para las componentes x e y ($\hat{L}_x = i$; $\hat{L}_y = i$) y el doble para la componente z ($\hat{L}_z = 2i$) se espera una mayor disminución de esta última componente, dando lugar a la anisotropía de plano fácil observada en ambos casos (Tabla 2.3.1).

Para el caso del $[V(dmit)_3]^{2-}$ tenemos, a priori, también un orbital d_{xy} como fundamental, aunque como se puede apreciar en la Figura 2.3.2 este se encuentra muy mezclado con los otros dos orbitales t_{2g} propios de la geometría O_h (d_{xz} y d_{yz}). Nuevamente tenemos tres transiciones, esta vez con energías diferentes, con un operador momento angular no nulo (Figura 2.3.2). En este caso la energía de las transiciones que afectan a las componentes x e y del tensor g es mucho menor (tres veces menor) que la energía de la transición que afecta a la componente z . De esta

forma, a pesar de tener un operador momento angular mayor, se justifica que g_z sea mayor a g_x y g_y , y estas dos últimas similares entre ellas, dando lugar a la anisotropía aproximadamente axial.

La anisotropía de estos complejos también se discute en el Capítulo 1 al ser de los pocos ejemplos con V^{IV} con medidas experimentales del tensor g . Mediante medidas de forma se confirmaron las geometrías de los entornos de coordinación, correspondiendo ambos compuestos de VO^{2+} a una pirámide de base de cuadrada, $VOPc$, $S(SPY) = 0.422$, $[VO(dmit)_2]^{2-}$, $S(SPY) = 1.340$, y el compuesto $[V(dmit)_3]^{2-}$ a un octaedro deformado, $S(OC) = 2.042$. La presencia del enlace corto entre el V y el O altera el desdoblamiento de los orbitales d previsto para una geometría de pirámide de base cuadrada, mientras que en el compuesto homoléptico $[V(dmit)_3]^{2-}$ la anisotropía encontrada se adecúa al modelo presentado.

Tras validar la metodología utilizada para la obtención del tensor g , reproduciendo con esta la anisotropía observada experimentalmente, se realizaron los cálculos en las estructuras deformadas. Los cálculos realizados permitieron la predicción de la variación del tensor g , y más concretamente de la componente z, a lo largo de los distintos modos normales de vibración (Figuras A.3, A.4, A.5). El análisis de las variaciones de la componente z, que es la que utilizaremos para medir la extensión del acoplamiento espín-fonón en las distintas estructuras, nos permite sacar unas primeras conclusiones de su relación con la geometría y estructura electrónica de los compuestos a estudiar.

Al tratarse el SOMO de un orbital d_{xy} la variación de la componente z del tensor g viene definida por la transición $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ (Figura 2.1.1). La variación de la energía de dicha transición tiene un efecto directo en el valor de g_z para los dos compuestos con VO^{2+} (Figura 2.3.3 izquierda) pero no para el $[V(dmit)_3]^{2-}$ (Figura 2.3.3 derecha).

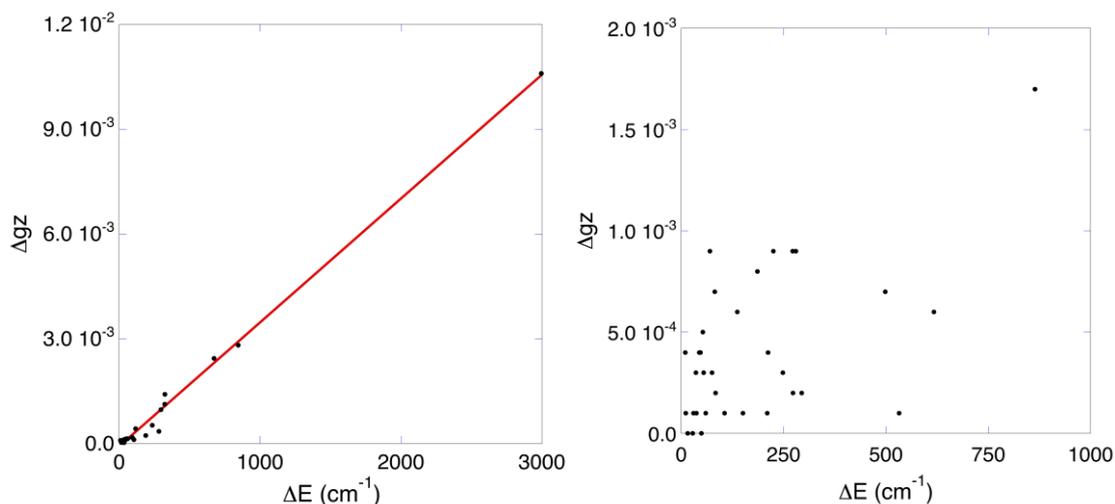


Figura 2.3.3. Correlación entre la variación de la componente z del tensor g a lo largo de los distintos modos normales y la variación de la energía de la transición $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$: $[VO(dmit)_2]^{2-}$ (izquierda); $[V(dmit)_3]^{2-}$ (derecha).

Esto se debe al diferente grado de mezcla de los orbitales causado por la diferente simetría de los entornos de coordinación. La degeneración triple propia del O_h hace que la descripción con un único determinante, es decir, en base a una única distribución de los electrones, que se ha utilizado en los casos anteriores no sea efectiva^[39]. Esto provoca que en vez de tener una única transición que dictamina claramente la variación de la componente z del tensor g como en el caso de los VO²⁺ esta depende de múltiples transiciones. Teniendo en cuenta que las transiciones relevantes para la variación de la componente z del tensor g son, en ambas direcciones, $d_{x^2-y^2} \leftrightarrow d_{xy}$ y $d_{xz} \leftrightarrow d_{yz}$ todas las transiciones que involucren funciones de onda con contribuciones de estos cuatro orbitales contribuirán a la variación de g_z .

Por último, parece conveniente evitar geometrías en las que el estado fundamental tenga como SOMO el orbital d_{z^2} . Esto es debido a que las transiciones desde este orbital no tienen efecto en la componente z del tensor g (Figura 2.1.2) por lo que la variación de esta dependería de mezclas con otros orbitales difíciles de predecir y controlar.

2.4. ACOPLAMIENTO ESPÍN-FONÓN Y EVOLUCIÓN TÉRMICA

Con las evoluciones de g_z a lo largo de los modos normales de vibración de los distintos compuestos estudiados (Figuras A.3, A.4, A.5), aplicando las Ecuaciones 2.1.1 y 2.1.3 se obtuvieron las constantes de acoplamiento espín-fonón, C_k , y las evoluciones térmicas correspondientes del acoplamiento, B_k . Las primeras nos permiten analizar qué tipo de movimientos son los más perjudiciales para el tiempo de coherencia del qubit y las segundas nos permiten ver cuál será el efecto final real de los distintos modos normales en función de la temperatura. Los resultados obtenidos para el VOPc, $[VO(dmit)_2]^{2-}$ y el $[V(dmit)_3]^{2-}$ se muestran en las Figuras 2.4.1, 2.4.3 y 2.4.6 respectivamente. En todos ellos se destaca el número de los modos de vibración de mayor importancia.

Para facilitar la visualización de los distintos modos normales de vibración discutidos se pueden consultar las animaciones correspondientes en el siguiente enlace (código QR también disponible en Anexos):

<https://vibracionestesis.wordpress.com/animaciones/>

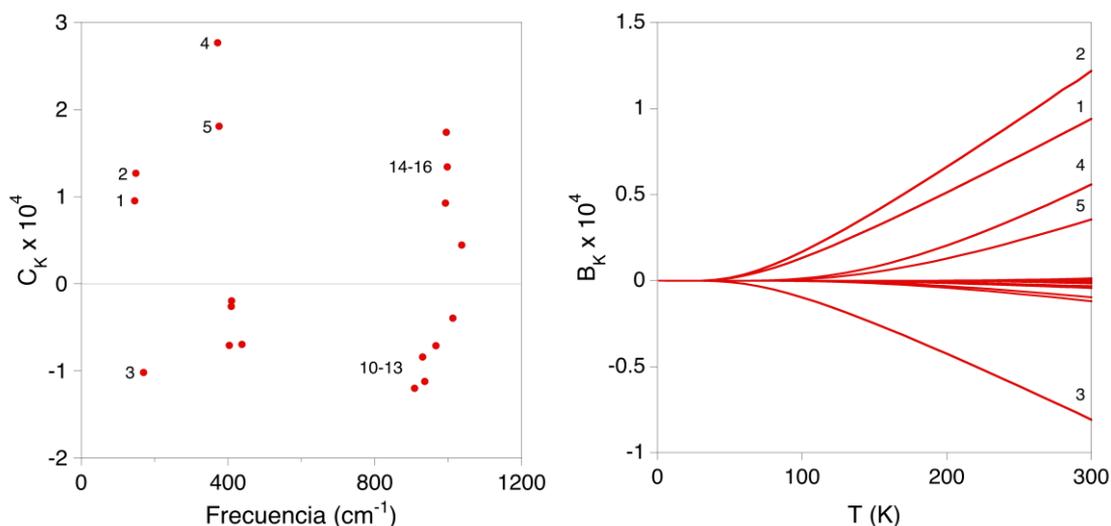


Figura 2.4.1. Resultados obtenidos para VOPc: (izquierda) constantes de acoplamiento; (derecha) dependencia con la temperatura del acoplamiento con cada modo. Se indican los números de los modos destacados en ambas figuras.

En el caso de VOPc, todos los modos calculados afectan únicamente al entorno de coordinación, ya que las frecuencias calculadas incluyen sólo los átomos de la primera esfera de coordinación: el propio V^{IV} , el O y los 4 N coordinantes. El primer efecto directo de esto son las elevadas constantes C_k en comparación con los valores obtenidos para la mayoría de los modos en los otros dos compuestos estudiados. Si bien es cierto que algunos casos tienen una constante menor todas se mueven en un único orden de magnitud. A pesar de esto, al analizar la evolución térmica del acoplamiento podemos observar que tan sólo son relevantes los modos de menor energía, siendo los modos 4 y 5 los más energéticos, 372 y 376 cm^{-1} respectivamente, con un B_k destacada a

temperatura ambiente y que a pesar de ser precisamente los de mayor C_k , son finalmente menos importantes que los modos 1, 2 y 3.

Los modos 1, 2, 4 y 5 se tratan oscilaciones en las que el grupo $V=O$ se mueve en las direcciones de los átomos de N coordinados. En los modos 1 y 2 es el O el que se mueve más quedando el V más o menos fijo (Figura 2.4.2.a), mientras que en los modos 4 y 5, el V es el que se desplaza más quedando más o menos fijo el O (Figura 2.4.2.c). Los modos 4 y 5 duplican en C_k a los modos 1 y 2. El valor de C_k suele verse afectado en mayor medida por la variación de la segunda derivada de g_z . Estando el valor de g_z controlado por la transición entre los orbitales $d_{x^2-y^2} \leftrightarrow d_{xy}$ el movimiento del átomo de V tiene un mayor efecto en esta que el del movimiento del O. Por otro lado, el modo 3 es un movimiento de arriba a abajo del conjunto $V=O$ y los cuatro N coordinantes, provocando la entrada y salida del $V=O$ en el plano del ligando ftalocianina (Figura 2.4.2.b). Cabe destacar que la elongación-compresión del enlace $V=O$ no parece que sea relevante, ya que posee una constante de acoplamiento C_k menor que otro tipo de movimientos observados en las vibraciones estudiadas. Su relevancia se espera aún menor al tener en cuenta su elevada energía ($>1000 \text{ cm}^{-1}$).

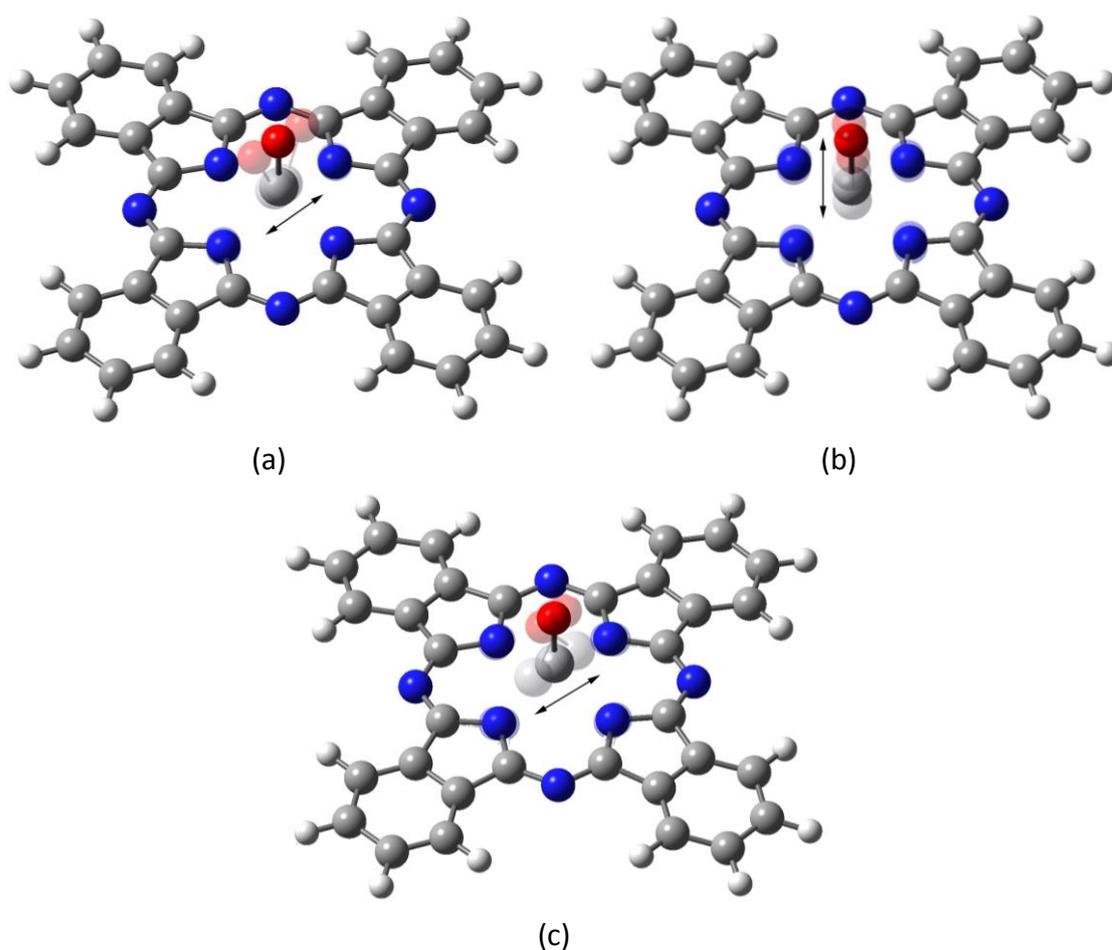


Figura 2.4.2. Modos normales de vibración destacados para VOPc. El sombreado y las flechas indican el movimiento principal: (a) modo 1, análogo al modo 2; (b) modo 3; (c) modo 4, análogo al modo 5.

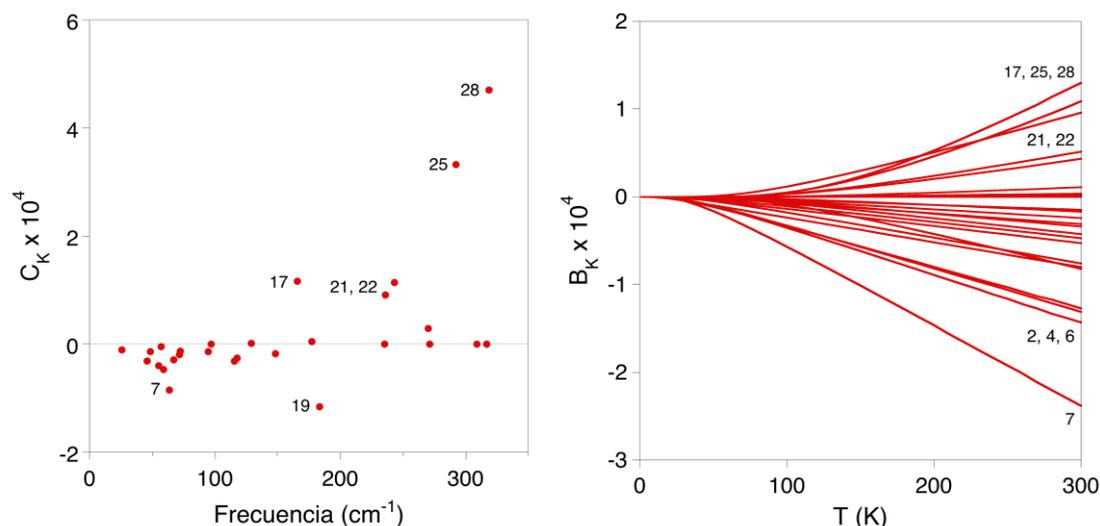


Figura 2.4.3. Resultados obtenidos para $[\text{VO}(\text{dmit})_2]^{2-}$: (izquierda) constantes de acoplamiento; (derecha) dependencia con la temperatura del acoplamiento con cada modo. Se indican los números de los modos destacados en ambas figuras.

En el caso de $[\text{VO}(\text{dmit})_2]^{2-}$ a diferencia del VOPc , tenemos las vibraciones de todo el complejo y no solo las del entorno de coordinación. Aunque el entorno de coordinación es el mismo que en el caso del VOPc , la mayor libertad de movimiento de los ligandos al no tratarse de un único ligando rígido macrocíclico aumenta el número de modos relevantes, esto muestra que la rigidez del sistema es un parámetro a tener en cuenta para minimizar las vibraciones relevantes. En este caso los modos con mayores constantes C_k son, de mayor a menor, los modos 28, 25, 17, 19, 22 y 21. Entre los modos de menor energía destaca el modo 7.

Los modos 28 y 25 son movimientos similares a los que experimentaba el $\text{V}=\text{O}$ en el en sus modos 4 y 5 en el caso del VOPc , aunque esta vez no en las direcciones de los átomos coordinantes del ligando si no que en las bisectrices de los ángulos $\text{S}-\text{V}-\text{S}$ (Figura 2.4.4.d). A diferencia de los modos 4 y 5 del VOPc los S dadores de los ligandos en los modos 28 y 25 también se mueven acercándose (modo 28) o alejándose (modo 25) al V cuando este se mueve. Los modos 17, 21 y 22 son también similares a los modos 1 y 2 del complejo VOPc anterior. En estos tenemos un vaivén del $\text{V}=\text{O}$ con el V más o menos anclado y el O oscilando (Figura 2.4.4.b). El modo 19 del $[\text{VO}(\text{dmit})_2]^{2-}$ es similar al modo 3 encontrado para el complejo VOPc en el que el conjunto $\text{V}=\text{O}$ sube y baja entrando y saliendo del plano formado por los átomos dadores de ligando (Figura 2.4.4.c). Por último, el modo 7 es similar al modo 19, pero en este caso tenemos un movimiento de torsión en los dos ligandos, en el que los dos S dadores se alinean con el plano y salen de él, además del movimiento de arriba abajo del vanadilo (Figura 2.4.4.a). Como observamos también en el caso del VOPc , los valores más elevados de C_k se encuentran en los casos en los que el propio centro metálico se desplaza.

Cuando observamos la influencia de la temperatura sobre los modos de baja energía esta hace que se vuelvan más relevantes que los mencionados anteriormente. Los

modos 28, 25, 17, 21 y 22 siguen siendo relevantes, pero cobran la misma o mayor importancia los modos 2, 4, 6 y el ya mencionado modo 7. Los primeros, a pesar de tener C_k de hasta un orden de magnitud si comparamos, por ejemplo, el modo 2 ($C_2 = -0.3122$) y el modo 25 ($C_{25} = 3.325$), son también modos de mayor energía por lo que su ocupación con la temperatura es menor. Por otro lado, los modos 2, 4, 6 y 7 no superan los 70 cm^{-1} , compensando así su menor C_k . Los modos 2, 4 y 6 son modos similares a los modos 17, 21 y 22, en los que tenemos un vaivén del V=O con mayor movimiento del O.

En todos los casos mencionados podemos observar que el entorno del centro metálico se ve afectado en gran medida por la distorsión generada por el modo normal. De esta manera, la aproximación aplicada en el caso del VOPc en la que estudiamos únicamente el entorno de coordinación del metal parece no conllevar un error excesivo. A pesar de esto no parece aconsejable su aplicación ya que si bien la mayoría de los modos con una constante de acoplamiento mayor (C_k) son movimientos prácticamente aislados de los átomos del entorno de coordinación, existen modos normales, como en este caso el modo 7 (Figura 2.4.4.a) en los que el movimiento del ligando acaba afectando de una manera más indirecta que en otros casos al entorno de coordinación. Estos modos pueden tener una constante C_k en el mismo orden de magnitud que otros movimientos con un efecto más evidente en el entorno de coordinación (por ejemplo, el modo 19) y en general son de energía menor, por lo que cobran una mayor importancia con la temperatura (mayor B_k). Estos movimientos generan en todos los casos cambios en las energías de los orbitales magnéticos, los cuales llevan a la variación del tensor g. A pesar de esto no ha sido posible establecer una correlación clara entre la magnitud de la variación de energía de los orbitales provocada por el modo normal y el acoplamiento (C_k y B_k) encontrado.

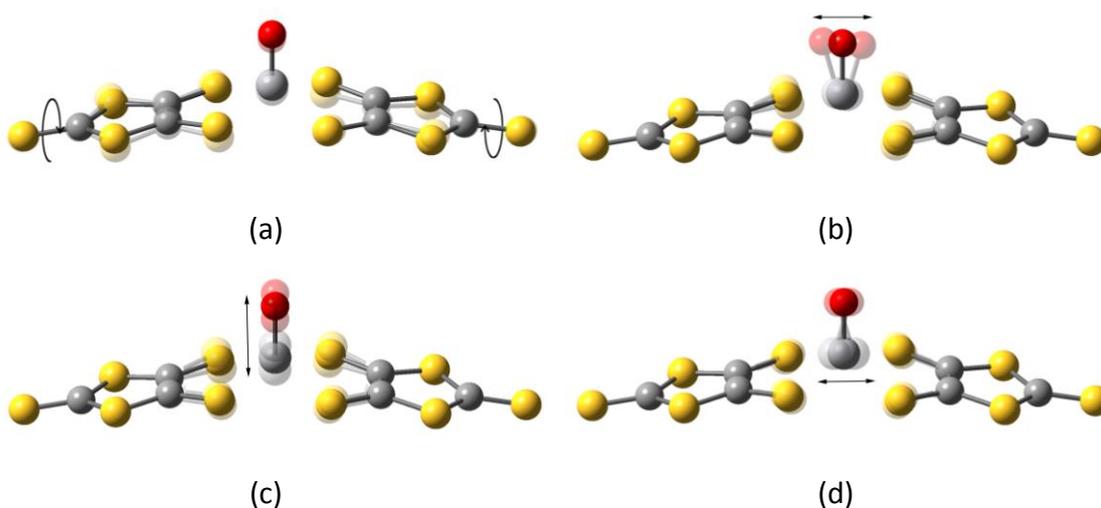


Figura 2.4.4. Modos normales de vibración destacados para $[VO(dmit)_2]^{2-}$. El sombreado y las flechas indican el movimiento principal: (a) modo 7; (b) modo 17, los modos 2, 4, 6, 21 y 22 son vaivenes del oxígeno similares al de este modo; (c) modo 19; (d) modo 28, análogo al modo 25.

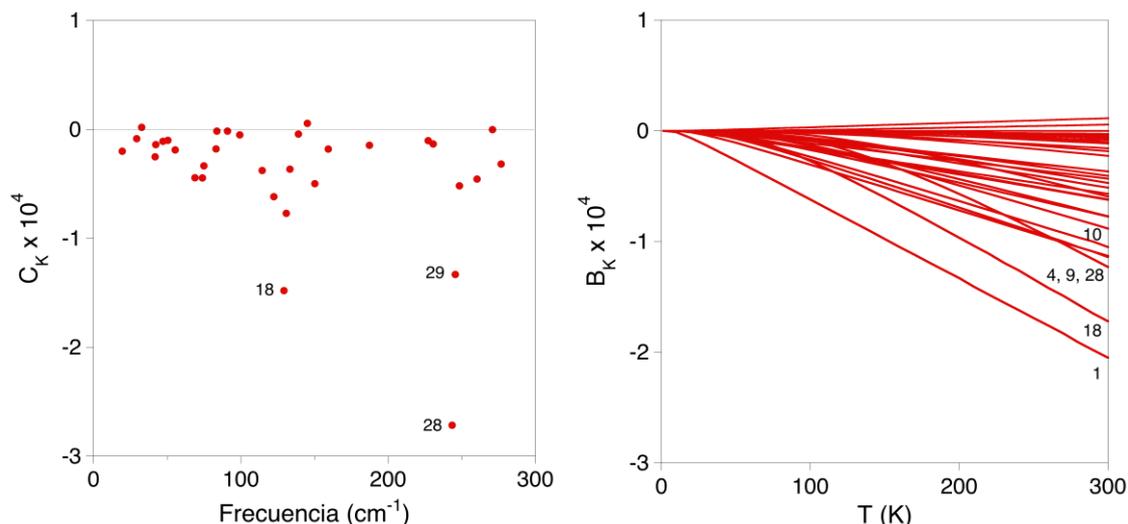


Figura 2.4.5. Resultados obtenidos para $[V(\text{dmit})_3]^{2-}$: (arriba) constantes de acoplamiento; (abajo) dependencia con la temperatura del acoplamiento con cada modo. Se indican los números de los modos destacados en ambas figuras.

Por último, tenemos el caso del $[V(\text{dmit})_3]^{2-}$. En este caso los modos con mayor C_k son los modos 18, 28 y 29 (Figura 2.4.6.d, e y f). Al cambiar el entorno de coordinación la comparación con los otros dos complejos no es directa. Lo que podemos observar estos tres modos normales de vibración es que el entorno de coordinación de V^{IV} se ve deformando, especialmente en el caso del modo 28, lo que puede explicar las constantes C_k elevadas.

Con la temperatura la importancia de los modos mencionados disminuye, aunque siguen siendo relevantes. Ganan peso con la temperatura los modos 4, 9, 10 y especialmente el modo 1, siendo el que mayor contribución tiene a temperatura ambiente (Figura 2.4.6.a, b y c). Este modo y el modo 4 se tratan de movimientos de uno de los ligandos que arrastran al resto del complejo. La importancia de estos parece motivada más por la baja energía de los modos que por algún efecto concreto en los orbitales del metal en base al movimiento. En los modos 9 y 10 tenemos una rotación sobre su eje de los ligandos, deformando significativamente la esfera de coordinación del V.

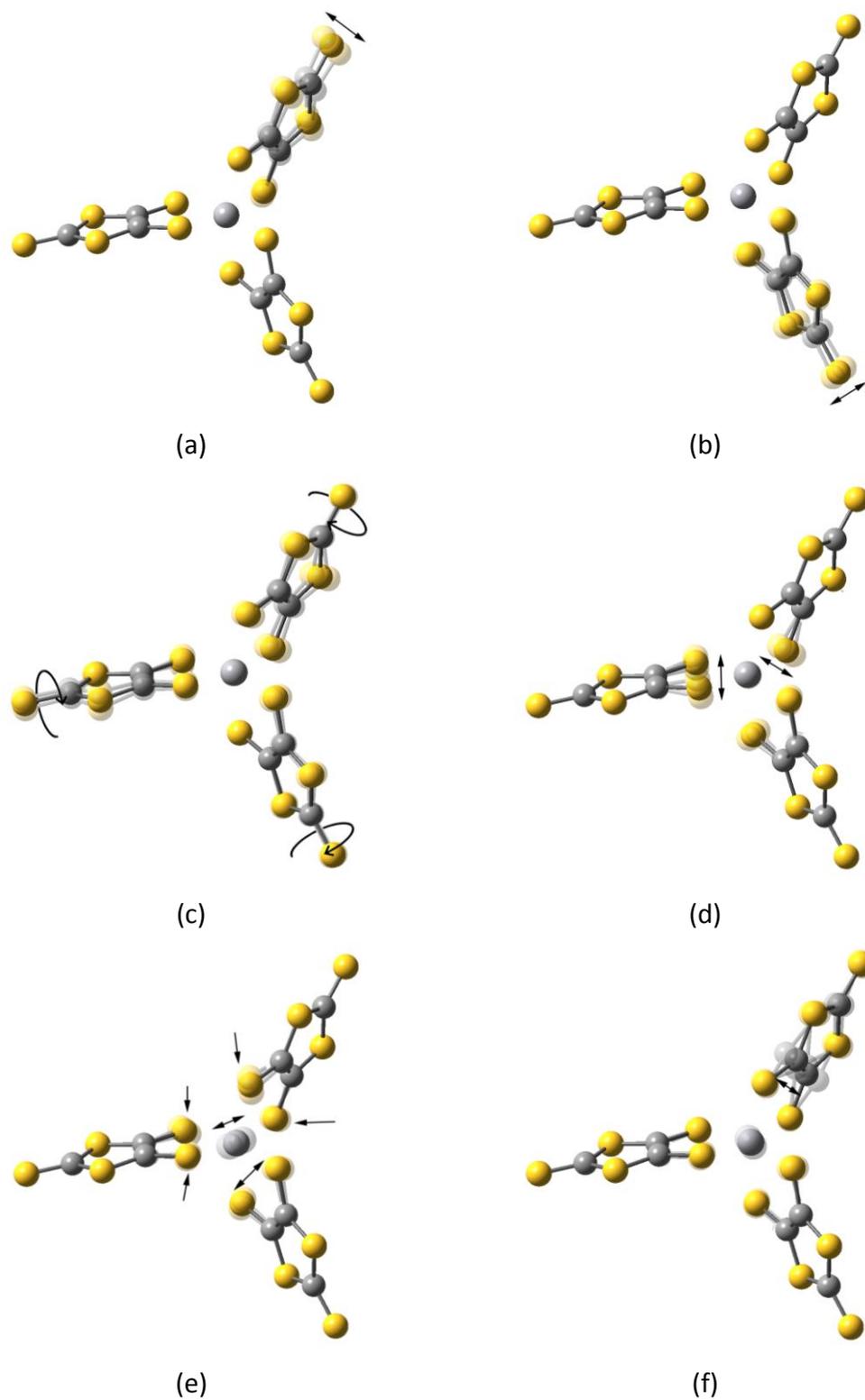


Figura 2.4.6. Modos normales de vibración destacados para $[V(dmit)_3]^{2-}$. El sombreado y las flechas indican el movimiento principal: (a) modo 1; (b) modo 4; (c) modo 9, análogo al modo 10; (d) modo 18; (e) modo 28; (f) modo 29.

De la comparación entre los resultados obtenidos para los distintos sistemas cabe destacar que los modos que resultan ser finalmente más relevantes son en general los de baja energía, que en su movimiento afectan a la esfera de coordinación del metal y que la presencia del vanadilo en general conlleva un tiempo más largo de relajación.

En ninguno de los tres sistemas estudiados el modo normal con la mayor constante de acoplamiento C_k resulta ser también el modo con mayor B_k a temperatura ambiente. Esto se debe a que el número de partículas $\langle n_k \rangle$ acaba siendo un factor más importante que la propia constante de acoplamiento. De esta forma, en general, se puede afirmar que la relevancia del acoplamiento de un modo normal de vibración de un sistema dependerá de que este tenga una energía baja ya que si esta es muy elevada no llegará a poblarse y no se apreciará su efecto. Esto se puede ver ejemplificado para los modos 10 y siguientes del sistema VOPc, con constantes del mismo orden que el de algunos de los modos relevantes, pero de energía mayor a 900 cm^{-1} .

Por otro lado, la presencia del vanadilo disminuye el número de vibraciones que pueden aumentar la velocidad de la relajación del sistema de varias formas. En primer lugar, el número de coordinación es menor, lo que disminuye el número de vibraciones totales. En segundo lugar, se observa un desplazamiento ligero general a mayor energía de todas las vibraciones. De esta forma, el número de modos normales con energía menor a 250 cm^{-1} para $[\text{VO}(\text{dmit})_2]^{2-}$ es de 22 mientras que para el $[\text{V}(\text{dmit})_3]^{2-}$ tenemos 29 (Figura 2.4.7). Esto concuerda con el argumento dado con anterioridad de que la mayor rigidez que aporta el motivo V=O al sistema favorece las propiedades que buscamos en un qubit^[5,11]. Extendiendo esta comparación al VOPc, la mayor rigidez del ligando ftalocianina frente a los dos ligandos quelato $(\text{dmit})^{2-}$, parece ser la culpable de que modos normales de vibración relevantes en el acoplamiento que representan el mismo movimiento, modos 25 y 28 del $[\text{VO}(\text{dmit})_2]^{2-}$ frente a modos 4 y 5 del VOPc, aumenten su energía de 292 y 319 cm^{-1} a 372 y 374 cm^{-1} respectivamente.

Los resultados obtenidos para las distintas constantes (C_k) y evoluciones térmicas de cada modo (B_k) en los sistemas $[\text{VO}(\text{dmit})_2]^{2-}$ y $[\text{V}(\text{dmit})_3]^{2-}$ concuerdan con las tendencias en los tiempos de relajación del espín en la red (T_1) observados en la bibliografía, mayores para el sistema de vanadilo: a 4.5 K observamos tiempos de 58.06 ms y 9.13 ms para el $[\text{VO}(\text{dmit})_2]^{2-}$ y $[\text{V}(\text{dmit})_3]^{2-}$ respectivamente, disminuyendo a $14.49 \text{ }\mu\text{s}$ y $0.71 \text{ }\mu\text{s}$ a 150 K . Finalmente a temperatura ambiente sólo tenemos valores para el sistema con vanadilo siendo este $4.03 \text{ }\mu\text{s}$.

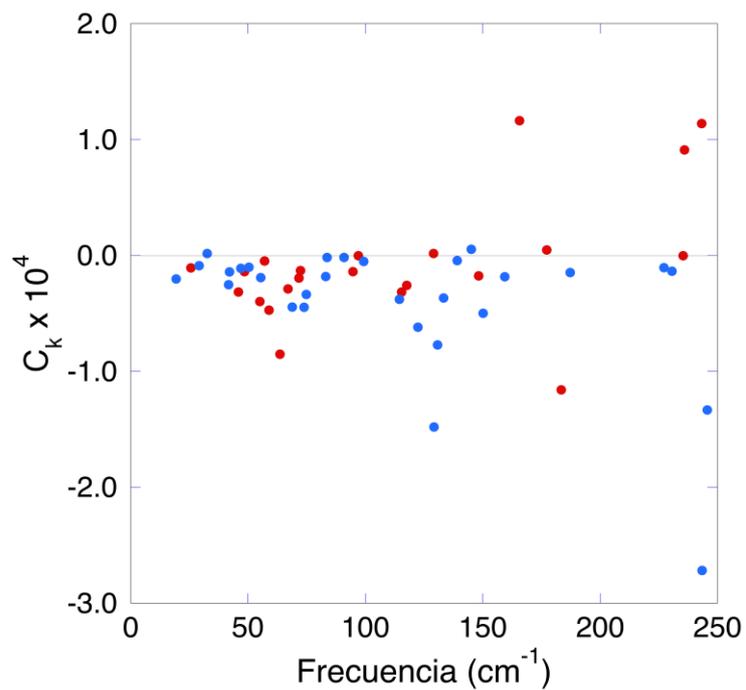


Figura 2.4.7. Comparación de las constantes de acoplamiento C_k para los modos normales de energía inferior a 250 cm^{-1} de los compuestos $[\text{VO}(\text{dmit})_2]^{2-}$ (rojo) y el $[\text{V}(\text{dmit})_3]^{2-}$ (azul).

2.5. CONCLUSIONES

Se ha estudiado de forma comparada el acoplamiento espín-fonón para tres sistemas candidato a qubit de V^{IV} : VOPc, $[VO(dmit)_2]^{2-}$ y $[V(dmit)_3]^{2-}$ utilizando la metodología utilizada por Escalera-Moreno et al.^[13] al ser este una de las principales fuentes de decoherencia en los bits cuánticos.

Previo a este, se realizaron cálculos de estructura electrónica (NEVPT2/AILFT) en las estructuras de equilibrio. Estos reproducen la anisotropía encontrada en el tensor g para los tres sistemas, mostrando ser una metodología válida para la predicción de su variación a lo largo de las deformaciones causadas por los modos normales de vibración calculados.

Para el caso de los sistemas de VO^{2+} las variaciones observadas en el tensor g en los distintos modos normales de vibración está fuertemente ligada a la variación de la energía de la transición entre los orbitales $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$. Para el caso del sistema de V^{IV} la mezcla entre los orbitales t_{2g} del octaedro hace que no se pueda establecer una relación unívoca entre la variación de energía de los orbitales y los cambios observados en el tensor g .

En los tres sistemas estudiados los modos normales con una mayor constante de acoplamiento espín-fonón, C_k , son aquellas que deforman la esfera de coordinación del compuesto. La energía de los distintos modos es un parámetro más influyente en el peso final del acoplamiento real del sistema, B_k , que el acoplamiento espín-fonón C_k en sí mismo, ya que es fundamental que los estados vibracionales estén poblados. Por ello, no parece aconsejable descartar completamente el efecto de los modos normales de vibración más alejados del centro metálico ya que pueden tener constantes de acoplamiento del mismo orden de magnitud y normalmente tienen una energía menor (mayor B_k final).

Los sistemas con vanadilo presentan un menor número de modos normales de vibración por su menor número de coordinación. Por otro lado, las vibraciones que presentan un mayor acoplamiento espín-fonón, C_k , se encuentran, en general, a mayores números de onda que las vibraciones encontradas para el sistema $[V(dmit)_3]^{2-}$ lo que causa que la relevancia final de los modos normales presentes en el $[VO(dmit)_2]^{2-}$ (B_k) sean menores al ser necesaria una mayor temperatura para poblarlos. Estos resultados concuerdan con la observación experimental de tiempos de coherencia más largos para el sistema de $[VO(dmit)_2]^{2-}$ en todo el intervalo de temperaturas (4.5 K a temperatura ambiente).

2.6. REFERENCIAS

- 1 S. S. Eaton, J. Harbridge, G. A. Rinard, G. R. Eaton and R. T. Weber, *Appl. Magn. Reson.*, 2001, **20**, 151–157.
- 2 M. R. Pederson, N. Bernstein and J. Kortus, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **89**, 097202.
- 3 A. Palii, S. Ostrovsky, O. Reu, B. Tsukerblat, S. Decurtins, S.-X. Liu and S. Klokishner, *J. Chem. Phys.*, 2015, **143**, 084502.
- 4 M. Atzori, L. Tesi, E. Morra, M. Chiesa, L. Sorace and R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 2154–2157.
- 5 M. Atzori, E. Morra, L. Tesi, A. Albino, M. Chiesa, L. Sorace and R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 11234–11244.
- 6 M. J. Graham, M. D. Krzyaniak, M. R. Wasielewski and D. E. Freedman, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 8106–8113.
- 7 J. M. Zadrozny, J. Niklas, O. G. Poluektov and D. E. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 15841–15844.
- 8 J. M. Zadrozny, J. Niklas, O. G. Poluektov and D. E. Freedman, *ACS Cent. Sci.*, 2015, **1**, 488–492.
- 9 L. Tesi, E. Lucaccini, I. Cimatti, M. Perfetti, M. Mannini, M. Atzori, E. Morra, M. Chiesa, A. Caneschi, L. Sorace and R. Sessoli, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 2074–2083.
- 10 C.-J. Yu, M. J. Graham, J. M. Zadrozny, J. Niklas, M. D. Krzyaniak, M. R. Wasielewski, O. G. Poluektov and D. E. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 14678–14685.
- 11 M. Atzori, S. Benci, E. Morra, L. Tesi, M. Chiesa, R. Torre, L. Sorace and R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 731–740.
- 12 D. Stinghen, M. Atzori, C. M. Fernandes, R. R. Ribeiro, E. L. de Sá, D. F. Back, S. O. K. Giese, D. L. Hughes, G. G. Nunes, E. Morra, M. Chiesa, R. Sessoli and J. F. Soares, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 11393–11403.
- 13 L. Escalera-Moreno, N. Suaud, A. Gaita-Ariño and E. Coronado, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, **8**, 1695–1700.
- 14 T. Yanai, D. P. Tew and N. C. Handy, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **393**, 51–57.
- 15 A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098–3100.
- 16 J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**, 8822–8824.
- 17 W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 2257–2261.
- 18 V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner and T. L. Windus, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 1223–1229.
- 19 T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel and P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.*, 1983, **4**, 294–301.
- 20 M. J. Frisch, J. A. Pople and J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.*, 1984, **80**, 3265–3269.
- 21 J. D. Dill and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**, 2921–2923.

- 22 J. S. Binkley, J. A. Pople and W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 939–947.
- 23 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- 24 N. B. Balabanov and K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 064107.
- 25 D. E. Woon and T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1358–1371.
- 26 T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 1007–1023.
- 27 M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 3654–3665.
- 28 B. O. Roos, P. R. Taylor and P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.*, 1980, **48**, 157–173.
- 29 P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 2384.
- 30 F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2018, **8**, e1327.
- 31 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–305.
- 32 C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger and J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 10252–10264.
- 33 C. Angeli, R. Cimiraglia and J.-P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **350**, 297–305.
- 34 C. Angeli, R. Cimiraglia and J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 9138–9153.
- 35 H. Nakano, R. Uchiyama and K. Hirao, *J. Comput. Chem.*, 2002, **23**, 1166–1175.
- 36 M. Atanasov, D. Aravena, E. Suturina, E. Bill, D. Maganas and F. Neese, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289–290**, 177–214.
- 37 M. Atanasov, D. Ganyushin, K. Sivalingam and F. Neese, eds. D. P. M. Mingos, P. Day and J. P. Dahl, Springer, Berlin, 2011, pp. 149–220.
- 38 M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany and S. Alvarez, 2013.
- 39 A. K. Mondal, J. Jover, E. Ruiz and S. Konar, *Chem. - A Eur. J.*, 2017, **23**, 12550–12558.

Capítulo 3: Relajación lenta en
compuestos de metales de transición
con espín $1/2$

3.1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

A lo largo de la tesis se han realizado varias colaboraciones con diversos grupos de carácter experimental con el objetivo de realizar estudios completos, desde las perspectivas experimentales y teóricas a la vez, de compuestos de metales de transición con espín $\frac{1}{2}$. La aportación realizada por nuestra parte fue el análisis de la estructura electrónica, el estudio de sus propiedades magnéticas y de la relajación lenta del espín. Aunque la relajación lenta del espín se ha estudiado inicialmente enfocada al uso de dichos sistemas como imán unimolecular este es igualmente válido para la aplicación de estos como qubits. Esto es así ya que en ambos casos una de las propiedades clave es el tiempo de relajación espín-red, denotado habitualmente en el caso de los imanes unimoleculares como τ y en el caso del estudio de los bits cuánticos T_1 .^[1] Generalmente, los tiempos de relajación en el caso de τ se obtiene a partir del ajuste de las medidas de la susceptibilidad en la presencia de un campo magnético oscilante usando el modelo generalizado de Debye (Figura 3.1.1 izquierda),^[2-5] mientras que por otro lado T_1 se obtiene a partir del ajuste de experimentos de recuperación de la saturación de EPR (Figura 3.1.1 derecha).^[1,6] En estos últimos es habitual el uso de una secuencia de pulsos Hahn echo.^[7]

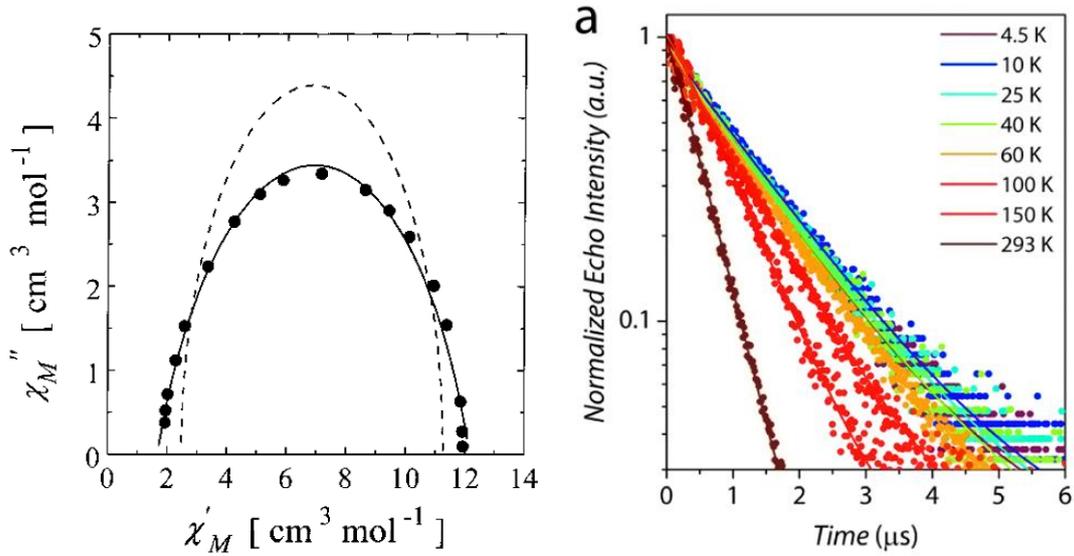


Figura 3.1.1. (izquierda) Diagrama de Cole-Cole a partir del cual se obtienen típicamente los valores de τ^{-1} .^[8] (derecha) Experimento de saturación de EPR a partir del cual se obtienen típicamente los valores de T_1 .^[6]

Como hemos indicado anteriormente, el tiempo de relajación espín-red T_1 no es equivalente al tiempo de coherencia de un bit cuántico, siendo habitualmente este correspondiente al tiempo de relajación espín-espín T_2 , al ser este siempre menor. A pesar de esto el tiempo de relajación espín-red T_1 es relevante ya que nos sirve como límite superior del tiempo de coherencia de un sistema que estudiemos como candidato a qubit.

Para el ajuste del tiempo de relajación de los sistemas se hace uso habitualmente mediante de su inversa, τ^{-1} , la velocidad de relajación. Dicha velocidad se describe a través de una combinación de mecanismos dependientes de la temperatura, del campo magnético externo aplicado o de ambos (Ecuación 3.1.1): mecanismo directo, efecto túnel, Raman y modos locales.^[9–14] Para los casos estudiados en este capítulo, al tratarse de compuestos con espín ½, no se encuentra incluida en esta expresión el término del mecanismo Orbach, habitual en muchos imanes unimoleculares. Esto se debe a que con un estado fundamental con espín ½ se forma un esquema de dos niveles de energía con el que no puede definirse una barrera energética, necesaria para la existencia de dicho mecanismo tal y como se define habitualmente.

$$\begin{aligned}\tau^{-1} &= \tau_{directo}^{-1} + \tau_{QTM}^{-1} + \tau_{Raman}^{-1} + \tau_{local}^{-1} \\ &= AH^4T + \frac{B_1}{1+B_2H^2} + CT^n + C_{loc} \frac{\exp(\Delta_{loc}/T)}{(\exp(\Delta_{loc}/T)-1)^2}\end{aligned}\quad [3.1.1]$$

Ecuación 3.1.1. Ecuación de los mecanismos de relajación del espín: Mecanismo directo, efecto túnel, mecanismo Raman y mecanismo Orbach.

Donde A , B_1 , B_2 , C , n y C_{loc} son parámetros relacionados con los distintos mecanismos de la relajación y Δ_{loc} la energía del modo local en kelvin.

En el estudio de la velocidad de relajación τ^{-1} se analizan tanto su dependencia con la temperatura, T , como su dependencia con el campo magnético externo aplicado, H . Para evitar la sobreparametrización es habitual evitar el uso de todos los distintos términos cuando no es estrictamente necesario. Para ello es útil analizar la forma de las distintas dependencias con las variables (Figura 3.1.2).

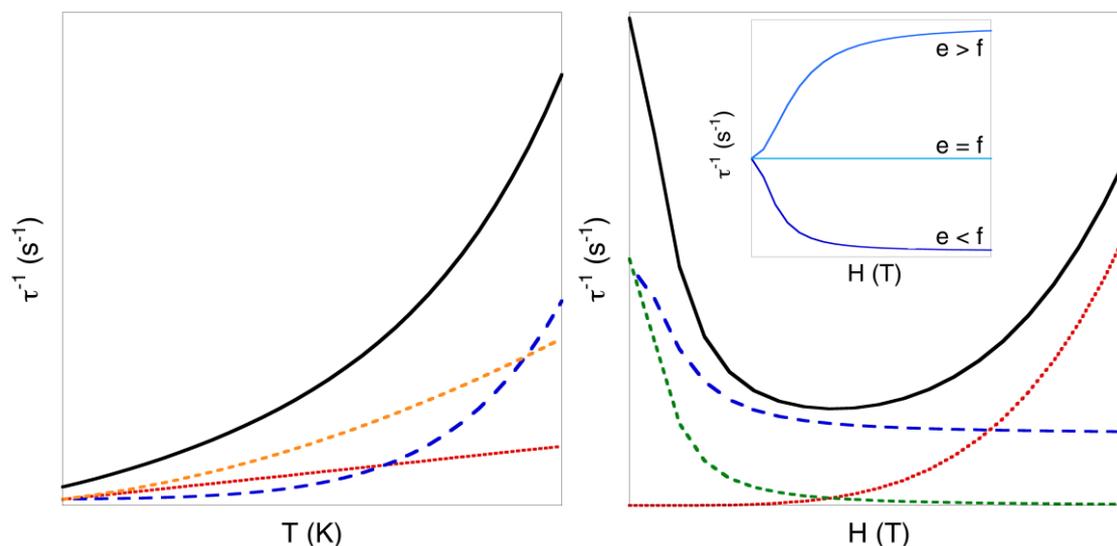


Figura 3.1.2. Dependencia de la velocidad de relajación para los distintos mecanismos con respecto (izquierda) a la temperatura y (derecha) al campo magnético aplicado: (rojo) mecanismo directo; (azul) Raman; (naranja) modos locales; (verde) efecto túnel; (negro) τ^{-1} total. Inset: Distinta dependencia del mecanismo Raman en función de la relación entre los parámetros e y f .

Respecto a la temperatura tenemos tres mecanismos que dependen de ella: el mecanismo directo, el Raman y el mecanismo de los modos locales. Todos los mecanismos incrementan la velocidad de relajación con la temperatura, pero mientras el incremento con el mecanismo directo es lineal tanto el mecanismo Raman como el de modos locales aumenta exponencialmente. Esto hace que los mecanismos puedan tener un relevancia similar a baja temperatura, pero que normalmente dominen los segundos a altas temperaturas. Otra consecuencia de la diferente evolución de las velocidades de relajación con cada mecanismo es que son fácilmente diferenciables a simple vista. Esto permite simplificar el ajuste incluyendo sólo alguno de los términos cuando la dependencia es claramente lineal o claramente exponencial.

Cuando observamos la evolución con el campo (H) en general tenemos los términos directo y efecto túnel. En el caso de la dependencia con el campo su efecto es más variado en función del mecanismo de relajación. En el caso del mecanismo directo la velocidad de relajación del sistema experimenta un aumento rápido con el campo ($\propto H^4$). Por el contrario, la velocidad de relajación debida al efecto túnel disminuye rápidamente con la aplicación de un campo ($\propto 1/H^2$) volviéndose prácticamente constante a campos altos. Además, para el caso de los sistemas con espín $\frac{1}{2}$ se observa que la relajación por Raman depende del campo magnético aplicado, cambiando la

expresión que se puede ver en la Ecuación 3.1.1 para el término correspondiente por la que vemos en la Ecuación 3.1.2.

$$\tau^{-1} = d \frac{1 + eH^2}{1 + fH^2} T^n \quad [3.1.2]$$

Ecuación 3.1.2. Término para el ajuste del mecanismo Raman para el caso de un sistema con espín ½. En este caso se observa dependencia tanto con la temperatura como con el campo magnético aplicado.

Donde d equivale a la relajación a campo nulo, e es un parámetro que introduce la relajación debida a la interacción entre espines y por lo tanto es muy dependiente de la concentración de centros paramagnéticos y f es una medida de la habilidad del campo para suprimir la relajación del espín. La influencia del Raman a campos bajos, teniendo en cuenta esta nueva expresión, depende principalmente de la relación entre los parámetros e y f siendo prácticamente constante a campos altos: aumenta cuando $e > f$, disminuye cuando $e < f$ y es constante cuando $e = f$ (Figura 3.1.2. inset). Esto quiere decir que la velocidad de la relajación a través del mecanismo Raman aumentará con el campo cuando este no sea capaz de cancelar las interacciones de estos con la concentración de espines dada ($e > f$) y viceversa ($e < f$). Aunque estudiar la variación con el campo de la velocidad de relajación el análisis no es tan simple como la evolución con la temperatura, sí podemos obtener conclusiones rápidas de las distintas dependencias. El aumento de la velocidad a campos magnéticos externos elevados es un claro indicador de la presencia de un mecanismo directo o la disminución de la velocidad de relajación a campos bajos indica la presencia de efecto túnel o Raman.

Los cálculos de estructura electrónica, como los vistos en capítulos anteriores, permitieron el análisis de los desdoblamientos de los orbitales d encontrados para cada caso. Aplicando nuevamente la Ecuación 3.1.3 se razonaron las distintas anisotropías magnéticas observadas experimentalmente donde cabe destacar que en general esta viene marcada fuertemente por la componente z . Tanto la estructura electrónica calculada como la anisotropía permiten comprender el origen de las propiedades magnéticas observadas.

$$g_{kl} = g_e + \frac{\zeta_{eff}}{2S} \sum_{i,p} \frac{\langle \varphi_i | l_k | \varphi_p \rangle \langle \varphi_p | l_k | \varphi_i \rangle}{\varepsilon_p - \varepsilon_i} - \frac{\zeta_{eff}}{2S} \sum_{p,a} \frac{\langle \varphi_p | l_k | \varphi_a \rangle \langle \varphi_a | l_k | \varphi_p \rangle}{\varepsilon_a - \varepsilon_p} \quad [3.1.3]$$

Ecuación 3.1.3. Cálculo de las distintas componentes kl del tensor g en función las energías de los orbitales d y las integrales del momento angular entre ellos.

Donde ζ_{eff} es la constante acoplamiento espín-órbita, l_k es la componente k del operador momento angular dada por el pentágono mágico (Figura 3.1.3) y φ los orbitales moleculares (de energía ε) en los que los subíndices i , p y a indican la ocupación orbital: doblemente ocupado, individualmente ocupado y vacío, respectivamente.

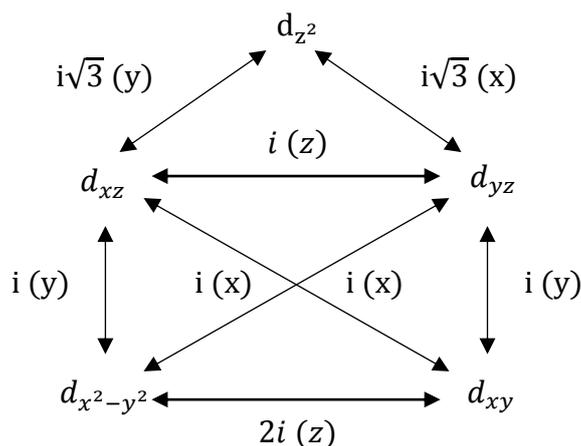


Figura 3.1.3. Pentágono mágico del EPR en el que se muestran los valores del operador momento angular l_k entre los distintos orbitales d .

En este capítulo se presentan cuatro estudios, algunos con resultados ya publicados: un compuesto de Mn^{IV} tetraédrico^[15], un compuesto de Pd^{I} lineal, el estudio de un complejo con ligando carborano de Fe^{III} ,^[16] y el estudio del ferricinio y diversos derivados.^[17] El orden en el que se presentan los compuestos corresponde a una evolución cronológica de nuestros estudios en el campo, durante la cual se produjo una evolución en el análisis de los distintos sistemas, especialmente en lo que corresponde al ajuste de los tiempos de relajación. Desde el caso del Mn^{IV} en el que solo se incluyen los términos de efecto túnel y Raman, sin tener en cuenta la posible dependencia de este último con el campo, hasta llegar a la expresión completa de la Ecuación 3.1.1 en el caso de los ferricinos y sus derivados, en los que el término de los modos locales únicamente se utilizó en el análisis del ferricinio más simple. También, cabe destacar que el compuesto Mn^{IV} tetraédrico y el compuesto de Pd^{I} lineal son situaciones que están contempladas en el modelo para la anisotropía descrito en el Capítulo 1 y concuerdan con este.

3.2. Mn^{IV} TETRAÉDRICO

3.2.1. INTRODUCCIÓN

Se estudió, también en colaboración con el Dr. Rodolphe Clérac (Univ. Bordeaux) y el Dr. Jeremy M. Smith (Indiana University), la estructura electrónica, propiedades magnéticas y relajación del espín de un complejo de Mn^{IV} tetraédrico (Figura 3.2.1.1), sintetizado en base al análogo de Fe^{V} previamente reportado por los mismos investigadores.^[18,19] Este presenta un enlace muy corto $\text{Mn}\equiv\text{N}$ que estabiliza el estado de espín bajo ($S=1/2$) para el sistema d^3 , siendo el único ejemplo encontrado en la bibliografía para un compuesto molecular de Mn^{IV} .

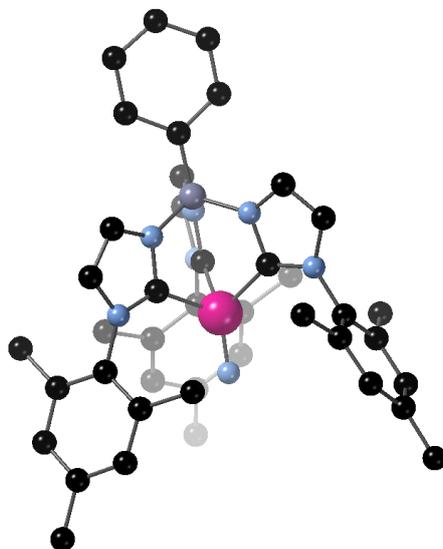


Figura 3.2.1.1. Estructura de rayos-X del compuesto $\text{PhB}(\text{MesIm})_3\text{Mn}^{\text{IV}}\equiv\text{N}$. Los H se omiten para mayor claridad: (magenta) Mn; (azul) N; (púrpura) B; (negro) C.

3.2.2. DETALLES COMPUTACIONALES

Se realizaron cálculos de estructura electrónica en la estructura cristalina y en una versión simplificada construida a partir de la estructura original. El complejo modelo se construyó a partir de la estructura original, sustituyendo los grupos arilo por metilos y simetrizando la estructura en un grupo puntual C_{3v} (Figura 3.2.2.1).

Para el modelo se obtuvieron las energías, función de onda y parámetros de Hamiltoniano de espín siguiendo la metodología CASSCF^[20,21] con ORCA 3.0.3,^[22] añadiendo los efectos del acoplamiento espín-órbita mediante QDPT^[23] y la correlación dinámica mediante NEVPT2.^[24-26] Las bases utilizadas fueron las correspondientes def2-TZVP^[27] para cada átomo y se utilizaron distintos espacios activos (electrones, orbitales): (3,5), los cinco orbitales d; y (9,8), incluyendo un orbital σ y 2 π del ligando N^3- . Para el caso del espacio activo (3,5) la adición de la correlación dinámica es necesaria para la correcta descripción del espín del sistema ya que a nivel CASSCF se obtiene como más estable el estado de espín alto. Para el espacio activo de 5 orbitales se obtuvo mediante AILFT^[28,29] la energía de los orbitales d.

Para el caso del complejo completo, utilizando la estructura cristalina, se realizaron cálculos con ORCA 3.0.3 y MOLCAS 8.0.^[30] Los cálculos realizados con ORCA 3.0.3 siguieron los mismos procedimientos que los empleados en el modelo. Los cálculos con MOLCAS 8.0 siguieron una metodología análoga utilizando el espacio activo de 9 electrones en ocho orbitales (9,8). Las energías, función de onda y parámetros de Hamiltoniano de espín se obtuvieron utilizando el método RASSCF^[31] (Restricted Active Space Self-consistent Field), una variación implementada en MOLCAS del CASSCF. En este caso los efectos del espín-órbita se añaden mediante RASSI^[32] (Restricted active space state interaction). Las bases utilizadas en estos cálculos son las ANO-RCC^[33,34] con las siguientes contracciones orbitales: Mn {6s5p4d2f}; C y N próximos al Mn {4s3p2d1f}; resto de C y N, B {3s2p1d}; H {2s}. Por último, el paquete SINGLE_ANISO incluido en MOLCAS permitió la estimación de los distintos caminos para la relajación del espín, el cálculo de la susceptibilidad.

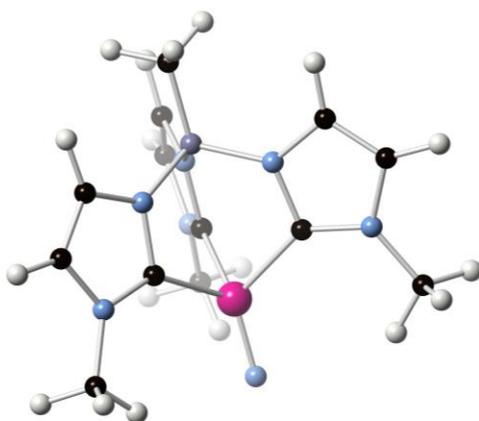


Figura 3.2.2.1. Estructura simplificada del complejo $PhB(MesIm)_3Mn^{IV}\equiv N$ utilizada en los cálculos de ORCA.

3.2.3. PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

Para el estudio de la estructura electrónica en primer lugar se estudió una versión simplificada del complejo para tener una descripción cualitativa de la naturaleza del estado fundamental. Las conclusiones extraídas de este primer cálculo se corroboraron más adelante con cálculos en el complejo completo.

El desdoblamiento de los orbitales d en el modelo es el siguiente: los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} degenerados (0.0 cm^{-1}), el orbital d_{z^2} a 31000 cm^{-1} y los orbitales d_{xz} y d_{yz} a 32500 cm^{-1} . El estado doblete fundamental se compone principalmente (en un 81%) de una mezcla de las configuraciones $d_{x^2-y^2}^2 d_{xy}^1$ y $d_{x^2-y^2}^1 d_{xy}^2$ (Figura 3.2.3.1). La mezcla del estado degenerado fundamental a través del acoplamiento espín-órbita da lugar a la anisotropía axial encontrada en el sistema, ya que los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} se encuentran conectados por la componente z del operador momento angular (Figura 3.1.3). De esta forma se generan dos dobletes de Kramers con una separación de energía de 470 cm^{-1} . La baja diferencia de energía da lugar a una anisotropía elevada para el caso del complejo modelo. En el caso del complejo completo, la desviación de la simetría forzada en el modelo, disminuye el grado de degeneración energética entre los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} de forma que el primer estado excitado pasa en el caso del cálculo de ORCA a 2103 cm^{-1} y en el cálculo de MOLCAS a 1932 cm^{-1} . En todos los casos los valores de g obtenidos son sistemáticamente superiores a los observados experimentalmente (Tabla 3.2.3.1), lo que explica la diferencia entre el valor teórico y experimental obtenido para la susceptibilidad magnética (Figura 3.2.3.2).

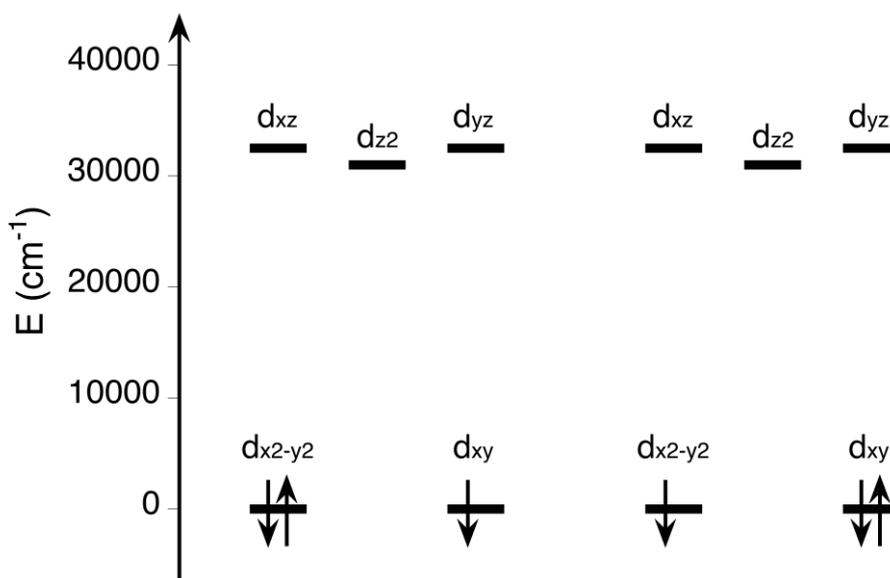


Figura 3.2.3.1. Esquema del desdoblamiento de los orbitales d para el complejo $\text{PhB}(\text{MesIm})_3\text{Mn}^{\text{IV}}\equiv\text{N}$. Las dos configuraciones representadas representan un 81% de la función de onda del doblete fundamental.

Tabla 3.2.3.1. Comparación de los valores obtenidos para el tensor g mediante los distintos métodos de cálculo utilizados, en el complejo modelo y completo, y los valores obtenidos experimentalmente para $\text{PhB}(\text{MesIm})_3\text{Mn}^{\text{IV}}\equiv\text{N}$.

Método	g_x	g_y	g_z	g_{av}
ORCA CASSCF (9,8) Modelo	0.15	0.15	5.15	1.82
ORCA CASSCF (9,8) Complejo	1.940	1.942	2.674	2.185
MOLCAS RASSCF (9,8) Complejo	1.927	1.933	2.790	2.217
Experimental (EPR)	1.965	1.973	2.35	2.096

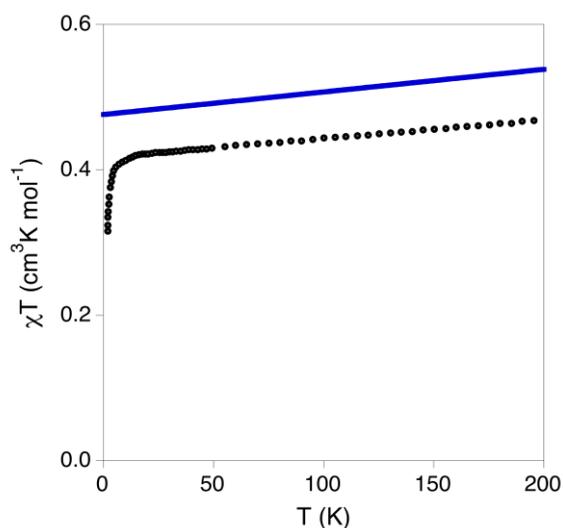


Figura 3.2.3.2. Comparación de la susceptibilidad para $\text{PhB}(\text{MesIm})_3\text{Mn}^{\text{IV}}\equiv\text{N}$: (negro) experimental; (azul) resultado MOLCAS RASSCF/RASSI.

3.2.4. RELAJACIÓN LENTA DEL ESPÍN

A partir de los tiempos de relajación proporcionados por el análisis de las propiedades magnéticas dinámicas del complejo se estudió el origen del proceso de relajación de este. Si analizamos la evolución de la inversa del tiempo de relajación en función de la temperatura y del campo (Figura 3.2.4.1) podemos descartar en principio la presencia de un mecanismo directo. Esto es así ya que no observamos una evolución lineal de la velocidad de relajación con el aumento de la temperatura y tampoco observamos un aumento de la velocidad de relajación al aumentar el campo.

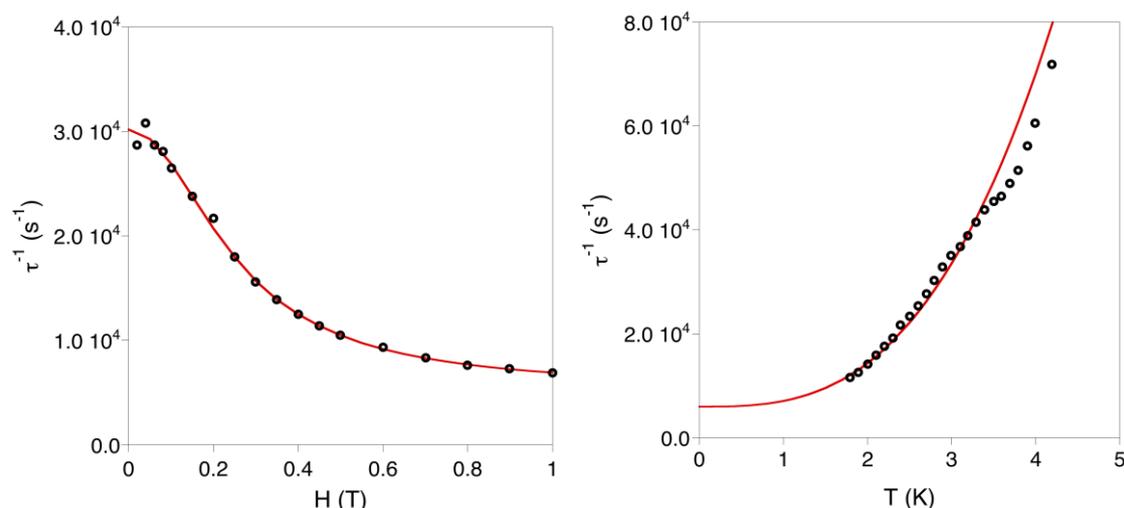


Figura 3.2.4.1. Dependencia de la inversa del tiempo de relajación del espín: (izquierda) dependencia frente a la temperatura de $\text{PhB}(\text{MesIm})_3\text{Mn}^{\text{IV}}\equiv\text{N}$ bajo un campo externo (H) de 4500 Oe, (derecha) dependencia frente al campo a 1.8 K. Las líneas rojas muestran los resultados del ajuste de las Ecuaciones 3.2.4.1 y 3.2.4.2.

En primer lugar, se procedió a realizar el ajuste de la inversa del tiempo de relajación con respecto al campo magnético. Dado que observamos una disminución de la velocidad de la relajación al aumentar el campo magnético aplicado se empleó el término de efecto túnel y una constante $k(T)$ que engloba al resto de posibles mecanismos de relajación (Ecuación 3.2.4.1).

$$\tau^{-1} = \frac{B_1}{1 + B_2 H^2} + k(T) \quad [3.2.4.1]$$

Ecuación 3.2.4.1 Ecuación para el ajuste de la relajación del espín en función del campo de $\text{PhB}(\text{MesIm})_3\text{Mn}^{\text{IV}}\equiv\text{N}$.

Esta simple aproximación permite describir extremadamente bien la evolución del tiempo de relajación observada experimentalmente con $B_1 = 24800(5) \text{ s}^{-1}$, $B_2 = 14.6(5) \text{ T}^{-2}$ y $k(T) = 5427 \text{ s}^{-1}$. Se confirmó la ausencia de relevancia del mecanismo directo para este sistema incluyendo en un segundo ajuste el término relacionado con dicho mecanismo (ATH^4). Esto sistemáticamente llevó a la obtención de un parámetro A despreciable frente a los parámetros obtenidos para la Ecuación 3.2.4.1. La ausencia de este puede deberse a que el campo máximo aplicado solo alcanza a 1 T.

Para el ajuste de τ^{-1} con respecto a la temperatura se realizó un análisis similar. Se incluyó el término Raman en su forma únicamente dependiente de la temperatura y se consideró la velocidad de relajación mediante efecto túnel obtenido en el ajuste previo como una constante para el campo aplicado ($\tau_{QTM}^{-1} = 5.99 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ (Ecuación 3.2.4.2)).

$$\tau^{-1} = \tau_{QTM}^{-1} + CT^n \quad [3.2.4.2]$$

Ecuación 3.2.4.2 Ecuación para el ajuste de la relajación del espín en función de la temperatura de $\text{PhB}(\text{MesIm})_3\text{Mn}^{\text{IV}}\equiv\text{N}$.

Los parámetros obtenidos: $C = 1105 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-2.93}$ y $n = 2.93(5)$ describen los datos encontrados experimentalmente. Como en otros casos, el exponente n obtenido es reducido, próximo a 3, lo que sugiere la presencia de tanto fonones acústicos como ópticos en el proceso Raman.^[35]

Los ajustes realizados muestran que el mecanismo fundamental para la relajación del espín en el sistema es el efecto túnel, con un tiempo característico de aproximadamente $2 \cdot 10^{-4} \text{ s}$. Aun así, este mecanismo se encuentra asistido por un mecanismo Raman como muestra la dependencia con la temperatura. Estas observaciones concuerdan con la predicción de la relevancia de los distintos caminos de relajación calculada mediante SINGLE_ANISO con MOLCAS, en el que se ve claramente el predominio del efecto túnel a través del estado fundamental en la relajación del sistema (Figura 3.2.4.2).

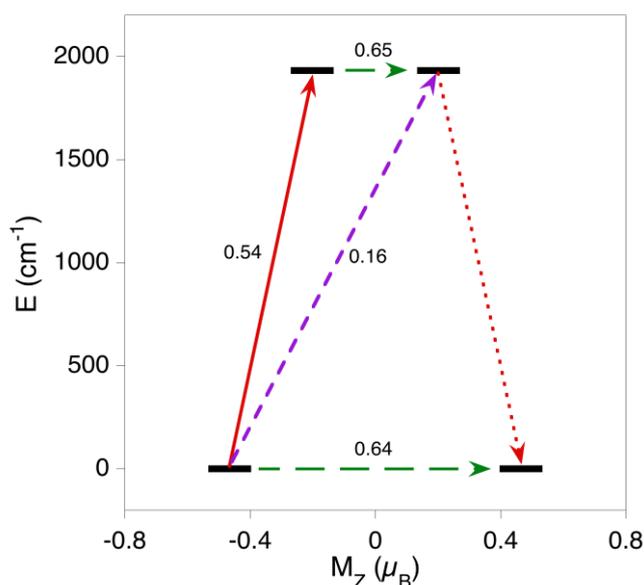


Figura 3.2.4.2. Estimación de los distintos caminos para la relajación del espín entre los dos dobletes de Kramer (líneas negras) de menor energía calculados para el compuesto $\text{PhB}(\text{MesIm})_3\text{Mn}^{\text{IV}}\equiv\text{N}$ mediante MOLCAS (a nivel CASSCF/RASSI): (verde) efecto túnel; (rojo) mecanismo térmico; (púrpura) mecanismo tipo Orbach. Los valores al lado de las flechas indican el valor del elemento de matriz del momento magnético entre los estados. Se esperan mecanismos eficientes para la relajación con valores por encima de 0.1.

3.3. Pd^I LINEAL

3.3.1. INTRODUCCIÓN

Se estudió en colaboración con el Dr. Ernesto de Jesús de la U. de Alcalá un complejo lineal de Pd^I que presenta relajación lenta de la magnetización: [PdL₂][PF₆], siendo L = C₃N₂(C₆H₃(C₃H₇)₂)₂, un ligando carbeno voluminoso que impide la formación de un complejo con un número de coordinación superior (Figura 3.3.1.1). Se trata del primer caso observado de relajación lenta de la magnetización para un complejo molecular de Pd. Además, se trata de un compuesto con un número de coordinación poco común. De los 162 compuestos de Pd^I encontrados en la CSD^[36] tan sólo 56 se tratan de compuestos mononucleares y entre estos únicamente se encontró otro compuesto lineal. El número de coordinación más frecuente es el 4, tratándose estos prácticamente siempre de compuestos plano-cuadrados (Figura 3.3.1.2).

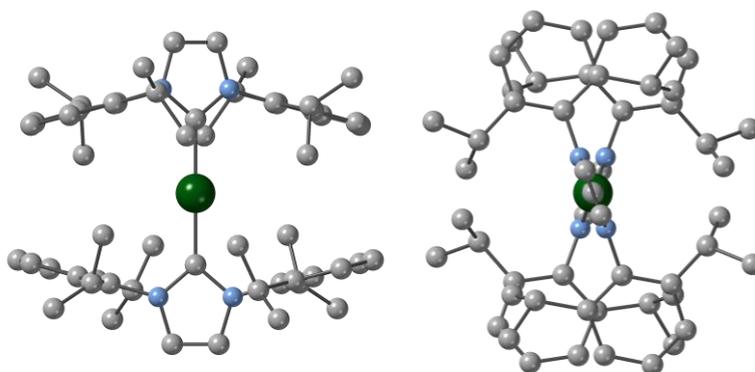


Figura 3.3.1.1. Estructura del catión [PdL₂]⁺, siendo L = C₃N₂(C₆H₃(C₃H₇)₂)₂: (izquierda) vista lateral; (derecha) vista superior. Los H se han omitido para mayor claridad: (gris) C; (azul) N; (verde) Pd.

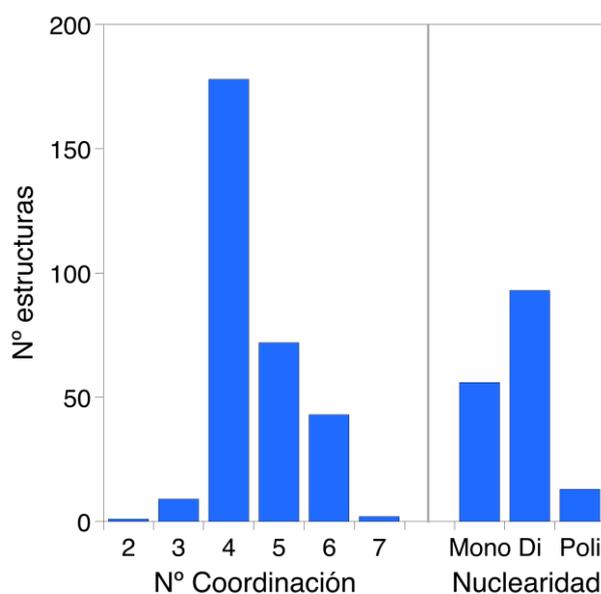


Figura 3.3.1.2. Resultados de la búsqueda de compuesto de Pd^I: (izquierda) nº de centros de Pd^I en función de su nº de coordinación; (derecha) nº de compuestos en función del nº de centros metálicos.

3.3.2. DETALLES COMPUTACIONALES

Se realizaron cálculos con Orca 4.0.1.2^[37] en la estructura cristalina. Siguiendo una metodología CASSCF^[20,21] se obtuvieron las energías, función de onda y parámetros de espín del compuesto estudiado. Al tratarse de un compuesto de un metal de la segunda serie de transición se incluyó la contribución escalar relativista mediante la aproximación Douglas-Kroll-Hess^[38] (DKH) junto al efecto espín-órbita con QDPT.^[23] Como en el resto de los casos estudiados en este capítulo se añadió la correlación dinámica mediante NEVPT2.^[24-26] Las bases utilizadas fueron las Def2-TZVP^[27] para los distintos átomos. La diferenciación del Hamiltoniano QDPT permitió el cálculo de la magnetización y de la susceptibilidad.

3.3.3. PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

Se analizaron las propiedades magnéticas estáticas (anisotropía, magnetización y susceptibilidad) a partir de los cálculos Ab Initio NEVPT2 realizados con Orca 4.0.1.2 seguidos del cálculo AILFT para el estudio del desdoblamiento de energía de los orbitales d .

En la Figura 3.3.3.1 podemos ver la comparación de la magnetización y susceptibilidad calculada (azul) y medida experimentalmente (rojo). El cálculo reproduce las tendencias observadas, sobreestimando ligeramente el valor de ambas. Esto se debe a que el tensor g calculado es ligeramente mayor al observado experimentalmente, con valores para las distintas componentes: $g_x = 2.534$, $g_y = 2.478$, $g_z = 1.963$; frente a los valores medidos de $g_x = 2.385$, $g_y = 2.385$, $g_z = 1.973$. El plano formado por las componentes x e y del tensor g es perpendicular al enlace C-Pd-C (Figura 3.3.3.2).

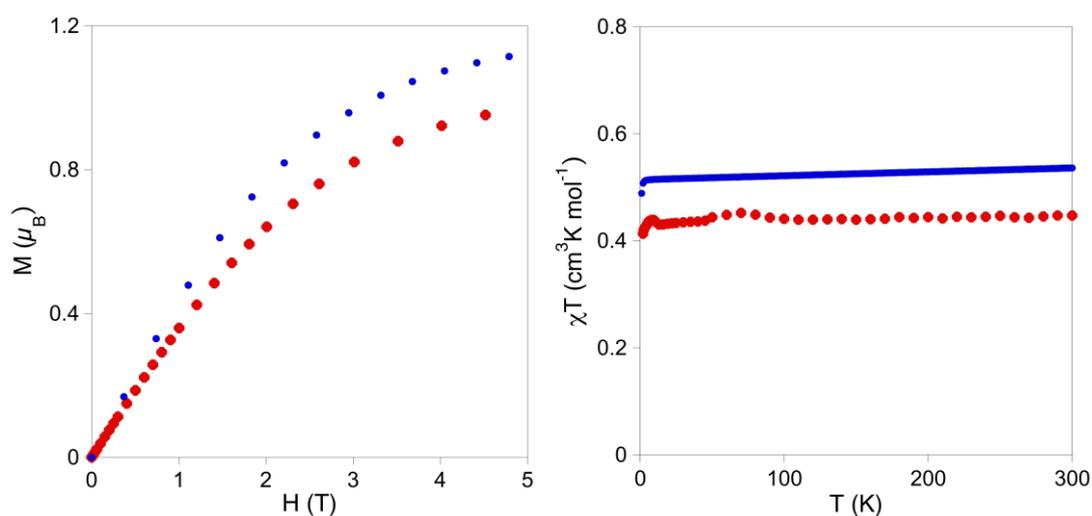


Figura 3.3.3.1. Comparación de la magnetización (izquierda) y susceptibilidad (derecha) de las medidas de la muestra en polvo a 2 K (rojo) y los resultados de los cálculos de estructura electrónica (azul).

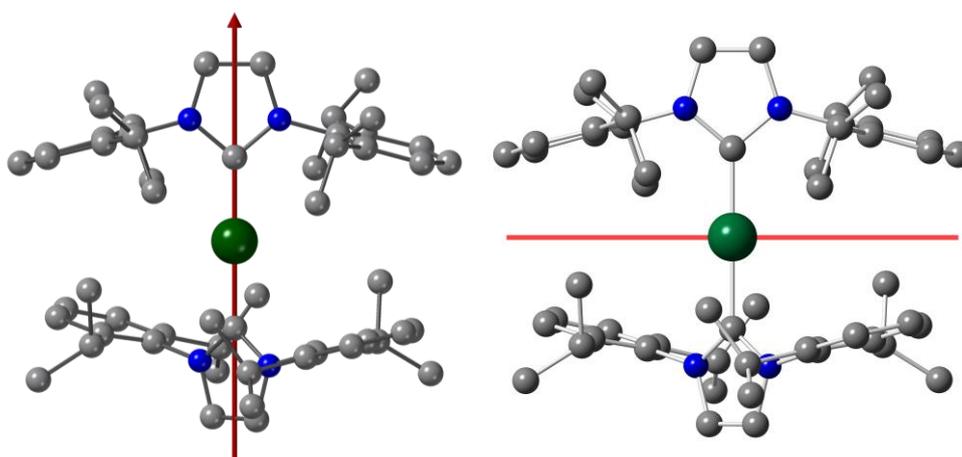


Figura 3.3.4.2. Representación de la anisotropía del catión $[\text{PdL}_2]^+$: (izquierda) componente z del tensor g ; (derecha) plano de anisotropía formado por las componentes x e y del tensor g .

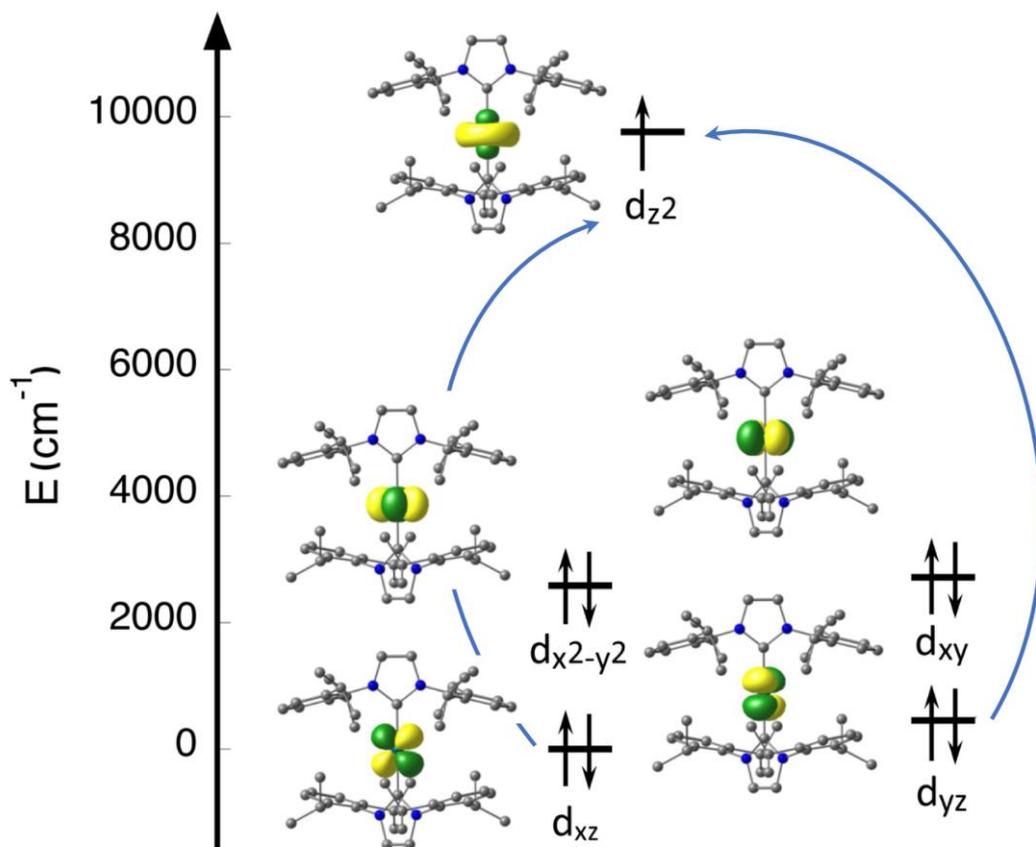


Figura 3.3.3.3. Desdoblamiento de los orbitales d para la estructura cristalina del catión $[\text{PdL}_2]^+$ obtenido mediante AILFT tras el cálculo NEVPT2. Las flechas indican las transiciones con efecto en la anisotropía del tensor g .

La anisotropía encontrada para el tensor g en el compuesto de Pd^{I} se puede razonar en función del desdoblamiento de los orbitales d calculado mediante AILFT. En este caso tenemos un sistema d^9 en el que el SOMO es un orbital d_{z^2} . Aplicando la Ecuación 3.1.3, tenemos dos transiciones con un momento angular no nulo (Figura 3.1.3) de los orbitales d_{yz} y d_{xz} al orbital d_{z^2} que afectan respectivamente a las componentes x e y . Al tratarse ambas de transiciones entre orbitales llenos y semilenos tenemos contribuciones positivas a las componentes del tensor g , de forma que tenemos que g_x y g_y aumentan mientras g_z no varía (Figura 3.3.3.3).

3.3.4. RELAJACIÓN LENTA DEL ESPÍN

Se estudió la relajación del espín del complejo $[\text{PdL}_2][\text{PF}_6]$ en estado sólido (muestra en polvo). Tan solo se observa relajación lenta de la magnetización con la aplicación de un campo magnético externo. Los resultados mostrados se obtuvieron a 4000 Oe (Figura 3.3.4.1).

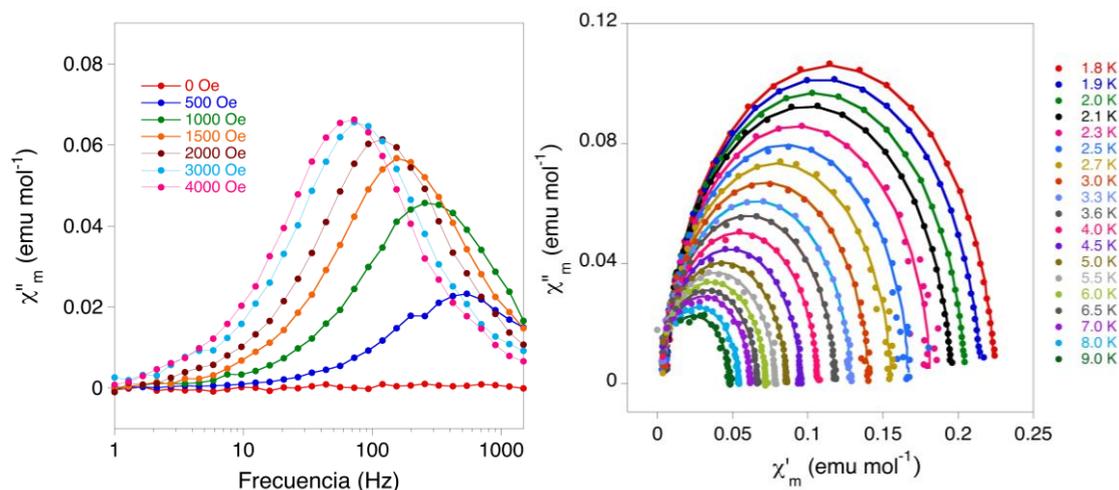


Figura 3.3.4.1. (izquierda) Dependencia de la parte imaginaria de la susceptibilidad χ'' frente a la frecuencia bajo la aplicación de distintos campos magnéticos externos a 3 K; (derecha) diagrama Cole-Cole de la muestra bajo la aplicación de un campo magnético de $H = 4000$ Oe.

Los tiempos de relajación del espín a distintas temperaturas se obtuvieron ajustando los datos mostrados en el Cole-Cole (Figura 3.3.4.1 derecha) usando el modelo generalizado de Debye^[2-5] con el programa CC-FIT. Los tiempos de relajación del espín a distintos campos se obtuvieron a partir de los máximos observados en la χ'' , siendo $\tau^{-1} = 2\pi\nu$ (Figura 3.3.4.1 izquierda). Con los tiempos de relajación del espín obtenidos se estudiaron los distintos posibles mecanismos de relajación utilizando la Ecuación 3.1.1.

En la Figura 3.3.4.2 izquierda, se puede ver una dependencia clara de la inversa del tiempo de relajación con el término Raman con una contribución del término directo despreciable. Esto se puede corroborar al examinar la dependencia en función del campo magnético aplicado, en el que no se aprecia aumento de la velocidad de relajación a campos altos (Figura 3.3.4.2 derecha).

$$\tau^{-1} = CT^n \quad [3.3.4.1]$$

Ecuación 3.3.4.1. Ecuación para el ajuste de la relajación del espín en función de la temperatura. Incluye únicamente el término Raman.

Los valores obtenidos fueron para $C = 23.85 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-2.54}$ y $n = 2.54$. Normalmente el valor de n en el mecanismo Raman se encuentra entre 4 y 9 aunque valores menores como el obtenido son posibles debido a la presencia de interacciones espín-fonón.^[35] Para el ajuste de la dependencia con el campo se utilizó únicamente el término del

mecanismo Raman. No es necesaria la inclusión del efecto túnel para el ajuste de la dependencia con el campo. De esta forma el ajuste se realizó con la Ecuación 3.3.4.2:

$$\tau^{-1} = d \frac{1 + eH^2}{1 + fH^2} 3^{2.54} \quad [3.3.4.2]$$

Ecuación 3.3.4.2. Ecuación para el ajuste de la relajación del espín en función del campo. Incluye el término Raman dependiente del campo y el término directo. En el ajuste se tienen en cuenta los resultados obtenidos en el ajuste en función de la temperatura.

Siendo $d = 294.90 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-2.25}$, $e = 10.56 \text{ T}^{-2}$, $f = 201.58 \text{ T}^{-2}$. El ajuste se hizo de tal forma que concordara con el valor obtenido para C previamente en el ajuste frente a la temperatura.

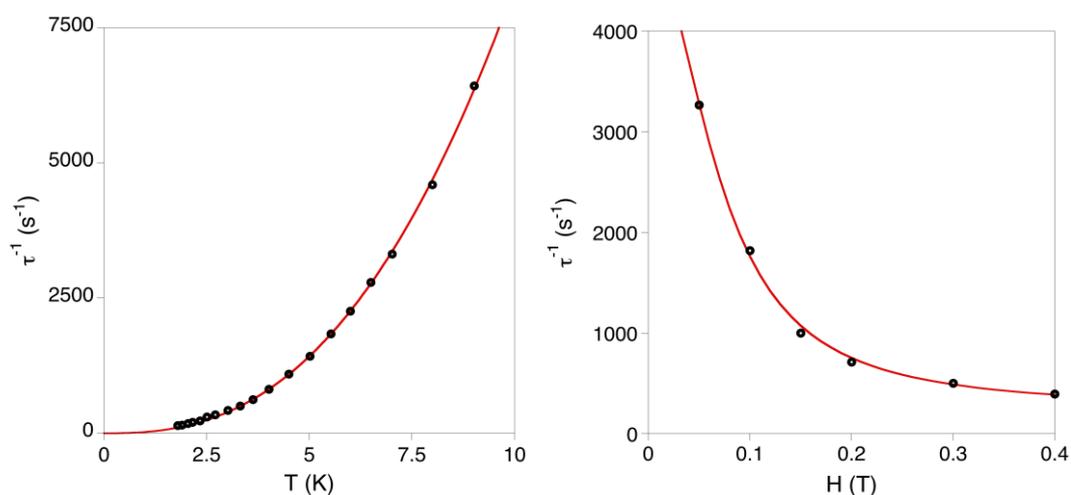


Figura 3.3.4.2. Dependencia de la inversa del tiempo de relajación del espín: (izquierda) dependencia frente a la temperatura de $[\text{PdL}_2][\text{PF}_6]$ bajo un campo externo (H) de 4000 Oe, (derecha) dependencia frente al campo a 3 K. Las líneas muestran los resultados del ajuste de las Ecuaciones 3.3.4.1 y 3.3.4.2.

3.4. COMPLEJO CON LIGANDO CARBORANO DE Fe^{III}

3.4.1. INTRODUCCIÓN

En colaboración con el grupo de la Dra. Nuria Aliaga-Alcalde y del Dr. Francesc Teixidor y la Dra. Clara Viñas del Institut de Ciència de Materials de Barcelona se estudió un complejo de Fe^{III} con ligandos carborano que presentan una relajación lenta del espín.^[16]

El sistema estudiado se compone de dos ligandos η^5 -carboranilo, *nido*-[7,8- $\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$]²⁻ con un Fe^{III} entre ellos. La estructura η^5 -carboranilo se comporta en la práctica como un ligando ciclopentadienil [C_5H_5]⁻, esta posee 6 electrones π deslocalizados en la cara pentagonal formada por [$\text{C}_2\text{B}_3\text{H}_5$]²⁻ (Figura 3.4.1.1).

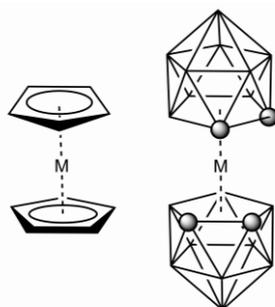


Figura 3.4.1.1. Representación esquemática de las estructuras sándwich de unos complejos de bis(ciclopentadienil)metaloceno y un metalabis(carballuro).

El interés en este tipo de compuestos sándwich metalabis(carballuro) proviene de las múltiples propiedades que poseen: Son compuestos cargados electroactivos con baja densidad de carga,^[39] estabilidad tanto térmica como química^[40] y son moléculas anfipáticas.^[41-43] Estas propiedades lo han llevado a ser objeto de estudio para su aplicación en ciencia de materiales^[44-47] como sensor^[48] y biosensor,^[49] como agente dopante para la conductividad de polímeros orgánicos,^[50] como agente extractante de radionucleidos de residuos nucleares,^[51,52] como colorante en células solares,^[53] en medicina^[54,55] y en otros campos.

En este caso se estudió la relajación lenta del espín del sistema con intención de proponer este como candidato a bit cuántico (quantum bit, qubit, en inglés). Aunque la relajación del espín no se corresponde exactamente con el tiempo de decoherencia de estos sistemas (es decir, el tiempo que un qubit retiene la información), sí que representa un límite para este, por lo que su estudio es un primer paso en la propuesta de un nuevo qubit. Entre las propiedades que a priori mejoran el comportamiento de un qubit contamos con: poseer un espín pequeño con una anisotropía relativamente pequeña; centro metálico con espín nuclear cero, como V, Cr o Fe; modos normales de vibración entre metal y ligando rígidos; y siendo posible ligandos con ausencia de espín nuclear.^[56-59] El sistema presenta varias de estas propiedades y el objetivo será profundizar en el origen de su anisotropía magnética y de la relajación del espín.

3.4.2. DETALLES COMPUTACIONALES

Se estudió la estabilidad relativa de los distintos isómeros posibles en el complejo carboborano realizando cálculos con Gaussian09^[60] usando el funcional B3LYP^[61] y una base 6-31G*^[62-65] para los elementos ligeros presentes (H, B, C) y una base con pseudopotencial (LANL2DZ)^[66-68] para el átomo de Fe. La estabilidad relativa de los isómeros se comparó tanto en las moléculas aisladas como considerando la presencia del disolvente, THF, mediante el modelo CPCM^[69,70] incluido en Gaussian09.

Se realizaron cálculos de estructura electrónica y de las propiedades magnéticas (anisotropía, magnetización, susceptibilidad) utilizando el software ORCA 4.0.1.2^[37] tanto para la estructura cristalina (Figura 3.4.2.1) como para los distintos compuestos optimizados. Se empleó la metodología CASSCF^[20,21] utilizando las bases def2-TZVP^[27] correspondiente a cada átomo. La correlación dinámica se añadió mediante NEVPT2 para poder obtener el estado fundamental con $S=\frac{1}{2}$ encontrado experimentalmente, ya que el cálculos CASSCF muestra un estado fundamental $S=5/2$. La inclusión del efecto espín-órbita tanto para el cálculo CASSCF como NEVPT2 se realizó mediante QDPT.^[23] La diferenciación del Hamiltoniano QDPT permitió el cálculo de tanto la magnetización como de la susceptibilidad. En todos los casos se tuvieron en cuenta en el cálculo los posibles 75 dobletes, 24 cuadrupletes y 1 sextuplete posibles para una configuración d^5 . Para el caso del cálculo de estructura electrónica a partir de la estructura cristalina se compararon distintos espacios activos (electrones, orbitales) en el cálculo CASSCF: (5,5), en el que se sólo se incluyen los orbitales del metal; (9,7), en el que se incluyen los anteriores y dos orbitales enlazantes; y finalmente (5,10), en el que se incluye una segunda cada d vacía. En el resto de los cálculos se utilizó únicamente el espacio activo (5,5) permitiéndose así el uso del AILFT^[28,29] (Ab initio Ligand Field Theory en inglés) con el que se extrajeron las energías para los 5 orbitales d .

Se simularon los valores obtenidos del tensor g con el programa PHI^[71] para su comparación con los resultados de EPR obtenidos experimentalmente.

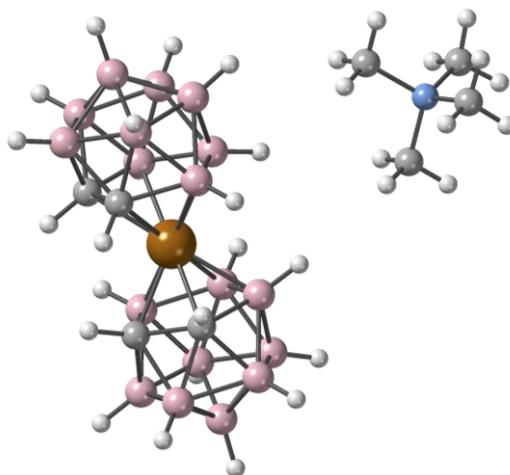


Figura 3.4.2.1. Estructura obtenida por rayos-X para el compuesto $[\text{NMe}_4][3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$: (naranja) Fe; (rosa) B; (gris) C; (azul) N; (blanco) H.

3.4.3. RELAJACIÓN LENTA DEL ESPÍN

Se estudiaron las propiedades magnéticas del complejo $[\text{NMe}_4][3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ en estado sólido (muestra en polvo) y disolución saturada en THF. Como se puede ver en la Figura 3.4.3.1, la muestra en polvo no experimenta relajación lenta de la magnetización mientras que en disolución esta aparece con la aplicación de un campo pequeño. La relajación lenta de la magnetización en este caso se observa con sólo 250 Oe, siendo el campo óptimo, que se usaría para el resto de las medidas, 500 Oe.

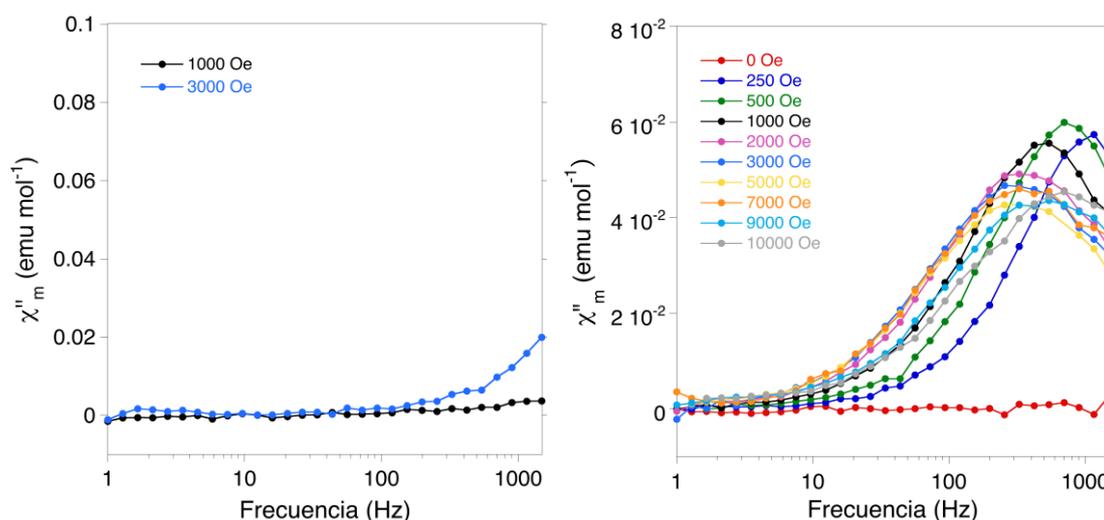


Figura 3.4.3.1. Dependencia de la parte imaginaria de la susceptibilidad χ'' frente a la frecuencia bajo la aplicación de distintos campos magnéticos externos a 4 K: (izquierda) polvo; (derecha) disolución saturada en THF.

Usando el modelo generalizado de Debye^[2-5] con el programa CC-FIT se ajustaron los datos presentes en el diagrama Cole-Cole (Figura 3.4.3.2) obteniendo así los tiempos de relajación del espín a distintas temperaturas. Los tiempos de relajación del espín a distintos campos se obtuvieron a partir de los máximos observados en la χ'' , siendo $\tau^{-1} = 2\pi\nu$ (Figura 3.4.3.1 derecha).

Con los tiempos de relajación del espín obtenidos (Tabla A.11) se estudiaron los distintos posibles mecanismos de relajación utilizando la Ecuación 3.1.1. Si analizamos la evolución de la velocidad de relajación en función de la temperatura y del campo (Figura 3.4.3.3) podemos observar claramente la presencia de los mecanismos Raman, aumento exponencial de la dependencia con la temperatura, y directo, aumento de la inversa del tiempo de relajación a campos H elevados. Para llegar a un buen ajuste de la relajación en función de la temperatura el uso de únicamente el término Raman es suficiente (Ecuación 3.4.3.1).

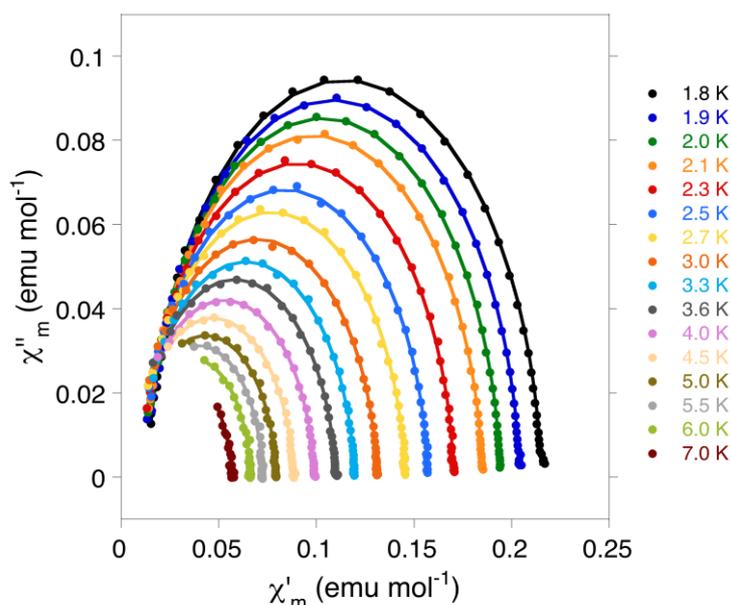


Figura 3.4.3.2. Diagrama Cole-Cole de la muestra en disolución saturada en THF de $[\text{NMe}_4][3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ bajo la aplicación de $H = 500$ Oe.

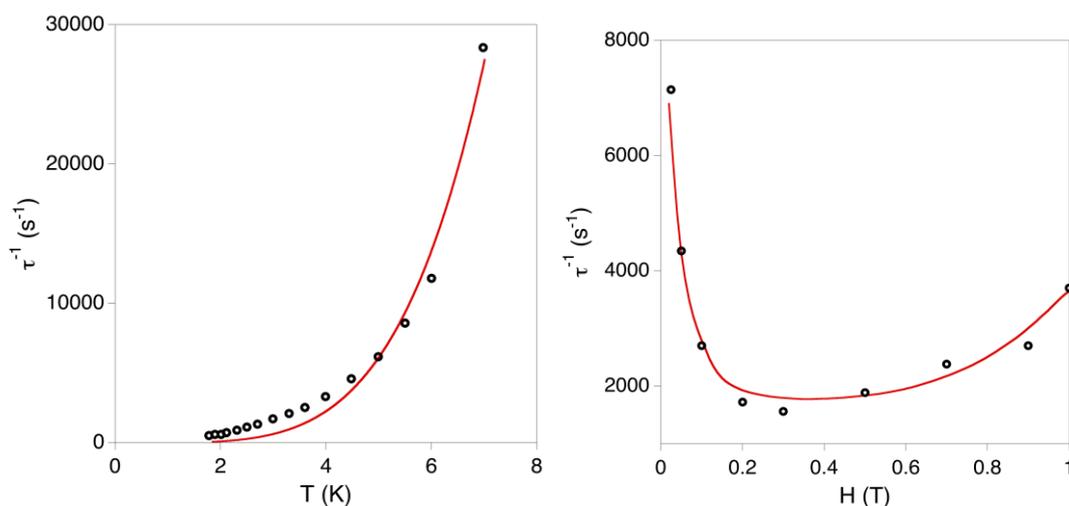


Figura 3.4.3.3. Dependencia de la inversa del tiempo de relajación del espín: (izquierda) dependencia frente a la temperatura de una disolución saturada en THF de $[\text{NMe}_4][3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ bajo un campo externo (H) de 500 Oe, (derecha) dependencia frente al campo a 4 K. Las líneas azules muestran los resultados del ajuste de las Ecuaciones 3.4.3.1 y 3.4.3.2.

$$\tau^{-1} = CT^n \quad [3.4.3.1]$$

Ecuación 3.4.3.1. Ecuación para el ajuste de la relajación del espín en función de la temperatura. Incluye únicamente el término Raman.

Los valores obtenidos para los distintos parámetros fueron $C = 4.74 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-4.45}$ y $n = 4.45$. Este valor para n se encuentra dentro del rango esperado para un mecanismo Raman al encontrarse el valor entre 4 y 9.^[35] Para el ajuste de la dependencia con el campo se utilizaron tanto el término del mecanismo Raman como el directo. El efecto túnel se descartó al depender de las interacciones magnéticas dipolares

intermoleculares que al medirse en una muestra diluida bajo la aplicación de un campo magnético externo podemos descartar. El mecanismo directo no se descarta como en el caso de la dependencia con la temperatura ya que se vuelve predominante a campos mayores de 0.3 T (Figura 3.4.3.3 derecha). De esta forma el ajuste se realizó con la Ecuación 3.4.3.3:

$$\tau^{-1} = d \frac{1 + eH^2}{1 + fH^2} 4^{4.45} + A \cdot H^4 \cdot 4 \quad [3.4.3.3]$$

Ecuación 3.4.3.3. Ecuación para el ajuste de la relajación del espín en función del campo. Incluye el término Raman dependiente del campo y el término directo.

Siendo $d = 11.75 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-4.45}$, $e = 150.9 \text{ T}^{-2}$, $f = 966.0 \text{ T}^{-2}$ y $A = 490.4 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-4} \text{ K}^{-1}$. El valor de d se ajustó de forma que concordara con el valor de C previamente obtenido en el ajuste frente a la temperatura. Este ajuste justifica el uso de sólo el término Raman al realizar el ajuste frente a la temperatura y la no inclusión del término directo al ser este despreciable con el valor de campo aplicado de 500 Oe.

3.4.4. ESTUDIO CONFORMACIONAL

La diferencia en la relajación del espín entre las muestras en estado sólido y en disolución no es extraña y normalmente puede atribuirse a la dilución de los núcleos magnéticos que disminuye el efecto de posibles mecanismos de relajación. En este caso, esta diferencia podría deberse a un cambio en el isómero presente en la muestra. Para comprobar esto se realizaron cálculos DFT en todos los isómeros conformacionales posibles del complejo (Figura 3.4.4.1). En todos los casos los conformeros alternados (isómeros a, b y c) son más estables que el conformero eclipsado estructuralmente más próximo. En el caso de intentar optimizar una forma eclipsada esta evoluciona hacia la forma alternada más próxima. La estabilidad relativa de los distintos isómeros alternados se estudió tanto aislados como en THF utilizando el modelo CPCM incluido en Gaussian 09. En ambos casos el orden de estabilidad relativa es el mismo, con diferencias absolutas de energía menores para las estructuras optimizadas en THF. El isómero encontrado en la estructura cristalina (isómero a) es el menos estable de los tres, siendo el que tiene las posiciones de los carbonos de los dos ligandos más próximos entre sí. El isómero más estable es el isómero c, con las posiciones de los carbonos de sus dos ligandos lo más alejadas entre sí. El isómero restante (isómero b) es ligeramente menos estable que el isómero c (Tabla 3.4.4.1). Por todo esto, se cree que la estructura predominante en disolución es el isómero c. El cambio en el isómero se confirmó también por medidas de EPR de la muestra en polvo y la muestra en disolución, en las que se observan cambios importantes pasando de una $g_{\perp} = 1.60$ y $g_{\parallel} = 3.60$ en la primera a $g_{\perp} = 2.05$ y $g_{\parallel} = 4.20$ en la segunda (Figura A.6).

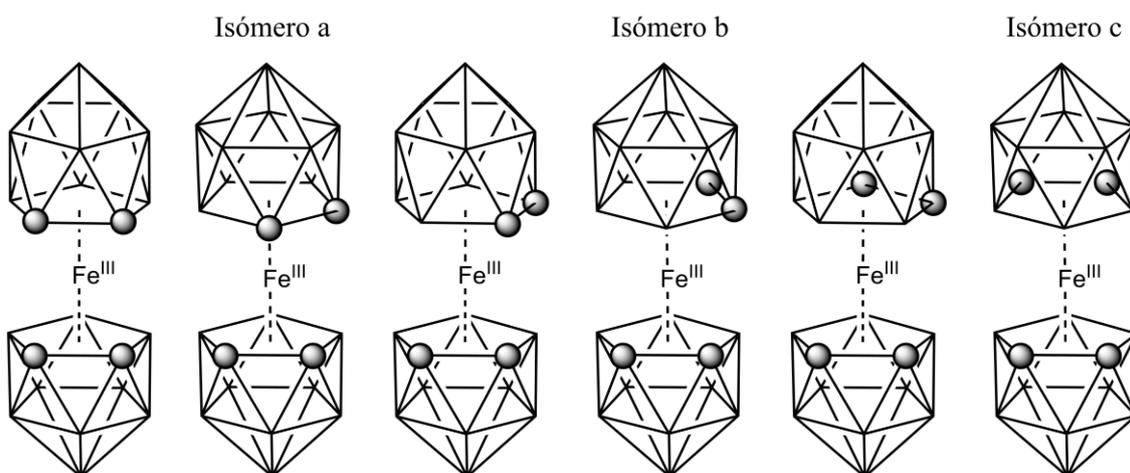


Figura 3.4.4.1. Modelos de todos los isómeros posibles optimizados con DFT. Los hidrógenos han sido omitidos para mayor claridad, las aristas representan la posición de los B y la posición de los carbonos se encuentra representada por esferas grises. Empezando por la izquierda, con los dos carbonos de ambos ligandos totalmente eclipsados, obtenemos todos los conformeros posibles rotando el ligando superior 36° con respecto al inferior. Las conformaciones alternadas son mínimos energéticos. Se resaltan los tres isómeros que consideramos finalmente (isómero a, b y c).

Tabla 3.4.4.1. Energías relativas calculadas (en kcal/mol) entre los distintos isómeros alternados para las moléculas aisladas y las calculadas con THF como disolvente utilizando el modelo CPCM.

Isómero	Aislado	THF
<i>a</i>	4.0	0.6
<i>b</i>	1.3	0.3
<i>c</i>	0	0

3.4.5. PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Se analizaron las propiedades magnéticas estáticas (anisotropía, magnetización y susceptibilidad) a partir de los cálculos Ab Initio NEVPT2 realizados con Orca 4.0.1.2 seguidos del cálculo AILFT para el estudio del desdoblamiento de energía de los orbitales d. En este sentido primero se analizó la estructura cristalina obtenida. Se comparó el uso de distintos espacios activos: (5,5), en el que se sólo se incluyen los orbitales d del metal; (9,7), en el que se incluyen los anteriores y dos orbitales enlazantes; y finalmente (5,10), en el que se incluye una segunda cada d vacía. En los tres casos se obtienen resultados similares (Tabla A.12) que llevan a valores muy similares en la magnetización y susceptibilidad a la de la muestra en estado sólido (Figura 3.4.5.1). Al no haber grandes cambios al usar espacios activos más grandes el resto de los cálculos se realizó únicamente con el espacio activo de 5 orbitales y 5 electrones. Además de permitir una mayor velocidad de cálculo por su menor tamaño permite la utilización del AILFT, permitiendo analizar la anisotropía del sistema en función de las energías de los orbitales d del metal.

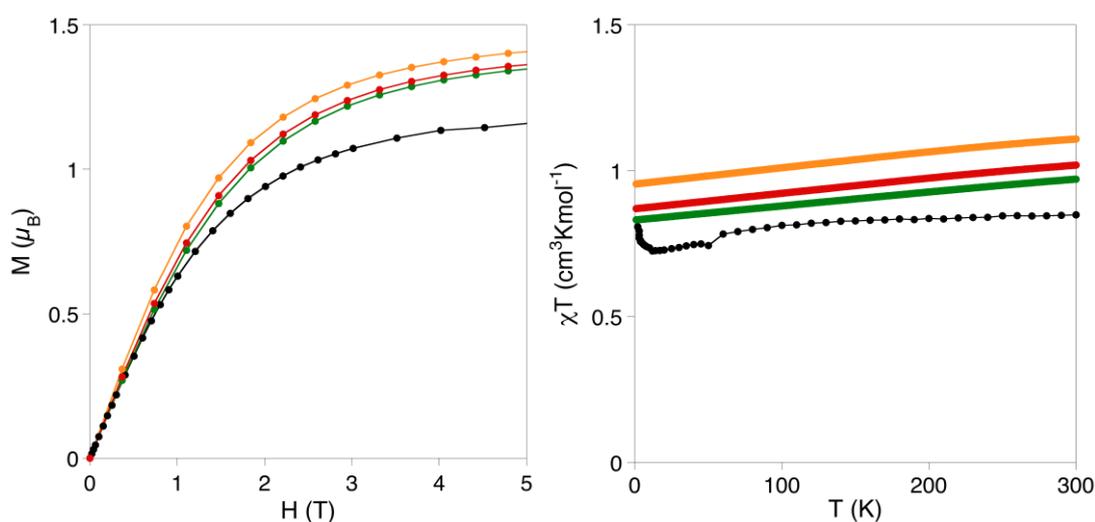


Figura 3.4.5.1. Comparación de la magnetización (izquierda) y susceptibilidad (derecha) de las muestras en polvo a 2 K (negro) con los cálculos realizados para la estructura cristalina con distintos espacios activos: (5,5) verde; (9,7) naranja; (5,10) rojo.

Para profundizar en la comparación entre los isómeros también se realizaron los mismos cálculos Ab initio NEVPT2 en las tres estructuras optimizadas ya únicamente con el espacio activo (5,5). La magnetización y susceptibilidad de los isómeros b y c, los más estables en THF, son indistinguibles entre sí, pero con valores claramente inferiores de magnetización y susceptibilidad con respecto al isómero a, el correspondiente a la estructura cristalina (Figura 3.4.5.2). Aunque en todos los isómeros optimizados se observan valores de magnetización y susceptibilidad mayores que en las medidas experimentales, debido a la mayor anisotropía magnética presente en los modelos optimizados (Tabla 3.4.5.1), se reproduce la diferencia entre las medidas de la muestra en estado sólido y en disolución.

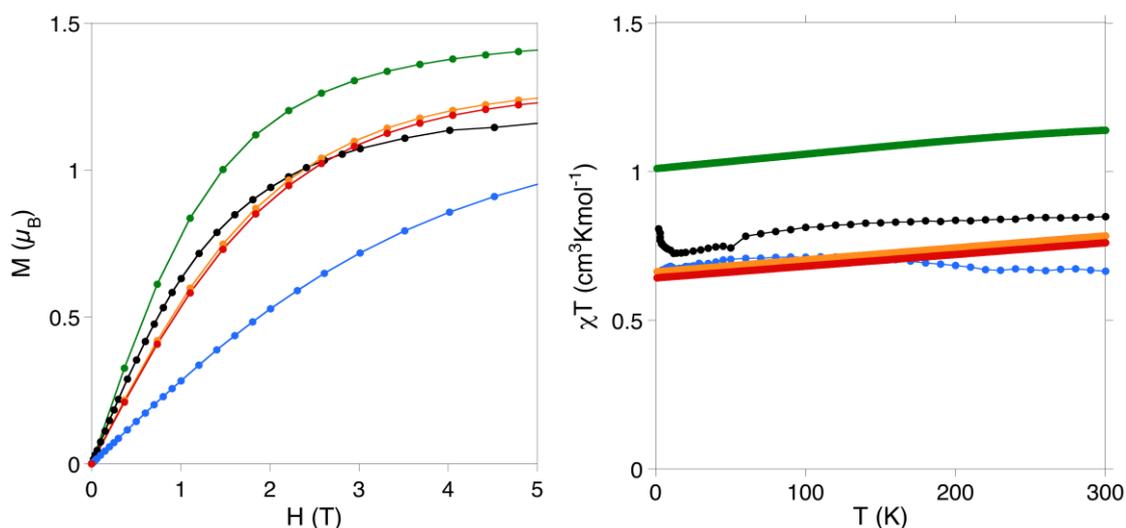


Figura 3.4.5.2. Comparación de la magnetización (izquierda) y susceptibilidad (derecha) de las muestras en polvo a 2 K (negro) y en disolución a 4 K (azul) con los cálculos realizados para los isómeros optimizados en THF: isómero a (verde); isómero b (naranja); isómero c (rojo).

Tabla 3.4.5.1. Componentes del tensor g obtenidas para la estructura cristalina y los distintos isómeros optimizados en THF.

Sistema	g_x	g_y	g_z
Estr. Cris.	1.35	1.36	4.79
Isómero a	0.68	0.69	5.60
Isómero b	1.71	1.72	3.91
Isómero c	1.74	1.75	3.80

Como ya se observó en las medidas de EPR y en todos los cálculos mostrados, la anisotropía del sistema es claramente axial. Para entender la procedencia de esta se analizó el desdoblamiento de los orbitales d obtenido mediante AILFT para la estructura cristalina (Figura 3.4.5.3) y los tres isómeros (Tabla A.13). El esquema general es el mismo en los cuatro casos: el orbital d fundamental sería el d_{xy} seguido del orbital $d_{x^2-y^2}$, después tendríamos el orbital d_{z^2} y después los dos orbitales claramente antienlazantes d_{xz} y d_{yz} . Como veremos también más adelante en el caso del ferricinio y sus derivados (Sección 4), tras el análisis de la función de onda del estado fundamental se observó que la ocupación de los orbitales d viene dada por la repulsión electrónica de los orbitales y no por su energía. Este hecho ha sido observado previamente y contrastado con medidas espectroscópicas tanto en complejos de metallocenos como complejos similares al carborano estudiado.^[72,73] De esta forma tenemos que tanto en el estado fundamental como primer excitado el orbital d_{z^2} se encuentra doblemente ocupado, provocando que el orbital con el electrón desapareado sea el $d_{x^2-y^2}$ y el d_{xy} correspondientemente.

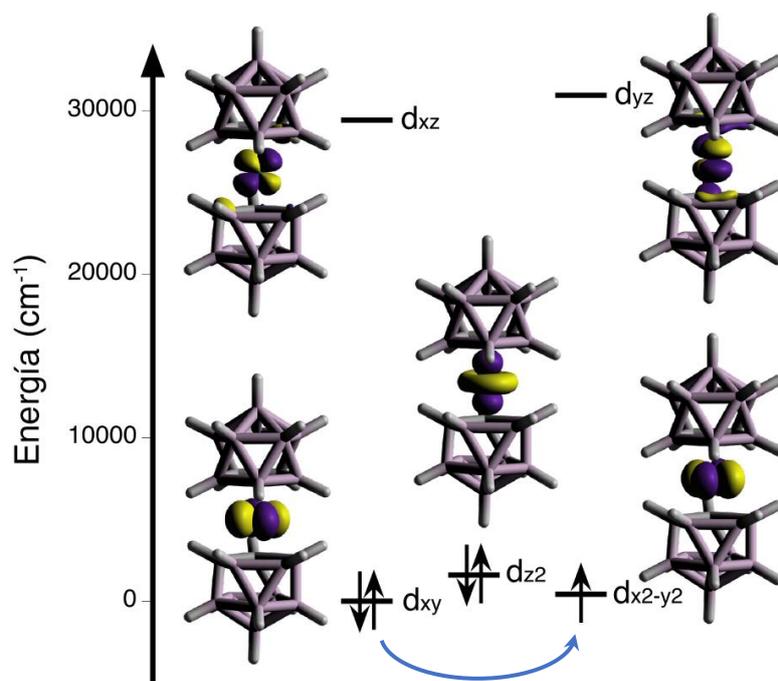


Figura 3.4.5.3. Desdoblamiento de los orbitales d para la estructura cristalina del $[3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$ obtenido mediante AILFT tras el cálculo NEVPT2. La flecha indica la transición con la energía más baja con efecto en la anisotropía del tensor g .

La ocupación poco habitual de los orbitales d es la causa de la anisotropía axial encontrada. Aplicando otra vez la Ecuación 3.1.3 junto al pentágono mágico del EPR (Figura 3.1.3) se observa que la transición de menor energía entre los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ tiene un operador momento angular no nulo que afecta a la componente z del tensor, aumentándola con respecto a la g del electrón libre ($g_e = 2.0023$), dando lugar al carácter axial del compuesto y de los isómeros optimizados. Esta anisotropía justifica la relajación lenta de la magnetización en todos los casos. La transición responsable de la anisotropía también justifica la diferencia en la extensión del carácter axial de los distintos isómeros. La variación del carácter axial está ligada a la diferente diferencia de energía entre los orbitales implicados, de forma que en los isómeros en los que esta es menor la diferencia de energía es mayor (Tabla 3.4.5.2).

Tabla 3.4.5.2. Diferencia de energía entre los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ para los distintos sistemas estudiados y el valor de la componente z del tensor g correspondiente.

	ΔE (cm ⁻¹)	g_z
Estructura Cristalina	412	4.79
Isómero a	153	5.60
Isómero b	1045	3.91
Isómero c	1138	3.80

3.5. FERRICINIO Y COMPUESTOS DERIVADOS

3.5.1. INTRODUCCIÓN

En colaboración con el Dr. Lindley Maxwell y la Dra. Silvia Gómez-Coca del propio grupo de Estructura electrónica se estudió la estructura electrónica y anisotropía, así como las propiedades magnéticas, del $[\text{CoCp}_2]$ y el $[\text{FeCp}_2]^+$. En el caso del ferricinio se comprobó el efecto del su encapsulamiento con α -ciclodextrina sobre sus propiedades magnéticas. También se estudió el efecto en el acoplamiento espín-fonón^[74], en los términos mostrados en el capítulo 3, de la disminución de la simetría del ferricinio cambiando un H por un CH_3 en uno de los anillos.

Además de dichos compuestos, también se estudiaron en colaboración con los grupos de investigación del Dr. Rodolphe Clérac (Bordeaux) y el Dr. Jeremy Smith (Indiana) dos derivados del ferricinio en los que los H de los anillos de Cp se sustituyeron en primer lugar por CH_3 (Me) y en segundo lugar por $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (Bn).

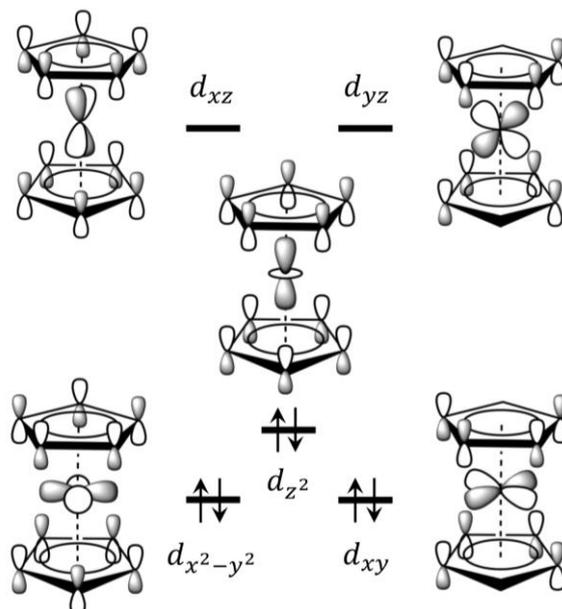


Figura 3.5.1.1. Desdoblamiento general de los orbitales d en metalocenos de metales de transición representado con el caso del ferroceno.

La elección del $[\text{CoCp}_2]$ y el $[\text{FeCp}_2]^+$ viene motivada por ser los metalocenos más simples con espín $\frac{1}{2}$, siendo los metalocenos una de las familias de compuestos organometálicos más estudiadas.^[75] El desdoblamiento de los orbitales d de esta familia, que se puede observar en la Figura 3.5.1.1 para el caso del ferroceno, es de interés desde el punto de vista magnético ya que como se pueden observar debido a su simetría da lugar a dos pares de orbitales degenerados que podrían propiciar una anisotropía magnética importante (Ecuación 3.1.3). Llevando a la relajación lenta de la magnetización para estos compuestos como se discutirá más adelante.

3.5.2. DETALLES COMPUTACIONALES

Se realizaron cálculos de estructura electrónica para una estructura de ferricinio $[\text{FeCp}_2]^+$ (ZOLZLEF^[76] en la CSD), una estructura de cobaltoceno $[\text{CoCp}_2]$ (DCYPCO04^[77] en la CSD) y dos compuestos derivados del Ferricinio sintetizados por los grupos del Dr. Rodolphe Clérac y el Dr. Jeremy M. Smith, uno en el que todos los hidrógenos se sustituyeron por Me ($-\text{CH}_3$), $[\text{FeCp}_2^*]^+$, y otro en el que todos los hidrógenos se sustituyeron por Bn ($-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$), $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Bn}_5)_2]^+$ (Figura 3.5.2.1). En todos los casos mencionados se procedió con la metodología CASSCF^[20,21] (Complete Active Space Self-Consistent Field en inglés) empleando el código ORCA 4.0.1.2^[37] utilizando las bases Def2-TZVP^[27] correspondientes a cada átomo. La correlación dinámica se añadió mediante NEVPT2^[24-26] (N-electron valence perturbation theory en inglés). Esta es necesaria en los cálculos de Fe^{III} para el espín bajo encontrado experimentalmente, ya que a nivel CASSCF se obtiene el espín alto (5/2). La inclusión del efecto espín-órbita tanto para el cálculo CASSCF como NEVPT2 se realizó mediante la teoría de perturbación cuasidegenerada^[23] (quasi-degenerate perturbation theory en inglés, QDPT). Las propiedades magnéticas como la magnetización y la susceptibilidad se obtuvieron por diferenciación del Hamiltoniano QDPT. El espacio activo utilizado que comprende los cinco orbitales d: (5,5) para los distintos compuestos de Fe^{III} y (7,5) para el Co^{II} . Nos ceñimos al espacio de cinco orbitales d para poder hacer uso del AILFT^[28,29] (Ab initio Ligand Field Theory en inglés) incluido en ORCA. Este nos permite obtener las energías para los orbitales d a partir de la función de onda resultado de los cálculos NEVPT2.

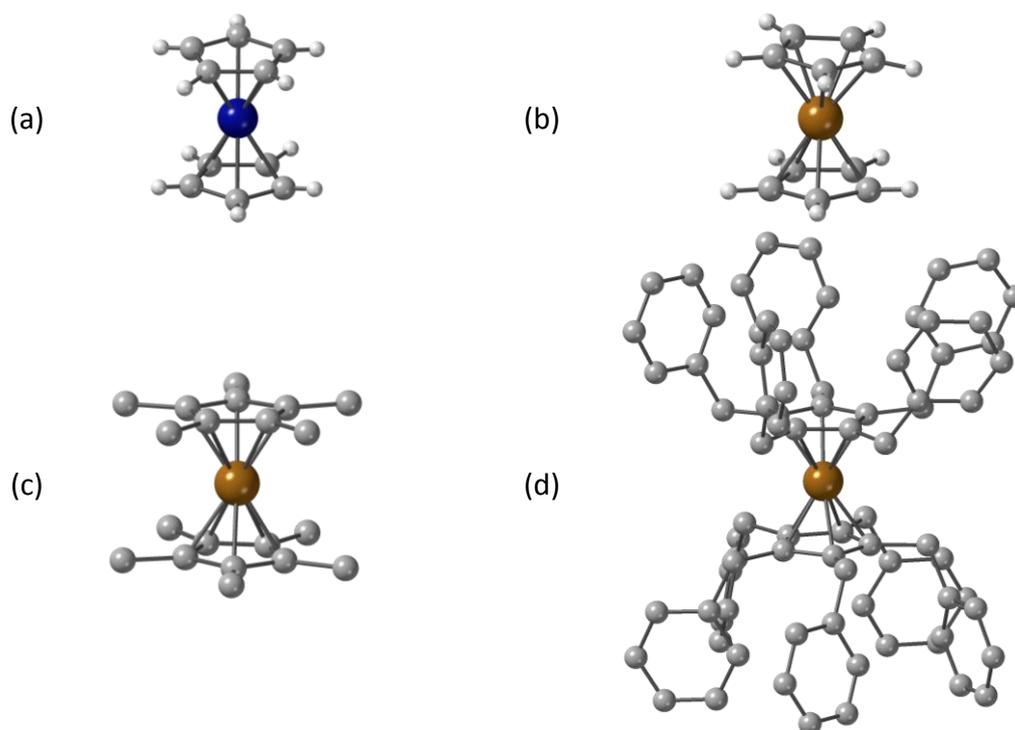


Figura 3.5.2.1. Estructuras de rayos-X utilizadas en los cálculos de estructura electrónica: (a) $[\text{CoCp}_2]$; (b) $[\text{FeCp}_2]^+$; (c) $[\text{FeCp}_2^*]^+$; (d) $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Bn}_5)_2]^+$. Los H se omitieron en las versiones sustituidas del ferricinio para mayor claridad.

Se realizaron optimizaciones y cálculo de frecuencias para las estructuras alternada y eclipsada del $[\text{FeCp}_2]^+$ con Gaussian09^[60] con un funcional B3LYP^[61] y bases TZVP^[27,78] para el C y el H y QZVP^[27] para el Fe. Se continuó únicamente usando la conformación eclipsada al ser esta la más estable. Se realizó un cálculo de estructura electrónica siguiendo el mismo procedimiento que en las estructuras experimentales.

Se realizaron los mismos cálculos para cada uno de los modos normales del $[\text{FeCp}_2]^+$ a lo largo de la deformación causada por el movimiento en el modo normal, en un margen de $\pm 0.80 \text{ \AA}$ con saltos de 0.20 \AA , con el objetivo de calcular el acoplamiento espín-fonón^[74]. Se incluyeron los modos de energía similar e inferior al primer estado excitado electrónico (31 modos normales de los 57 posibles).

Se realizaron cálculos en dos estructuras derivadas del ferricinio para ver la variación del acoplamiento espín-fonón: una versión monometilada del ferricinio, $[\text{FeCp}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]^+$, y el ferricinio encapsulado por dos moléculas de α -ciclodextrina (α -CD) (Figura 3.5.2.2). Se repitió el procedimiento seguido con el $[\text{FeCp}_2]^+$ para el caso del $[\text{FeCp}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]^+$: optimización y cálculo de frecuencias seguido del cálculo de la estructura electrónica para la estructura de equilibrio y a lo largo de las deformaciones provocadas por el movimiento en los modos normales, en un margen de $\pm 0.80 \text{ \AA}$ con saltos de 0.20 \AA . Por último, se hizo un cálculo QM/MM (quantum mechanics/molecular mechanics en inglés) en la estructura cristalina del $[\text{FeCp}_2]^+$ encapsulado por 2 α -CD (KIWYUK^[79] en la CSD). Este método permite combinar la precisión de un cálculo de mecánica cuántica con la velocidad de los métodos de mecánica molecular, aplicando distintos niveles de cálculo a zonas distintas del sistema que estudiamos. De esta manera, se optimizó la estructura de $[\text{FeCp}_2]^+$ encapsulado aplicando un funcional B3LYP con bases TZV para el $[\text{FeCp}_2]^+$ y aplicando el campo de fuerzas universal^[80] para los átomos de las 2 α -CD. Se calcularon las frecuencias de la estructura de $[\text{FeCp}_2]^+$ encapsulado obtenida con un funcional B3LYP^[61] y bases TZVP^[27,78] para el C y el H y QZVP^[27] para el Fe como para la estructura optimizada sin α -CD.

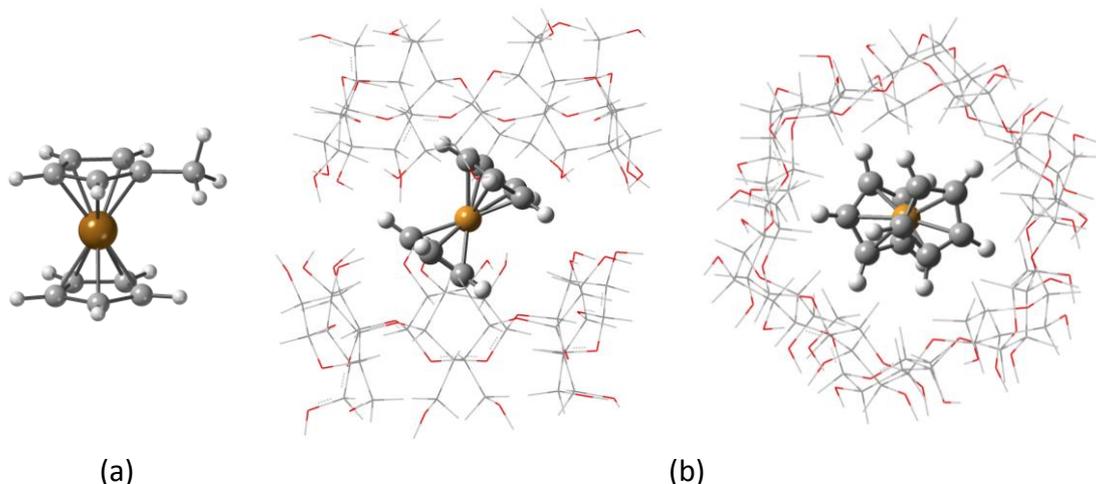


Figura 3.5.2.1. Estructuras optimizadas para el cálculo de frecuencias: (a) $[\text{FeCp}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]^+$; (b) $[\text{FeCp}_2]^+$ encapsulado por 2 α -CD, vista lateral y superior. La estructura de las ciclodextrinas se muestra simplificada para mayor claridad.

3.5.3. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS

De los dos sistemas propuestos inicialmente, el ferricinio $[\text{FeCp}_2]^+$ y el cobaltoceno $[\text{CoCp}_2]$, solo el ferricinio experimenta una relajación lenta de la magnetización. Esto se puede justificar en base a la diferente anisotropía encontrada para ambos compuestos, relacionada con su estructura electrónica. El análisis de los desdoblamientos de los orbitales d para el cobaltoceno y el ferricinio, con la ocupación observada tanto experimentalmente^[72] como tras el análisis de la función de onda fundamental (Figura 3.5.3.1), permite, aplicando la Ecuación 3.1.3, rápidamente razonar la anisotropía encontrada para cada caso. Cabe destacar el caso del ferricinio, en el que se observa una configuración no Aufbau, de forma que la transición de menor energía pasa a estar entre los orbitales no enlazantes $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} . Para el $[\text{CoCp}_2]$ la transición de más baja energía se produce entre los orbitales d_{xz} y d_{yz} ($\Delta E = 953 \text{ cm}^{-1}$), mientras que en el caso del ferricinio, por la diferente ocupación de los orbitales, es entre los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} ($\Delta E = 115 \text{ cm}^{-1}$). En ambos casos se ve afectada la componente z del tensor g (Figura 3.1.3).

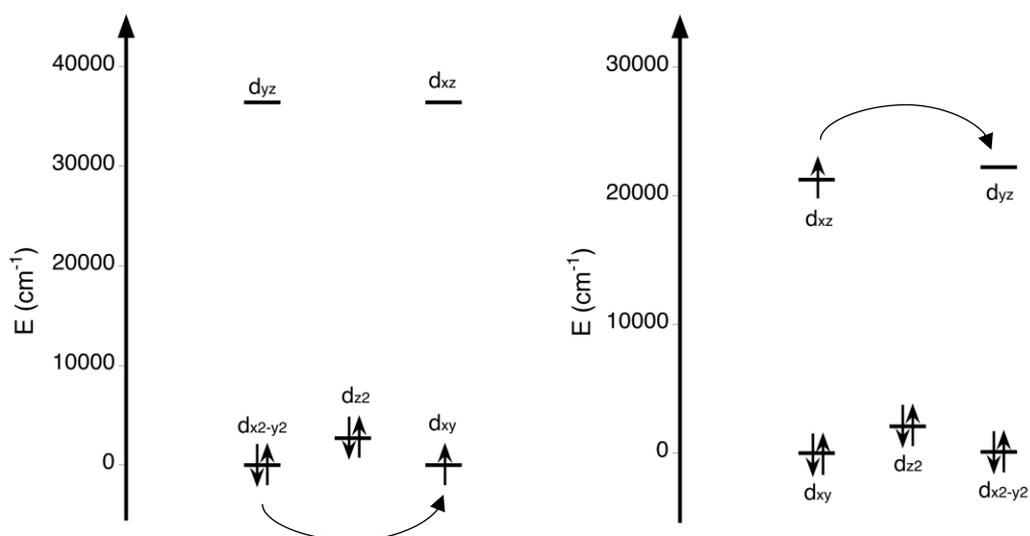


Figura 3.5.3.1. Desdoblamiento de los orbitales d para el ferricinio (izquierda) y el cobaltoceno (derecha). Se muestra con una flecha la transición de menor energía.

La diferencia fundamental es que en el caso del cobaltoceno la transición se produce entre un orbital semilleno a vacío (contribución negativa a al tensor g) y en el caso del ferricinio entre un orbital lleno y uno semilleno (contribución positiva al tensor g). Esto explica los resultados obtenidos para el tensor g (Tabla 3.5.3.1) en las que vemos que el Cobaltoceno tiene un tensor g rómbico, próximo al plano fácil, mientras que el Ferricinio es claramente axial.

Tabla 3.5.3.1. Tensor g calculado para $[\text{MCp}_2]^{n+}$ con espín ½ ($M=\text{Fe}, \text{Co}$) utilizando las estructuras de rayos-X presentes en la bibliografía.

Sistema	g_x	g_y	g_z	Ref.
$[\text{FeCp}_2]^+$	0.61	0.61	5.75	[76]
$[\text{CoCp}_2]$	2.07	1.89	1.32	[77]

Esta situación se repite tanto para el $[\text{FeCp}_2^*]^+$ como para el $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Bn}_5)_2]^+$. El orden relativo de energía de los orbitales d y sus ocupaciones se mantienen (Figura 3.5.3.2, Figura A.7). En los tres casos de ferricinio podemos observar una anisotropía claramente axial que varía ligeramente debido al cambio en la energía de la transición entre los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{xy} ya mencionada (Tabla 3.5.3.2). El valor de g_z aumenta según la energía de la primera transición disminuye. La variación de la energía de los orbitales depende del grado de distorsión Jahn-Teller del sistema que provoca la separación energética del estado ${}^2E_{2g}$. Estructuralmente lo vemos reflejado en las distancias metal-ligando y en el ángulo diedro (Tabla 3.5.3.3)

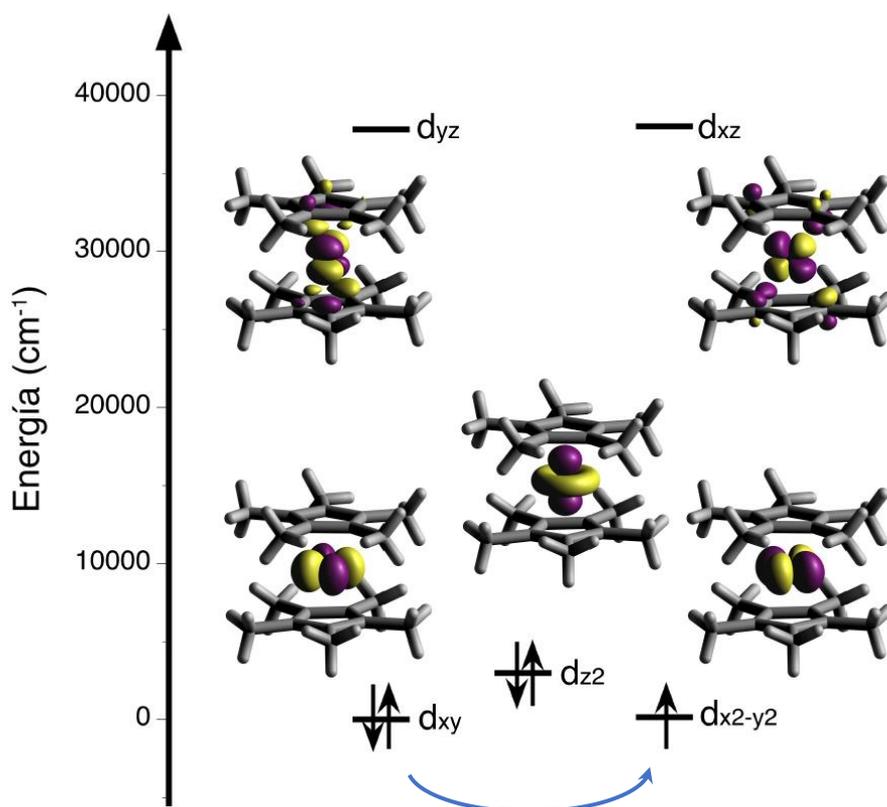

 Figura 3.5.3.2. Desdoblamiento de los orbitales d del $[\text{FeCp}_2^*]^+$ calculado con AILFT a partir de los cálculos NEVPT2.

Tabla 3.5.3.3. Comparación de las distintas componentes del tensor g entre las distintas variaciones del ferricinio y la energía del primer estado excitado, que corresponde a la energía de la transición entre los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$.

Sistema	g_x	g_y	g_z	E 1 ^{er} exc (cm ⁻¹)
[FeCp ₂] ⁺	0.61	0.61	5.75	860
[FeCp ₂ [*]] ⁺	0.99	0.99	5.42	959
[Fe(C ₅ Bn ₅) ₂] ⁺	0.38	0.38	5.86	841

Tabla 3.5.3.3. Parámetros estructurales medida del grado de distorsión debida al efecto Jahn-Teller. Se incluyen la distancia metal-centroide del anillo de Cp (Å) y el ángulo diedro medio de los cinco ángulos diedro C-centroide-centroide-C (°) que nos dice el grado de solapamiento entre los dos anillos, correspondiendo 0° a la conformación eclipsada y 36° a la conformación alternada.

Sistema	M-centroide Cp (Å)	Ángulo diedro medio (°)
[FeCp ₂] ⁺	1.647, 1.648	4.6
[FeCp ₂ [*]] ⁺	1.707, 1.724	33.8
[Fe(C ₅ Bn ₅) ₂] ⁺	1.713, 1.713	24.0

Para el caso del [FeCp₂^{*}]⁺ y del [Fe(C₅Bn₅)₂]⁺ contamos con medidas de EPR en tanto en polvo como en disolución (acetonitrilo y 2-metiltetrahidrofurano) en las que en todos los casos se puede observar una señal clara correspondiente a $g_{\parallel} \approx 4.6(1)$. Para el compuesto [Fe(C₅Bn₅)₂]⁺ se observa que g_{\parallel} es ligeramente mayor que para [FeCp₂^{*}]⁺ aunque la diferencia no es tan clara como en los cálculos. También cabe destacar la ausencia de una señal de g_{\perp} en todos los compuestos, algo ya observado previamente en distintos derivados de ferricinio.^[81,82]

La sobreestimación del tensor g en los cálculos se puede ver reflejada también en las propiedades magnéticas estáticas, magnetización y susceptibilidad, para la serie de compuestos de ferricinio, si bien se reproducen las tendencias en todos los casos (Figura 3.5.3.3, Figura A.8 y A.9).

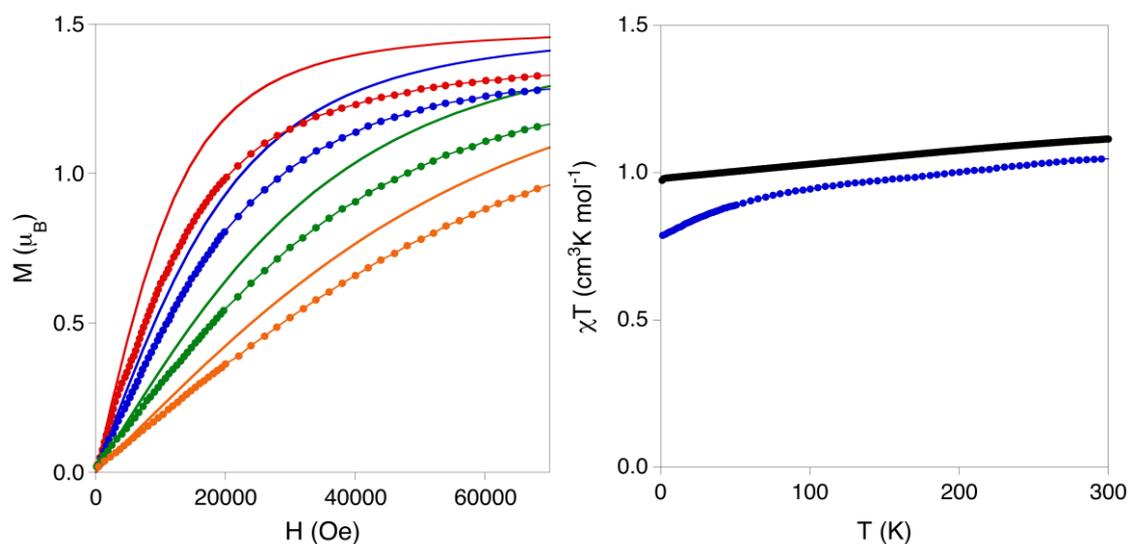


Figura 3.5.3.2. Propiedades magnéticas estáticas del $[\text{FeCp}_2^*]^+$: (izquierda) magnetización a distintas temperaturas, (rojo) 1.85 K, (azul) 3 K, (verde) 5 K, (naranja) 8 K, las líneas representan los resultados de los cálculos a nivel NEVPT2 y las líneas con punteadas las medidas experimentales; (derecha) susceptibilidad a 0.1 T, (negro) resultado obtenido a nivel NEVPT2, (azul) experimental.

3.5.4. RELAJACIÓN LENTA DEL ESPÍN EN EL FERRICINIO Y SUS DERIVADOS

Se estudió la relajación lenta del espín del ferricinio y sus derivados, en todos los casos las medidas se realizaron en la muestra policristalina. En el caso del $[\text{FeCp}_2]^+$ se estudió también la relajación al encapsularlo con 2 moléculas de α -ciclodextrina (α -CD). En todos los casos se observó relajación lenta de la magnetización tras la aplicación de un campo magnético externo. En primer lugar, se muestra el análisis realizado para los tiempos de relajación de los derivados del ferricinio, $[\text{FeCp}_2^*]^+$ y del $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Bn}_5)_2]^+$ (Tabla A.14 y A.15). Más adelante se mostrará la versión más simple del ferricinio, en la que se realizó un análisis en mayor profundidad.

Si analizamos la evolución de la velocidad de relajación en función de la temperatura y del campo para el caso del $[\text{FeCp}_2^*]^+$ (Figura 3.5.4.1) podemos observar claramente la presencia de los mecanismos Raman, debido al aumento exponencial de la dependencia con la temperatura, y directo, por el aumento de la inversa del tiempo de relajación a campos H elevados.

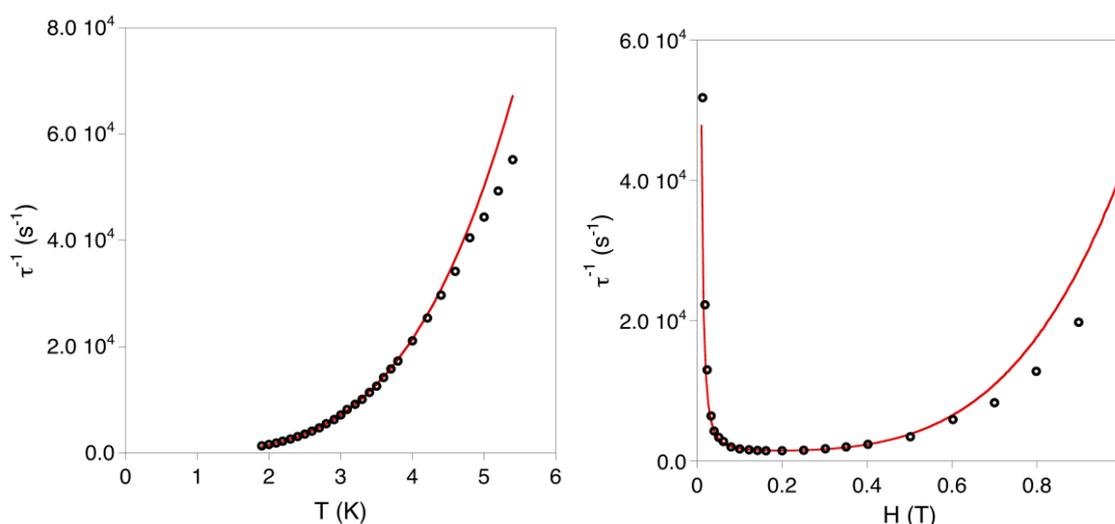


Figura 3.5.4.1. Dependencia de la inversa del tiempo de relajación del espín: (izquierda) dependencia frente a la temperatura de $[\text{FeCp}_2^*]^+$ bajo un campo externo (H) de 1500 Oe, (derecha) dependencia frente al campo a 2 K. Las líneas rojas muestran los resultados del ajuste de las Ecuaciones 3.5.4.1 y 3.5.4.2.

En base a estas observaciones iniciales, se realizó un ajuste de la dependencia con el campo a una temperatura fija de 2 K utilizando los términos Raman y directo (Ecuación 3.5.4.6). Este primer ajuste reproduce bien los datos experimentales (Figura 3.5.4.3 derecha) con $A = 2.0(2) 10^4 K^{-1}T^{-4}s^{-1}$, $e = 280(29) T^{-2}$, $f = 8.1(1) 10^5 T^{-2}$, $2^n d = 3.8(1) 10^6 s^{-1}$. Se consideró el parámetro $2^n d$ como uno sólo para minimizar los posibles efectos de la sobreparametrización.

$$\tau^{-1} = A \cdot H^4 \cdot 2 + \frac{1 + eH^2}{1 + fH^2} d 2^n \quad [3.5.4.1]$$

Ecuación 3.5.4.1. Ecuación para el ajuste de la relajación del espín en función del campo de $[\text{FeCp}_2^*]^+$.

Analizando la relajación del espín en función de la temperatura a un campo magnético de 0.15 T, fijando los valores de los distintos parámetros a los previamente obtenidos para el ajuste en función del campo tenemos como únicas variables d y n . El valor de dT^n a 2 K se restringió al previamente mostrado (Ecuación 3.5.4.2). Esta aproximación simple permite ajustar los resultados experimentales con $d = 2.72 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-3.81}$ y $n = 3.8(1)$. Valores de n como el obtenido en vez del esperado para iones de Kramers de $n = 9$ [83] sugieren la presencia de fonones tanto ópticos como acústicos en el proceso Raman. [35]

$$\tau^{-1} = 2.0 \cdot 10^4 \cdot 0.15^4 \cdot T + \frac{1 + 280 \cdot 0.15^2}{1 + 8.1 \cdot 10^5 \cdot 0.15^2} d T^n \quad [3.5.4.2]$$

Ecuación 3.5.4.2. Ecuación para el ajuste de la relajación del espín en función de la temperatura de $[\text{FeCp}_2^*]^+$. Se fijaron los valores de los parámetros según los resultados obtenidos en el ajuste de la relajación del espín en función del campo.

Si bien es cierto que la utilización del efecto túnel permitiría ajustar también la zona de campos bajos al tener una evolución similar con el campo al término Raman. Sin embargo, el término Raman es indispensable para poder realizar el ajuste de la dependencia con la temperatura ya que el término directo por sí sólo no podría justificar el aumento exponencial de la velocidad de relajación. Por lo que podemos afirmar que tras el análisis de las dependencias del tiempo de relajación por debajo de 6 K y 1 T el mecanismo Raman como el mayor responsable de esta para el compuesto $[\text{FeCp}_2^*]^+$.

Para el caso del $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Bn}_5)_2]^+$ (Figura 3.5.4.2), cabe destacar que la evolución de la relajación para este compuesto difiere de la observada en el caso del $[\text{FeCp}_2^*]^+$. Si analizamos la evolución de la velocidad de relajación en función del campo para el caso del $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Bn}_5)_2]^+$ (Figura 3.5.4.2 derecha) podemos observar una caída más pronunciada que en el caso anterior, tras la cual se estabiliza el tiempo de relajación hasta llegar la zona de los 0.3 T, en el que la velocidad aumenta al cobrar importancia el mecanismo directo. Esta caída más pronunciada sugiere la presencia de mecanismos adicionales con respecto a la situación del $[\text{FeCp}_2^*]^+$.

La presencia de mecanismos adicionales para el $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Bn}_5)_2]^+$ se confirmó tras la imposibilidad de ajustar la relajación con respecto al campo únicamente con los términos Raman y directo como en el caso del $[\text{FeCp}_2^*]^+$. La inclusión del término correspondiente al efecto túnel permite ajustar la zona, más compleja en este caso, de campos bajos (Ecuación 3.5.4.3). La influencia de este sólo es relevante en los campos más bajos, ya que tras la aplicación de un campo magnético la degeneración energética de los estados a través de los que la relajación se produce desaparece rápidamente. En el término del ajuste esto se aprecia en la dependencia con la inversa de H^2 ($\propto 1/H^2$).

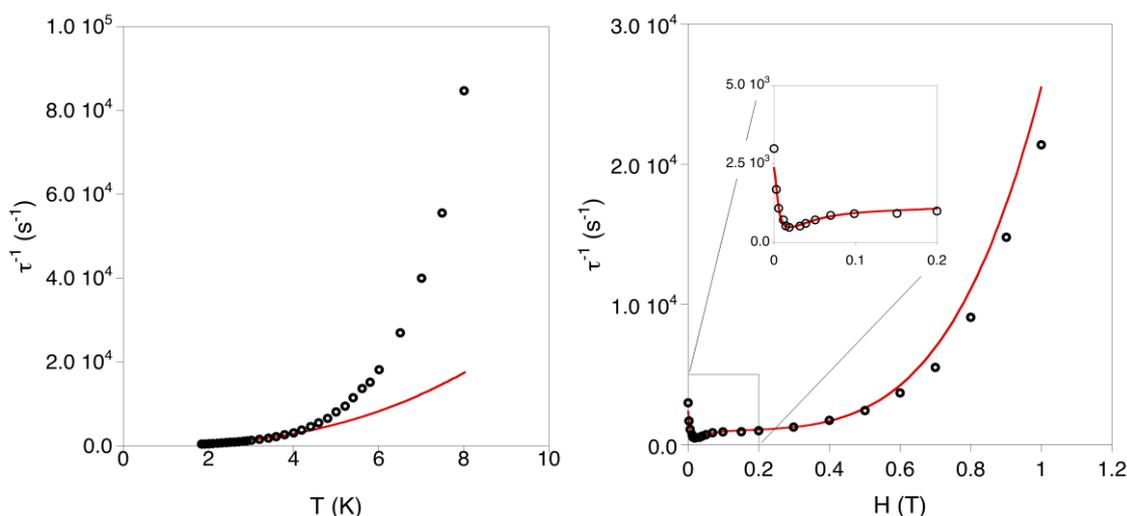


Figura 3.5.4.2. Dependencia de la inversa del tiempo de relajación del espín: (izquierda) dependencia frente a la temperatura de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Bn}_5)_2]^+$ bajo un campo externo (H) de 200 Oe, (derecha) dependencia frente al campo a 1.85 K, se muestra ampliada la región hasta 0.2 T. Las líneas rojas muestran los resultados del ajuste de las Ecuaciones 3.5.4.3 y 4.5.4.4.

$$\tau^{-1} = A \cdot H^4 \cdot 1.85 + \frac{B_1}{1 + B_2 H^2} + \frac{1 + eH^2}{1 + fH^2} d 1.85^n \quad [3.5.4.3]$$

Ecuación 3.5.4.3. Ecuación para el ajuste de la relajación del espín en función del campo de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Bn}_5)_2]^+$.

Siendo $A = 1.3(2) 10^4 K^{-1} T^{-4} s^{-1}$, $B_1 = 2.1(2) 10^3 s^{-1}$, $B_2 = 4.4(9) 10^4 T^{-2}$, $e = 1.9(5) 10^3 T^{-2}$, $f = 4.5(5) 10^2 T^{-2}$, $1.85^n d = 252(20) s^{-1}$. Siguiendo aproximación para el ajuste empleado anteriormente se agruparon las variables d y n en el ajuste con respecto al campo para minimizar los posibles efectos de la sobreparametrización. Tomando los valores obtenidos para los distintos parámetros se realizó el ajuste con respecto a la temperatura (Ecuación 3.5.4.4) obteniendo unos valores de $d = 51 s^{-1} K^{-2.6}$ y $n = 2.6(1)$. En el caso de la dependencia con la temperatura τ_{QTM}^{-1} es una constante.

$$\tau^{-1} = 1.3 10^4 \cdot 0.02^4 \cdot T + \tau_{QTM}^{-1} + \frac{1 + 1900 \cdot 0.02^2}{1 + 450 \cdot 0.02^2} d T^n \quad [3.5.4.4]$$

Ecuación 3.5.4.4. Ecuación para el ajuste de la relajación del espín en función del campo de $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Bn}_5)_2]^+$. Se fijaron los valores de los parámetros según los resultados obtenidos en el ajuste de la relajación del espín en función del campo.

En este caso el ajuste realizado, aunque suficiente para comprender la complejidad de la relajación del espín en el caso del $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Bn}_5)_2]^+$ es de menor calidad que en el caso del $[\text{FeCp}_2^*]^+$. Esto apoya nuevamente la presencia de mecanismos de relajación adicionales en el segundo caso con respecto al segundo.

Finalmente se estudió la versión más simple del ferricinio de forma más detenida tanto para la muestra en disolución de DMF como para la muestra en polvo encapsulada con dos moléculas de Alfa-ciclodextrina. Usando el modelo generalizado de Debye^[2-5] con el programa CC-FIT se ajustaron los datos presentes en los distintos diagramas Cole-Cole obteniendo así los tiempos de relajación del espín a distintas temperaturas. Los tiempos de relajación del espín a distintos campos se obtuvieron a partir de los máximos observados en la χ'' , siendo $\tau^{-1} = 2\pi\nu$. Se pueden observar dichas medidas en la Figura 3.5.4.3 para el caso del $[\text{FeCp}_2]^+$ en DMF (para el compuesto encapsulado Figura A.10).

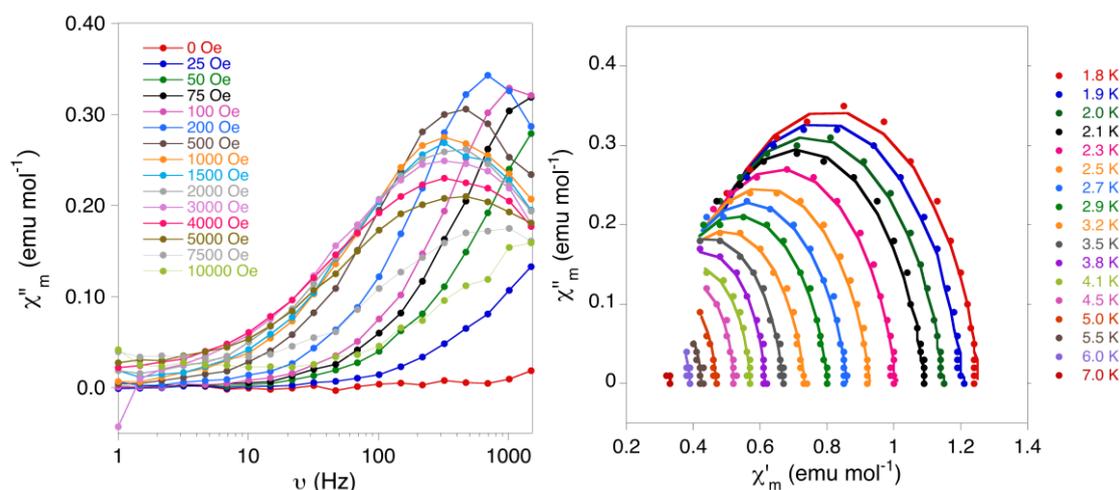


Figura 3.5.4.3. Resultados para el caso de una disolución saturada en DMF de $[\text{FeCp}_2]^+$: (izquierda) dependencia de la parte imaginaria de la susceptibilidad χ'' frente a la frecuencia bajo la aplicación de distintos campos magnéticos externos a 2 K; (derecha) Diagrama Cole-Cole de la muestra bajo la aplicación de un campo magnético de $H = 500$ Oe.

Con los tiempos de relajación del espín obtenidos (Tabla A.16 y A.17) se estudiaron los distintos mecanismos de relajación posibles utilizando la Ecuación 3.1.1 para cada compuesto. Tanto para el caso del ferricinio en disolución de DMF como para el caso del ferricinio encapsulado en dos moléculas de Alfa-ciclodextrina se consideraron todos los términos mostrados en la Ecuación 3.1.1. Para el ajuste de los datos se procedió en primer lugar con el ajuste de la dependencia con el campo. En este se realizó un ajuste preliminar por partes de los datos en función del mecanismo predominante en cada una de las regiones que se pueden distinguir en los datos: (i) a campos bajos el efecto túnel, que disminuye rápidamente con el aumento del campo aplicado, (ii) la región de campos intermedios, en la que el término Raman es el de mayor peso, y por último (iii) a campos altos, en los que el término directo por su dependencia con H^4 gobierna la relajación del sistema. Los valores obtenidos para los distintos parámetros en el ajuste por regiones preliminar se usaron como valores iniciales para el ajuste de todos los datos con la Ecuación 3.5.4.5 (Figura 3.5.4.4).

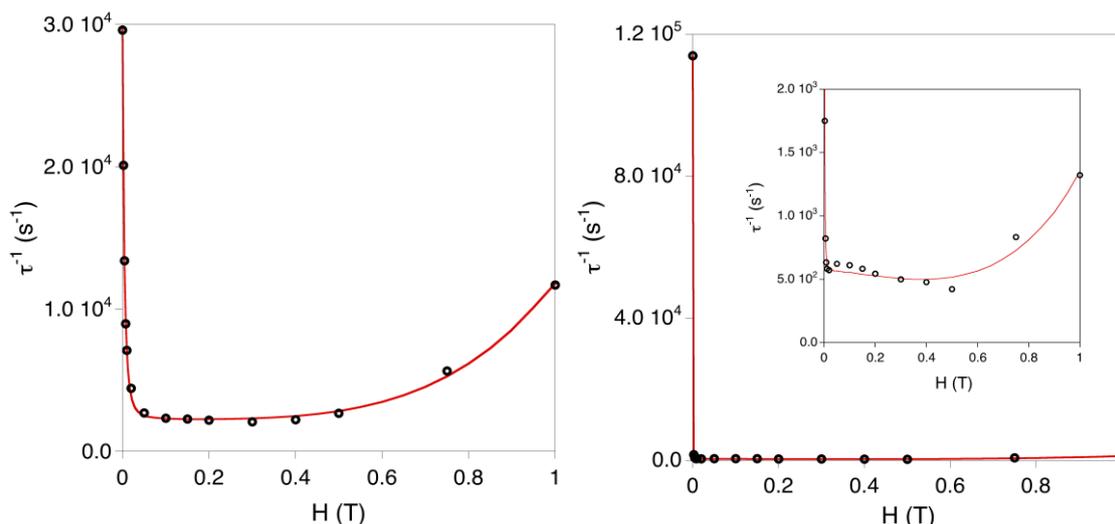


Figura 3.5.4.4. Dependencia de la inversa del tiempo de relajación del espín con el campo magnético aplicado a 2 K: (izquierda) muestra en disolución de DMF, (derecha) encapsulada con dos moléculas de Alfa-ciclodextrina, se muestra ampliada la zona de tiempos más bajos. Las líneas rojas muestran los resultados del ajuste de la Ecuación 3.5.4.5.

$$\tau^{-1} = AH^4T + \frac{B_1}{1 + B_2H^2} + d \frac{1 + eH^2}{1 + fH^2} T^n \quad [3.5.4.5]$$

Ecuación 3.5.4.5. Ecuación para el ajuste de la relajación del espín en función del campo del ferricinio en disolución de DMF y encapsulado con dos moléculas de Alfa-ciclodextrina.

Tras el ajuste de la dependencia con el campo de los tiempos de relajación se procedió al ajuste en función de la temperatura (Figura 3.5.4.5). Para ello se fijaron los valores de los distintos parámetros de los términos incluidos en la dependencia con el campo, englobados en las constantes A, K y D. De esta forma se obtuvo una expresión en la que los únicos parámetros a ajustar fueron el exponente del término Raman n y los dos parámetros del término de los modos locales C_{loc} y Δ_{loc} (Ecuación 3.5.4.6). Los valores obtenidos en ambos casos para todos los parámetros mostrados en ambos ajustes se pueden ver en la Tabla 3.5.4.1.

$$\tau^{-1} = A(H)T + K(H) + D(H)T^n + C_{loc} \frac{\exp(\Delta_{loc}/T)}{(\exp(\Delta_{loc}/T) - 1)^2} \quad [3.5.4.6]$$

Ecuación 3.5.4.6. Ecuación para el ajuste de la relajación del espín en función del campo del ferricinio en disolución de DMF y encapsulado con dos moléculas de Alfa-ciclodextrina.

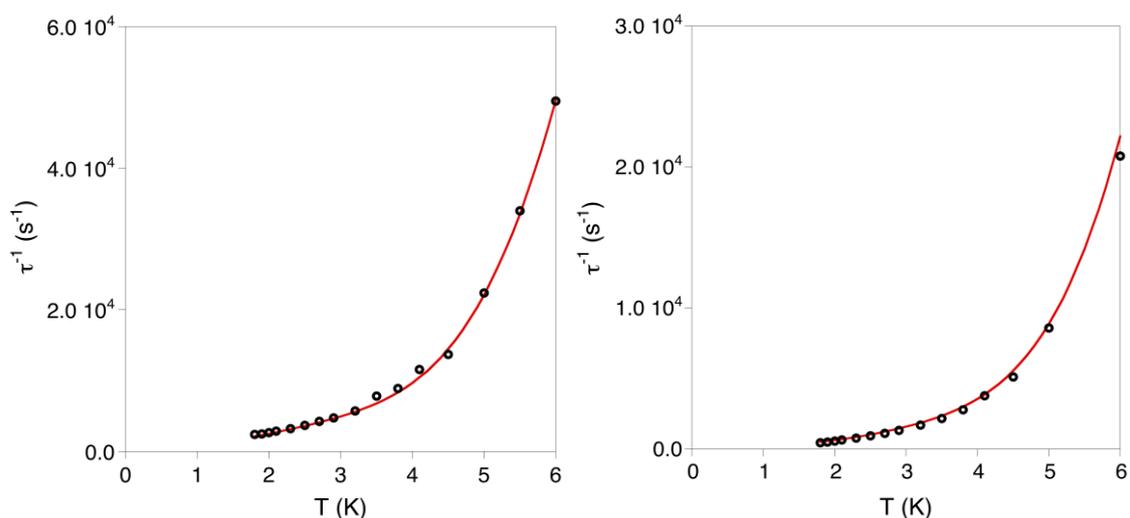


Figura 3.5.4.2. Dependencia de la inversa del tiempo de relajación del espín con la temperatura: (izquierda) muestra en disolución de DMF bajo un campo magnético externo de 500 Oe, (derecha) encapsulada con dos moléculas de Alfa-ciclodextrina bajo un campo magnético de 100 Oe. Las líneas rojas muestran los resultados del ajuste de la Ecuación 3.5.4.6.

Tabla 3.5.4.1. Valores obtenidos para los parámetros de los términos de los distintos mecanismos de relajación para el ferricinio en disolución de DMF y encapsulado con dos moléculas de Alfa-ciclodextrina.

Término	Parámetro	[FeCp ₂] ⁺ (DMF)	[FeCp ₂] ⁺ (2αCD)	Unidades
Directo	<i>A</i>	4800	461	$s^{-1}K T^{-4}$
Efecto túnel	<i>B</i> ₁	17692	11372	s^{-1}
	<i>B</i> ₂	151340	154590	T^{-2}
Raman	<i>d</i> 2 ^{<i>n</i>}	11967	565	s^{-1}
	<i>e</i>	2819	6.25	T^{-2}
	<i>f</i>	15085	8.61	T^{-2}
	<i>n</i>	1.62	2.48	
Modos locales	<i>C</i> _{loc}	1.034 10 ⁷	1.2178 10 ⁷	s^{-1}
	<i>Δ</i> _{loc}	34.2	40.6	K

En ambos casos se confirma la importancia relativa en cada región de campo magnético aplicado de los distintos mecanismos. El efecto túnel domina la región de campos más bajos y el mecanismo directo los campos más altos, quedando la zona intermedia regida por el Raman. A partir de las propias medidas se puede establecer que la encapsulación del ferricinio aumenta en gran medida los tiempos de relajación (disminuye τ^{-1}). Este

hecho se refleja en todos los parámetros de los diferentes términos del ajuste. La encapsulación muestra ser un método de disminución de la velocidad de relajación del espín mejor que la dilución de los centros paramagnéticos en un disolvente, consiguiendo en una muestra sólida, más manejable, τ^{-1} menores. Cabe destacar el uso del término de los modos locales, que nos permitirá vincular más adelante los cálculos ab initio del acoplamiento espín-fonón con las medidas experimentales.

3.5.5. ACOPLAMIENTO ESPÍN-FONÓN EN $[\text{FeCp}_2]^+$ Y $[\text{FeCp}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)]^+$

Al igual que en el capítulo 3, se estudió el acoplamiento espín-fonón, en este caso para el ferricinio y una versión monometilada de este. El objetivo fue el estudio de la variación de dicho acoplamiento ante la disminución drástica de la simetría que se produce al metilar uno de los anillos Cp, pasando el sistema de poseer un grupo puntual D_{5h} a un grupo C_s .

Se calcularon las variaciones de la componente z del tensor g a lo largo de los distintos modos normales de vibración presentes en ambas moléculas. Sólo se incluyeron en el análisis final los modos normales con energías menor o similares a las del primer estado electrónico excitado, es decir, hasta unos 1000 cm^{-1} aproximadamente. Se obtuvieron las constantes de acoplamiento de los modos normales k y el espín (C_k , Ecuación 3.5.5.1) y la evolución térmica de estos (B_k , Ecuación 3.5.5.2) que surge de tener en cuenta la población de cada modo en función de la temperatura ($\langle n_k \rangle$, Ecuación 3.5.5.3). Al igual que en Capítulo 2 para el caso de los compuestos de V^{IV} se pueden visualizar las diferentes vibraciones en el siguiente enlace (código QR también disponible en Anexos):

<https://vibracionestesis.wordpress.com/animaciones/>

$$C_k = \frac{\hbar}{4\pi} \left(\frac{\partial^2 g_z}{\partial Q_k^2} \right) \frac{1}{m_k \nu_k} \quad [3.5.5.1]$$

Ecuación 3.5.5.1. Fuerza del acoplamiento del modo k con la propiedad estudiada, en este caso la componente z del tensor g . Se trata de una magnitud adimensional.

$$B_k = C_k \langle n_k \rangle \quad [3.5.5.2]$$

Ecuación 3.5.5.2. Evolución térmica de la contribución del modo normal de vibración k a la energía del qubit en función de la componente z del tensor g .

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\nu_k/k_B T} - 1} \quad [3.5.5.3]$$

Ecuación 3.5.5.3. Número de partículas para según la estadística de Bose-Einstein para el modo normal k .

Siendo Q_k la coordenada de la distorsión, m_k la masa reducida del modo normal de vibración k y ν_k la frecuencia de este.

En la Figura 3.5.5.1 se pueden observar los resultados para el ferricinio eclipsado optimizado. Por un lado, entre las constantes de acoplamiento espín-fonón C_k destacan cuatro parejas de modos: 2/3, 7/8, 20/21 y 30/31. Los modos normales 2, 3, 7 y 8 (Figura 3.5.5.2 b y c) se tratan de movimientos las dos Cp en los que se aproximan el uno al otro girando sobre el eje formado por uno de sus enlaces C-H. También implican una pequeña oscilación de la posición del Fe. Por otro lado, las deformaciones causadas por los modos 20, 21, 30 y 31 rompen la hibridación sp^2 de los carbonos de los ligandos Cp, mediante movimientos de arriba abajo de los átomos de H como vemos para los modos 20 y 21 (Figura 3.5.5.2 d) u otras deformaciones de los anillos en los modos 30 y 31.

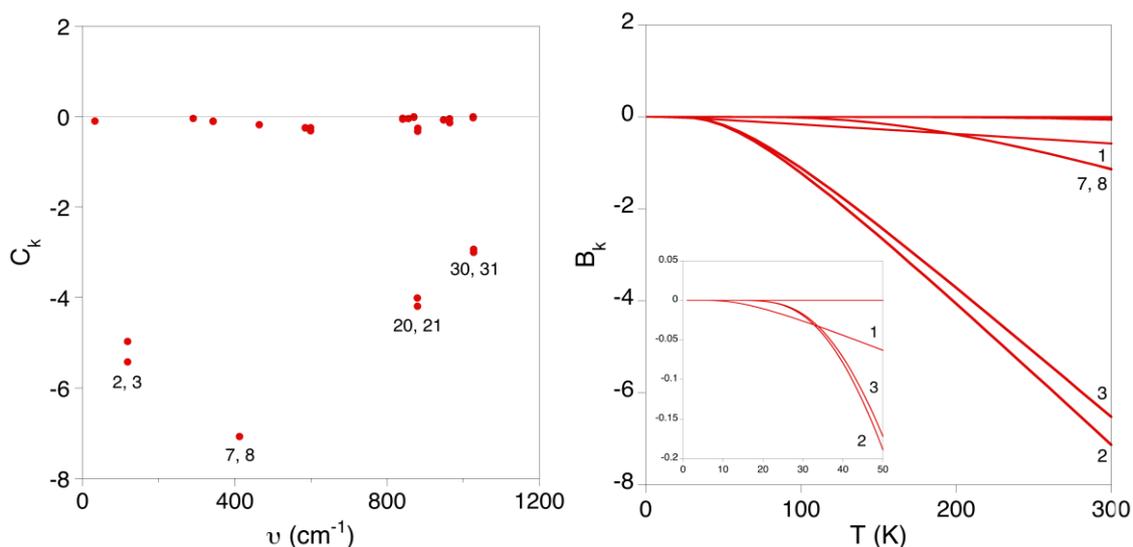


Figura 3.5.5.1. Resultados obtenidos para el $[\text{FeCp}_2]^+$: (izquierda) constantes de acoplamiento; (derecha) dependencia con la temperatura del acoplamiento con cada modo. Se indican los números de los modos destacados en ambas figuras. Inset: Acoplamiento a baja temperatura, el modo 1 a pesar de su baja constante de acoplamiento espín-fonón es predominante hasta los 30 K.

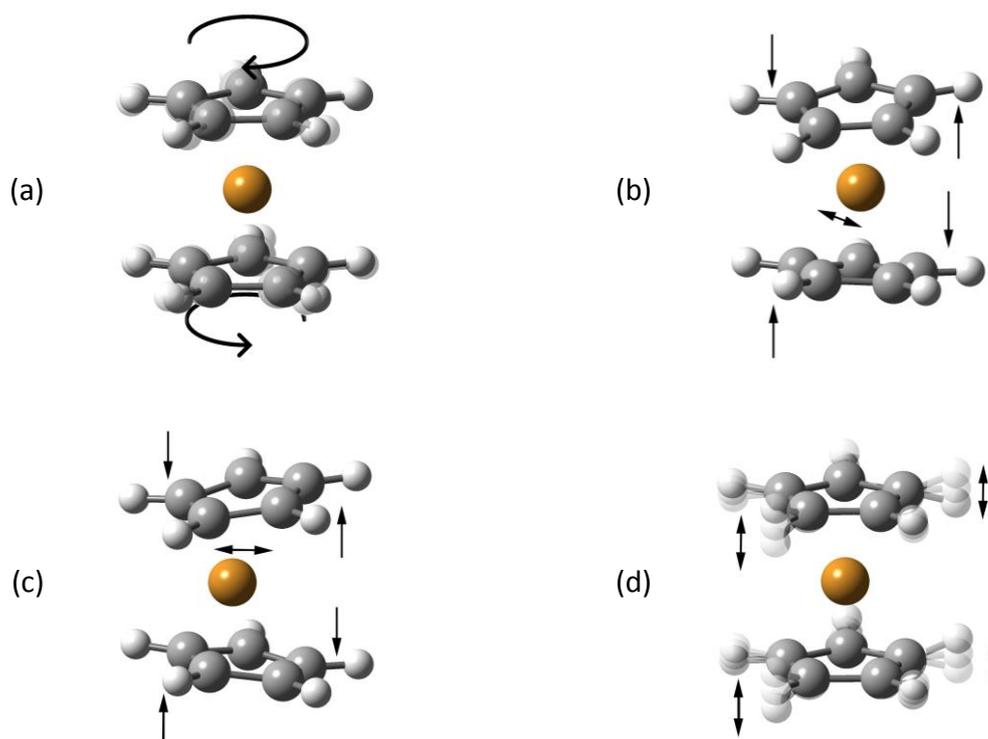


Figura 3.5.5.2. Modos normales de vibración destacados para $[\text{FeCp}_2]^+$. El sombreado y las flechas indican el movimiento principal: (a) modo 1; (b) modo 2, análogo al modo 3; (c) modo 7, análogo al modo 8; (d) modo 20, análogo al modo 21.

A pesar de esto, como ya se mostró en el capítulo 3, al estudiar la evolución térmica de los acoplamientos de los distintos modos normales k (B_k) tan sólo aquellos con una energía baja pueden llegar a ser relevantes. Los modos normales con B_k elevada son: el 1, 2/3, y 7/8. En este caso destacan especialmente los modos 2 y 3 al tener unas energías accesibles en el rango de temperaturas estudiadas (hasta 300 K) y una constante C_k elevada. Por otro lado, los modos 7 y 8 a pesar de tener las constantes de acoplamiento más elevadas no llegan a cobrar la importancia de los modos 2 y 3 debido a que su energía es más de dos veces superior a la de estos ($\approx 180 \text{ cm}^{-1}$ frente a $\approx 410 \text{ cm}^{-1}$). Por último, el modo 1 a pesar de tener una constante C_k mucho menor que el resto de los modos mencionados, debe su influencia a temperatura ambiente a su baja energía (33 cm^{-1}). La relevancia a baja temperatura de este modo se ve confirmada por el ajuste de los tiempos de relajación previo, en el que se puede observar que la frecuencia encontrada para el término de los modos locales tiene una energía de 23.7 cm^{-1} (34.2 K). Este resultado es de gran importancia al permitir conectar el término de los modos locales empleado en el ajuste matemático de los tiempos de relajación en función de la temperatura y los cálculos ab initio del acoplamiento espín-fonón.

En la Figura 3.5.5.3. se pueden observar los resultados para la versión monometilada del ferricinio: $[\text{FeCp}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]^+$. Los modos destacados en ambos casos se tratan de movimientos similares a los observados en el ferricinio original, en los que los anillos de Cp giran sobre algún eje de los enlaces C-sustituyente (H o Me) para acercarse el uno al otro. También van acompañados de la oscilación de la posición del Fe (Figura 3.5.5.4). En general podemos ver que los valores de las constantes de acoplamiento C_k son algo mayores para los modos no destacados (Figura 3.5.5.3 izquierda), lo que lleva a que más adelante al examinar el efecto de la temperatura la contribución general sea más grande. Esto se puede apreciar en la mayor amplitud del haz formado por las contribuciones de los modos menos relevantes (Figura 3.5.5.3 derecha).

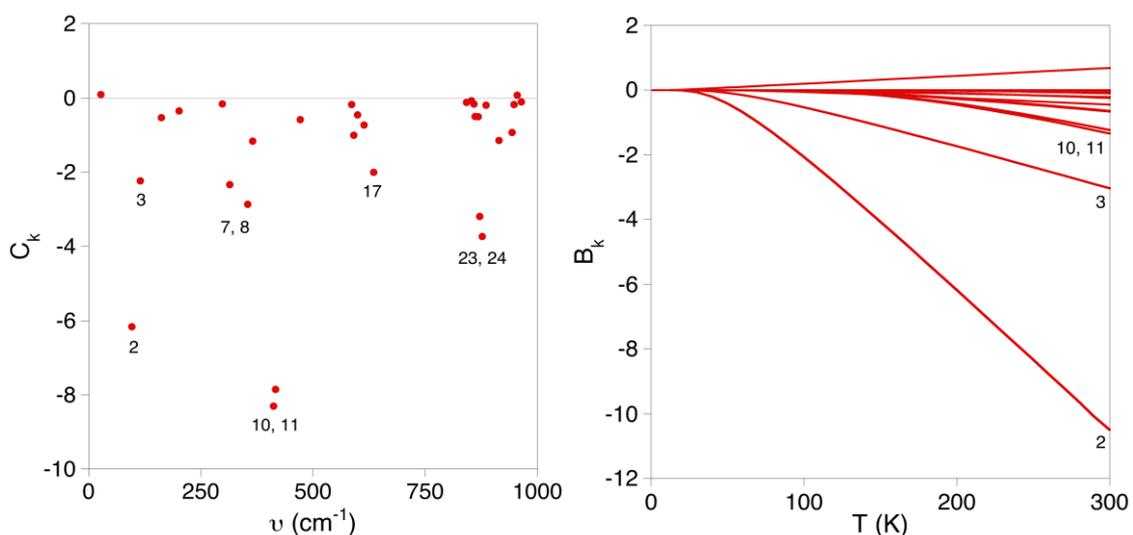


Figura 3.5.5.3. Resultados obtenidos para el $[\text{FeCp}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]^+$: (izquierda) constantes de acoplamiento; (derecha) dependencia con la temperatura del acoplamiento con cada modo. Se indican los números de los modos destacados en ambas figuras.

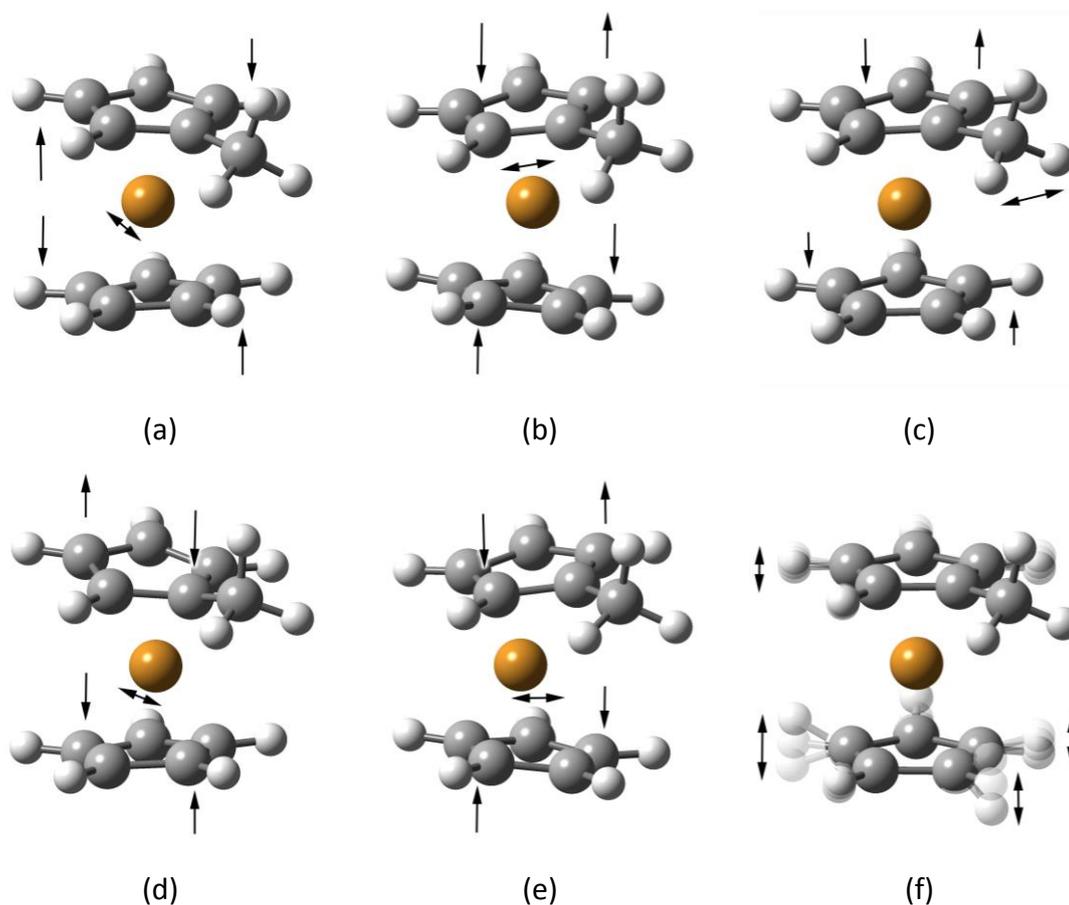


Figura 3.5.5.4. Modos normales de vibración destacados para $[\text{FeCp}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]^+$. El sombreado y las flechas indican el movimiento principal: (a) modo 2; (b) modo 3; (c) modo 7, análogo al modo 8; (d) modo 10; (e) modo 11; (f) modo 23, análogo al modo 24.

Se pueden observar claramente consecuencias de la rotura de la simetría de la molécula en las constantes de acoplamiento del $[\text{FeCp}_2]^+$ y el $[\text{FeCp}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]^+$. Además del aumento generalizado de las constantes de acoplamiento en el caso del sistema menos simétrico, cabe destacar el cambio de las constantes de acoplamiento de los modos 2 y 3. En ambos casos dichos modos normales son movimientos equivalentes, en los que los anillos de Cp giran sobre el eje formado por uno de los enlaces C-H para acercarse al otro anillo. En el caso del ferricinio estos movimientos son prácticamente idénticos, diferenciándose en el eje sobre el que giran. Esto se ve reflejado en unas constantes de acoplamiento espín-fonón muy similares. En el caso de la versión monosustituida del ferricinio ambos movimientos ya no son equivalentes por simetría por la presencia del $-\text{CH}_3$. La consecuencia directa de esto es que en este caso las constantes de acoplamiento ya no son similares, siendo esta para el modo 2 prácticamente el triple que para el modo 3 ($C_2 = -6.16$, $C_3 = -2.23$).

Por último, se comparó el efecto en la energía de los modos normales de vibración propios del ferricinio de la encapsulación de este por dos moléculas de α -ciclodextrina (α -CD). El objetivo fue comprobar si la encapsulación es beneficiosa para el acoplamiento espín-fonón, minimizando la relajación del espín en el sistema por la rigidez extra que aporta a este además de por la dilución de los centros magnéticos que causa su adición. En este caso no se realizaron los cálculos tipo CASSCF de estructura electrónica debido al tamaño del sistema. A pesar de esto, es posible comparar las energías de los modos normales de vibración con un acoplamiento importante en la estructura de ferricinio aislada, ya que como se pudo apreciar al comparar con el $[\text{FeCp}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]^+$ la relevancia relativa del tipo de movimientos se mantiene.

En la Tabla 3.5.5.1 se observa una comparación de las energías de los modos más relevantes del ferricinio con una constante de acoplamiento mayor (modos 2, 3, 7 y 8). En este caso podemos ver como la energía de los modos 2 y 3 aumenta con respecto a la molécula aislada, mientras que la de los modos más energéticos disminuye. Por lo tanto, no parece que exista un cambio con una tendencia general en el acoplamiento espín-fonón debida al encapsulamiento con la α -ciclodextrina.

Tabla 3.5.5.1. Comparación de la energía de los modos normales más relevantes por su constante de acoplamiento espín-fonón (C_k) en el compuesto aislado y en el encapsulado por la α -ciclodextrina.

Modo Eq. Ferricinio	$E_{\text{opti}} (\text{cm}^{-1})$	$E_{\alpha\text{-CD}} (\text{cm}^{-1})$
2	118.04	156
3	118.52	162.24
7	412.35	350.85
8	412.44	361.27

A pesar de esto, como hemos comprobado en el caso del ferricinio aislado los modos más relevantes para el acoplamiento espín-fonón son los que pueden ser poblados térmicamente. De esta forma, centrándonos en el caso de la frecuencia extraída del ajuste de los tiempos de relajación del sistema encapsulado podemos observar que esta es ligeramente superior a la del sistema en disolución de DMF, 28.2 cm^{-1} frente a 23.7 cm^{-1} . Este mismo aumento se puede observar en el modo normal de vibración correspondiente al mismo movimiento del modo 1 del ferricinio aislado pasando de 33 cm^{-1} en este a 44.7 cm^{-1} en el sistema encapsulado. De esta forma se observa una disminución de acoplamiento espín-fonón para el caso del sistema encapsulado.

3.6. CONCLUSIONES

Mn^{IV} tetraédrico

Se estudió la estructura electrónica y propiedades magnéticas del compuesto $\text{PhB}(\text{MesIm})_3\text{Mn}^{\text{IV}}\equiv\text{N}$. Este se trata del primer caso encontrado en el bibliografía de un compuesto de Mn^{IV} con espín $1/2$ que presenta relajación lenta de la magnetización.

El desdoblamiento de los orbitales d observado en el estudio del modelo simplificado del sistema justifica la anisotropía axial de este por la presencia de una transición electrónica entre los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$, uno lleno y otro semilleno. La anisotropía magnética disminuye al pasar al caso del complejo completo por la disminución de la simetría de este.

La relajación del espín en este caso se encuentra gobernada por el efecto túnel a través del estado fundamental, asistido por un mecanismo Raman en su dependencia con la temperatura.

Pd^I lineal

Se estudió la estructura electrónica y propiedades magnéticas de un compuesto lineal de Pd^{I} . Se observa una anisotropía de plano fácil, corroborada por el desdoblamiento de los orbitales d calculados en el que tenemos dos transiciones de los orbitales llenos d_{xz} y d_{yz} al orbital semilleno d_{z^2} .

A pesar de no ser lo más habitual, con una anisotropía magnética de plano fácil, se observa relajación lenta de la magnetización. Esta puede ser razonada utilizando únicamente un mecanismo Raman tanto para su dependencia con la temperatura como con el campo magnético aplicado.

Complejo con ligando carborano de Fe^{III}

Se estudiaron las propiedades magnéticas del compuesto $[\text{NMe}_4][3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$. Este presenta una anisotropía magnética axial, observada experimentalmente, y corroborada mediante cálculos ab initio NEVPT2. Dicha anisotropía tiene su origen como en el caso del ferricinio y sus derivados en la configuración d^5 de espín bajo con una primera excitación de baja energía entre los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$ posible por la ocupación non Aufbau de los orbitales.

La anisotropía magnética del sistema permite la existencia de relajación lenta de la magnetización, la cual puede racionalizarse por la presencia de los mecanismos de relajación directo y Raman.

Por otro lado, debido a las diferencias en las medidas de EPR en estado sólido y disolución se estudiaron los isómeros posibles del compuesto. De esta forma se concluyó que el isómero presente en el estado sólido es distinto a los presentes en disolución, justificándose así las diferencias en las medidas al ser los segundos ligeramente menos anisotrópicos.

Ferricinio y compuestos derivados

Se estudió la estructura electrónica y propiedades magnéticas de una serie de metallocenos: $[\text{CoCp}_2]$, $[\text{FeCp}_2]^+$, $[\text{FeCp}^*_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Bn}_5)_2]^+$. Para los compuestos de Fe^{III} el desdoblamiento de los orbitales d generado por la geometría sándwich da lugar a una anisotropía fuertemente axial debido a la transición electrónica entre los orbitales d_{xy} y $d_{x^2-y^2}$, que contribuye positivamente a la componente g_z al ser entre un orbital lleno a semilleno. Por otro lado, para el caso de Co^{II} la anisotropía obtenida es de plano fácil debido que la transición electrónica entre los orbitales d_{xz} y d_{yz} contribuye en este caso negativamente a la componente g_z al ser entre un orbital semilleno y otro vacío. Esto justifica la observación de relajación lenta de la magnetización en los casos de Fe^{III} y no en el Co^{II} .

Al igual que en los casos presentado anteriormente los mecanismos de relajación Raman y directo son los principales mecanismos de relajación de todos los sistemas. En el caso del ferricinio se profundizó más en el análisis de los mecanismos de relajación incluyendo también los mecanismos de efecto túnel y modos locales en el análisis. Ambos muestran ser relevantes, el primero gobierna la relajación del sistema a campos magnéticos bajos, y el segundo cobra relevancia al aumentar la temperatura.

Por último, se estudió el acoplamiento espín-fonón para el caso del $[\text{FeCp}_2]^+$ y del la versión monometilada de este $[\text{FeCp}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]^+$.^[74] Los modos normales de vibración que presentan un acoplamiento mayor, como en los casos mostrados en el capítulo 3, son aquellos que afectan más directamente al centro metálico o aquellos de más baja energía. La simetría del sistema hace que tengamos parejas de modos normales con acoplamientos prácticamente idénticos. La rotura de la simetría al pasar del ferricinio al metilferricinio provoca que dichas parejas se rompan, disminuyendo mucho el acoplamiento de alguno de los modos más relevantes para el caso del $[\text{FeCp}_2]^+$. Para el caso de los modos con una constante de acoplamiento menor en el caso del $[\text{FeCp}_2]^+$ observamos que la rotura de la simetría provoca un aumento en la fuerza de su acoplamiento, aunque en general no es drástico.

Cabe destacar especialmente que la energía encontrada para la frecuencia en el ajuste del tiempo de relajación del espín para el término de los modos locales (23.7 cm^{-1}) concuerda con la frecuencia con mayor B_k a baja temperatura (modo 1, 33 cm^{-1}), permitiendo conectar el estudio ab initio del acoplamiento espín-fonón con el ajuste matemático de los tiempos de relajación. Se observó tanto en el ajuste como en el cálculo de frecuencias del sistema encapsulado que dicha frecuencia aumenta (28.2 cm^{-1}) por lo que se puede concluir que el acoplamiento espín-fonón disminuye en el sistema encapsulado.

Por último, en todos los casos estudiados en este capítulo, se puede observar la presencia del mecanismo Raman para la relajación del espín en el que el exponente n es más bajo del habitual para otros imanes moleculares.

3.7. REFERENCIAS

- 1 M. S. Fataftah, M. D. Krzyaniak, B. Vlasisavljevich, M. R. Wasielewski, J. M. Zadrozny and D. E. Freedman, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 6707–6714.
- 2 C. Benelli and D. (Dante) Gatteschi, *Introduction to molecular magnetism : from transition metals to lanthanides*, 2015.
- 3 C. Dekker, A. F. M. Arts, H. W. de Wijn, A. J. van Duynveldt and J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B*, 1989, **40**, 11243–11251.
- 4 K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 341–351.
- 5 Y. Y.-N. Guo, G.-F. Xu, Y. Y.-N. Guo and J. Tang, *Dalt. Trans.*, 2011, **40**, 9953.
- 6 M. Atzori, E. Morra, L. Tesi, A. Albino, M. Chiesa, L. Sorace and R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 11234–11244.
- 7 E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 580–594.
- 8 S. M. J. Aubin, Z. Sun, L. Pardi, J. Krzystek, K. Folting, L.-C. Brunel, A. L. Rheingold, G. Christou and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 5329–5340.
- 9 P. L. Scott and C. D. Jeffries, *Phys. Rev.*, 1962, **127**, 32–51.
- 10 A. C. De Vroomen, E. E. Lijphart, D. Y. H. Prins, J. Marks and N. J. Poulis, *Physica*, 1972, **61**, 241–249.
- 11 R. Orbach and P. R. S. L. A, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, 1961, **264**, 485–495.
- 12 J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 426–447.
- 13 J. G. Castle and D. W. Feldman, *Phys. Rev.*, 1965, **137**, A671–A673.
- 14 S. S. Eaton, J. Harbridge, G. A. Rinard, G. R. Eaton and R. T. Weber, *Appl. Magn. Reson.*, 2001, **20**, 151–157.
- 15 M. Ding, G. E. Cutsail III, D. Aravena, M. Amoza, M. Rouzières, P. Dechambenoit, Y. Losovyj, M. Pink, E. Ruiz, R. Clérac and J. M. Smith, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 6132–6140.
- 16 A. B. Buades, V. S. Arderiu, L. Maxwell, M. Amoza, D. Choquesillo-Lazarte, N. Aliaga-Alcalde, C. Viñas, F. Teixidor and E. Ruiz, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 3825–3828.
- 17 M. Ding, A. K. Hickey, M. Pink, J. Telsner, D. L. Tierney, M. Amoza, M. Rouzières, T. J. Ozumerzifon, W. A. Hoffert, M. P. Shores, E. Ruiz, R. Clérac and J. M. Smith, *Chem. – A Eur. J.*, 2019, **25**, 10625–10632.
- 18 J. J. Scepaniak, C. S. Vogel, M. M. Khusniyarov, F. W. Heinemann, K. Meyer and J. M. Smith, *Science (80-.)*, 2011, **331**, 1049–1052.
- 19 G. E. Cutsail III, B. W. Stein, D. Subedi, J. M. Smith, M. L. Kirk and B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 12323–12336.
- 20 B. O. Roos, P. R. Taylor and P. E. M. Siegbahn, *Chem. Phys.*, 1980, **48**, 157–173.
- 21 P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.*, 1981, **74**, 2384.

- 22 F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 73–78.
- 23 H. Nakano, R. Uchiyama and K. Hirao, *J. Comput. Chem.*, 2002, **23**, 1166–1175.
- 24 C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger and J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 2001, **114**, 10252–10264.
- 25 C. Angeli, R. Cimiraglia and J.-P. Malrieu, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **350**, 297–305.
- 26 C. Angeli, R. Cimiraglia and J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 9138–9153.
- 27 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–305.
- 28 M. Atanasov, D. Aravena, E. Suturina, E. Bill, D. Maganas and F. Neese, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289–290**, 177–214.
- 29 M. Atanasov, D. Ganyushin, K. Sivalingam and F. Neese, eds. D. P. M. Mingos, P. Day and J. P. Dahl, Springer, Berlin, 2011, pp. 149–220.
- 30 F. Aquilante, J. Autschbach, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, M. G. Delcey, L. De Vico, I. Fdez. Galván, N. Ferré, L. M. Frutos, L. Gagliardi, M. Garavelli, A. Giussani, C. E. Hoyer, G. Li Manni, H. Lischka, D. Ma, P. Å. Malmqvist, T. Müller, A. Nenov, M. Olivucci, T. B. Pedersen, D. Peng, F. Plasser, B. Pritchard, M. Reiher, I. Rivalta, I. Schapiro, J. Segarra-Martí, M. Stenrup, D. G. Truhlar, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancoillie, V. Veryazov, V. P. Vysotskiy, O. Weingart, F. Zapata and R. Lindh, *J. Comput. Chem.*, 2016, **37**, 506–541.
- 31 B. O. Roos, in *Lecture Notes in Quantum Chemistry*, ed. B. O. Roos, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 58th edn., 1992, p. 177.
- 32 P. Å. Malmqvist, B. O. Roos and B. Schimmelpfennig, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **357**, 230–240.
- 33 B. O. Roos, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, V. Veryazov and P.-O. Widmark, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 6575–9.
- 34 B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Å. Malmqvist, V. Veryazov and P.-O. O. Widmark, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 2851–2858.
- 35 K. N. Shrivastava, *Phys. status solidi*, 1983, **117**, 437–458.
- 36 F. H. Allen, *Acta Cryst. B*, 2002, **58**, 380.
- 37 F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, 2018, **8**, e1327.
- 38 T. Nakajima and K. Hirao, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 385–402.
- 39 C. Masalles, J. Llop, C. Viñas and F. Teixidor, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 826.
- 40 J. Plešek, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 269–278.
- 41 R. N. Grimes, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th edn., 1999.
- 42 P. Bauduin, S. Prevost, P. Farràs, F. Teixidor, O. Diat and T. Zemb, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2011, **50**, 5298–5300.
- 43 M. Uchman, V. Ďordovič, Z. Tošner and P. Matějček, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2015, **54**, 14113–14117.
- 44 M. F. Hawthorne, J. I. Zink, J. M. Skelton, M. J. Bayer, C. Liu, E. Livshits, R. Baer and

- D. Neuhauser, *Science*, 2004, **303**, 1849–51.
- 45 A. K. Singh, A. Sadrzadeh and B. I. Yakobson, , DOI:10.1021/JA104544S.
- 46 S. M. Gao and N. S. Hosmane, *Russ. Chem. Bull.*, 2014, **63**, 788–810.
- 47 C. Viñas, F. Teixidor and R. Núñez, *Inorganica Chim. Acta*, 2014, **409**, 12–25.
- 48 A.-I. Stoica, C. Viñas and F. Teixidor, *Chem. Commun.*, 2009, **0**, 4988.
- 49 T. García-Mendiola, V. Bayon-Pizarro, A. Zaulet, I. Fuentes, F. Pariente, F. Teixidor, C. Viñas and E. Lorenzo, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 5786–5797.
- 50 R. Núñez, I. Romero, F. Teixidor and C. Viñas, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 5147–5173.
- 51 C. Viñas, S. Gomez, J. Bertran, F. Teixidor, C. Viñas, S. Gomez, J. Bertran, J.-F. Dozol and H. Rouquette, *Chem. Commun.*, 1998, **0**, 191–192.
- 52 C. Viñas, S. Gomez, J. Bertran, F. Teixidor, J.-F. Dozol and H. Rouquette, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 3640–3643.
- 53 T. C. Li, A. M. Spokoyny, C. She, O. K. Farha, C. A. Mirkin, T. J. Marks and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 4580–4582.
- 54 J. F. Valliant, K. J. Guenther, A. S. King, P. Morel, P. Schaffer, O. O. Sogbein and K. A. Stephenson, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **232**, 173–230.
- 55 Z. J. Leśnikowski, *J. Med. Chem.*, 2016, **59**, 7738–7758.
- 56 M. S. Fataftah, J. M. Zadrozny, S. C. Coste, M. J. Graham, D. M. Rogers and D. E. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 1344–1348.
- 57 M. Atzori, L. Tesi, E. Morra, M. Chiesa, L. Sorace and R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 2154–2157.
- 58 J. M. Zadrozny and D. E. Freedman, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 12027–12031.
- 59 M. Atzori, L. Tesi, S. Benci, A. Lunghi, R. Righini, A. Taschin, R. Torre, L. Sorace and R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 4338–4341.
- 60 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. Montgomery, J. A., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, 2009.
- 61 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- 62 M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 3654–3665.

- 63 B. G. Johnson, P. M. W. Gill and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5612–5626.
- 64 T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel and P. V. R. Schleyer, *J. Comput. Chem.*, 1983, **4**, 294–301.
- 65 P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta*, 1973, **28**, 213–222.
- 66 P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 270–283.
- 67 W. R. Wadt and P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 284–298.
- 68 P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 299–310.
- 69 M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani and V. Barone, *J. Comput. Chem.*, 2003, **24**, 669–681.
- 70 V. Barone and M. Cossi, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 1995–2001.
- 71 N. F. Chilton, R. P. Anderson, L. D. Turner, A. Soncini and K. S. Murray, *J. Comput. Chem.*, 2013, **34**, 1164–75.
- 72 J. H. Ammeter, *J. Magn. Reson.*, 1978, **30**, 299–325.
- 73 K. D. Warren, in *Structure and Bonding, Vol. 33*, 1976, pp. 45–159.
- 74 L. Escalera-Moreno, N. Suaud, A. Gaita-Ariño and E. Coronado, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, **8**, 1695–1700.
- 75 C. Elschenbroich, *Organometallics*, 3rd edn., 2016.
- 76 B. M. Yamin, H. K. Fun, K. Sivakumar, B. C. Yip and O. B. Shawkataly, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, 1996, **52**, 600–602.
- 77 M. Y. Antipin, R. Boese, N. Augart and G. Schmid, *Struct. Chem.*, 1993, **4**, 91–101.
- 78 A. Schäfer, C. Huber and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 5829–5835.
- 79 B. Klingert and G. Rihs, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, 1991, **10**, 255–265.
- 80 A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard and W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10024–10035.
- 81 K. M. Chi, J. C. Calabrese, W. M. Reiff and J. S. Miller, *Organometallics*, 1991, **10**, 688–693.
- 82 P. Zanella, A. Cinquantini, S. Mangani, G. Opromolla, L. Pardi, C. Janiak and M. D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 1994, **471**, 171–177.
- 83 A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, 1970.

Capítulo 4: Anisotropía magnética en complejos de Yb^{III}

4.1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Desde la aparición del primer imán unimolecular (Single-Molecule Magnet, SMM en inglés) con lantánidos^[1] se han sintetizados un gran número de complejos de estos que exhiben dicho comportamiento.^[2-5] La relajación lenta del espín en SMM se debe a la presencia de una barrera energética relativamente elevada que controla la inversión del espín. En el caso de los lantánidos, el momento angular del sistema no está descrito solo por el espín electrónico debido a la casi completa degeneración de los orbitales f, que no cancela la contribución orbital del momento angular. De esta forma, la descripción más correcta del sistema se da en base al término fundamental, en el caso del Yb^{III}, $^2F_{7/2}$ ($S = 1/2$, $L = 3$, $J = 7/2$). Debido a esto, para el caso de los lantánidos los estados entre los que se produce la relajación del espín son los distintos estados M_J en los que se desdobra el término fundamental por el desdoblamiento debido al campo cristalino. En el caso de los metales de transición estudiados previamente estos sólo poseen dos estados al tener un espín fundamental $S=1/2$, mientras que para el Yb^{III} tenemos 8 al tener $J=7/2$. Esto diferencia el caso del Yb^{III} de los casos con metales de transición estudiados previamente.

Entre los SMM de lantánidos se encuentran algunos de los compuestos con propiedades récord. El compuesto $[Dy(O^tBu)_2(py)_5][BPh_4]$ ^[6] posee la barrera energética calculada más

elevada (1815 K) y el sistema $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Dy}(\eta^5\text{-Cp}^{\text{iPr5}})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ^[7] con la temperatura de bloqueo más alta (80 K), esto es, la temperatura máxima a la cual se puede seguir observando la histéresis propia de los imanes unimoleculares.

Para conseguir estas barreras elevadas es necesario sintetizar compuestos que, por la distribución espacial de sus ligandos, consigan maximizar tanto la anisotropía magnética del sistema como la energía entre su estado fundamental y excitados. Para ello, se debe tener en cuenta la densidad electrónica del centro metálico. La densidad electrónica en el caso de los orbitales f puede tomar tres formas distintas: prolato, expandida verticalmente; oblato, expandida ecuatorialmente; o isotrópica, esférica. Cada lantánido tiene una forma conocida de dicha densidad en base a su término fundamental (Figura 4.1.1).



Figura 4.1.1. Posibles formas de la densidad electrónica del centro metálico en lantánidos: (izquierda) prolato; (centro) oblato; (derecha) esférica.

Cabe destacar que, para un mismo lantánido, aunque la forma general de su densidad sea prolato u oblato, los distintos estados M_J pueden acercarse o alejarse más de esta descripción (Figura 4.1.2).^[8] De esta forma, para el caso del Yb^{III}, el estado $M_J = 7/2$ es el de mayor carácter prolato y a medida que disminuye M_J disminuye el carácter prolato del sistema llegando a ser oblato para el $M_J = 1/2$.

Conociendo la densidad electrónica de un lantánido, la manera de conseguir una barrera elevada es minimizar las interacciones metal-ligando, mayoritariamente electrostáticas, de forma que la interacción entre la densidad electrónica del metal y los ligando sea mínima en el estado fundamental y se maximice al tratar de invertir el espín al pasar del M_J paralelo al antiparalelo (Figura 4.1.2).^[8] Siguiendo con el ejemplo del Yb anterior, la interacción metal-ligando también puede estabilizar de forma preferente ciertos estados M_J frente a otros: Una disposición ecuatorial de la densidad electrónica de los ligandos favorecerá los estados con mayor carácter prolato (en el Yb^{III}, $M_J = 7/2$) mientras que una distribución axial favorecerá los de menor carácter prolato y mayor carácter oblato (en el Yb^{III}, $M_J = 1/2$).

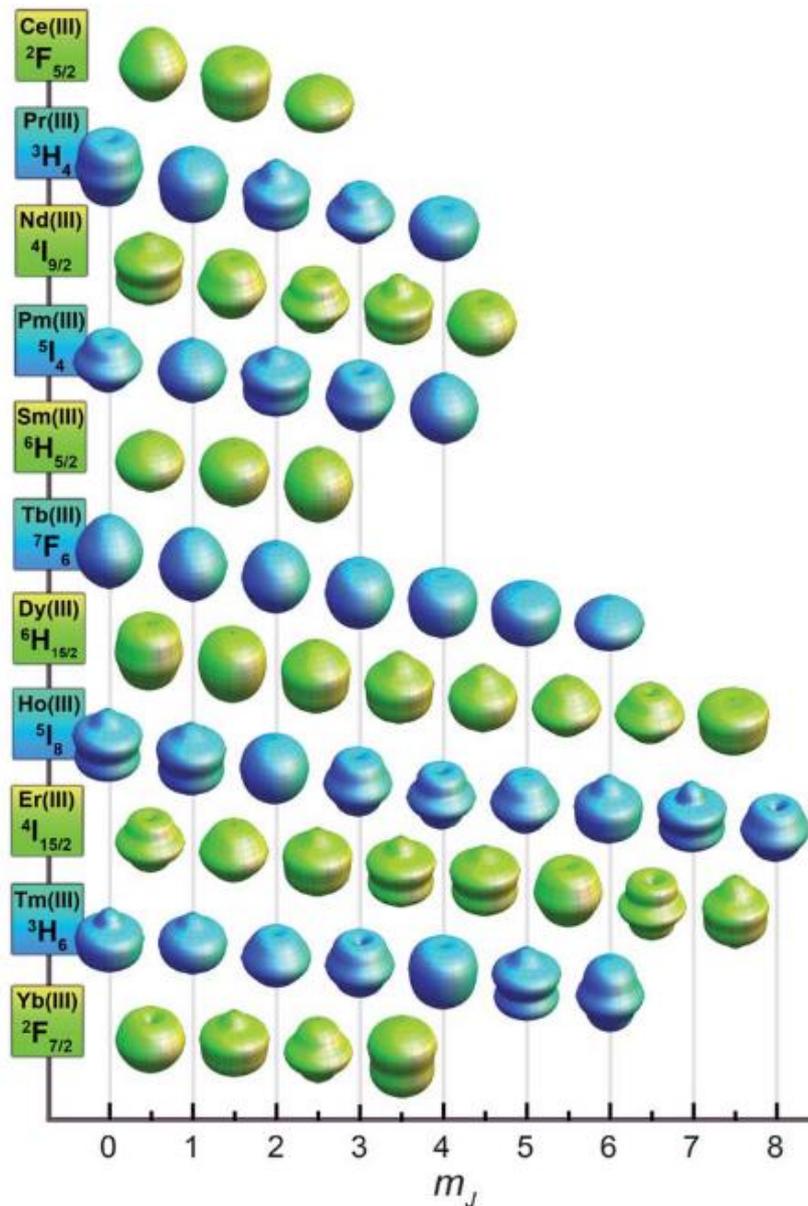


Figura 4.1.2. Aproximaciones de la dependencia angular de la densidad de carga total para los distintos m_J para el estado fundamental de cada Ln^{III}. [8]

Existen cuatro mecanismos que provocan la relajación del espín en los SMM:^[9,10] (i) mecanismo tipo Orbach, que implica un salto térmico de la barrera a través de una interacción espín-fonón; (ii) relajación directa, el acoplamiento con un fonón permite el paso a un estado con el espín invertido; (iii) mecanismo tipo Raman, se produce una excitación por acoplamiento espín-fonón a un estado intermedio al que le sigue una desexcitación a través de otro acoplamiento del espín con un fonón llegando a un estado con el espín invertido; y efecto túnel cuántico, tanto a través del estado fundamental como de los distintos estados excitados.

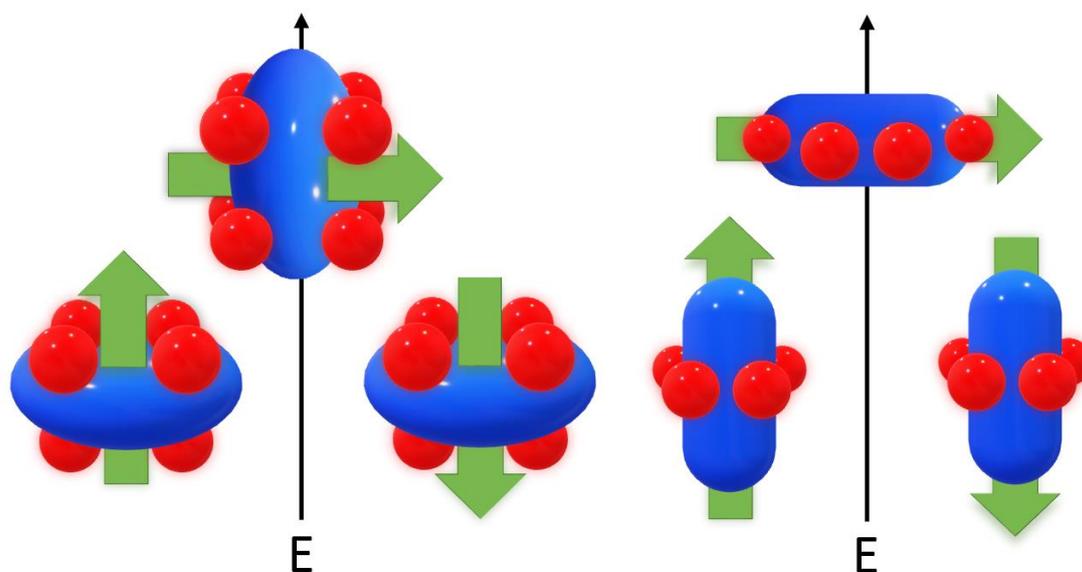


Figura 4.1.2. Distribuciones del campo cristalino formado por los ligandos (rojo) que maximizan la anisotropía de los lantánidos en función de su densidad electrónica (azul): oblatos (izquierda) y prolato (derecha). Se muestran las configuraciones de baja y alta energía durante la inversión del espín para los dos tipos de densidades.

Uno de los objetivos dentro del campo de investigación de los SMM con lantánidos es el análisis de su estructura electrónica y el cálculo de la relevancia de los distintos caminos de relajación, siendo posible predecir si es importante o no para el caso del efecto túnel cuántico y el mecanismo tipo Orbach. En este sentido, en nuestro grupo se realizó un estudio detallado de la estructura electrónica y relajación del espín para el caso de compuestos de Dy^{III} al ser el foco de la mayoría de los esfuerzos dentro de los SMM de lantánidos.^[11] El interés general por el Dy^{III} se basa, por un lado, en que se trata de un ion de Kramer, lo que garantiza la presencia de un estado fundamental degenerado que facilita el posible comportamiento de imán unimolecular, y por otro, en un estado fundamental ${}^6H_{15/2}$ con elevada anisotropía al tener un valor de J elevado (al tener un número impar y más de la mitad de la capa f llena de electrones). De dicho estudio se concluyó que las barreras más elevadas para la relajación del espín y la mayor axialidad de la anisotropía se da en los complejos de menor coordinación, concretamente dicoordinados. Experimentalmente, estos sistemas han sido un blanco sintético importante pero la obtención de una baja coordinación estable que no evolucione a números de coordinación mayores ha impedido la obtención de compuestos de este tipo. La alternativa que está dando resultados hasta el momento son los complejos disprocenos mencionados previamente en los que, aunque estrictamente no tenemos un número de coordinación 2 el metal se encuentra coordinado a dos anillos aromáticos. El Dy^{III} es un ejemplo de lantánido con densidad electrónica oblata mientras que el Yb^{III}, como ya hemos mencionado, es prolato. Por lo que aplicando el modelo electrostático

previamente comentado se espera un comportamiento radicalmente diferente. Para ello, en primer lugar, se validará la metodología empleada con una serie de compuestos que experimentalmente muestran relajación lenta del espín. Posteriormente se crearán distintos modelos que permitan explorar los distintos números de coordinación (entre 2 y 10) con la metodología previa, con el fin de establecer una relación entre las propiedades del sistema y la geometría de coordinación. Finalmente, se compararán las conclusiones extraídas de los modelos generados con las propiedades de los SMM conocidos y con una serie de complejos sin medidas de relajación del espín para predecir su comportamiento o no como SMM.

4.2. DETALLES COMPUTACIONALES

Se realizaron cálculos de estructura electrónica en una serie de compuestos de Yb^{III} que muestran relajación lenta del espín bajo un campo magnético externo (Field-Induced Single Molecule Magnet, field-induced SMM en inglés) empleando las estructuras experimentales obtenidas por difracción de rayos-X: [Yb(trensal)]^[12], [Yb(Tpz)₂(Bpz)]^[13], [YbCp*(DAD)(THF)]^[14] (Figura 4.2.1).

Los cálculos realizados fueron CASPT2^[15] con el programa MOLCAS 8.0.^[16] Se añadieron los efectos del acoplamiento espín-órbita mediante la interacción de estados en espacio activo restringido (restricted active space state interaction en inglés, RASSI).^[17] Se utilizaron para los distintos elementos las correspondientes bases ANO-RCC^[18–20] con una contracción orbital en el nivel TZV: Yb {8s7p4d3f2g}; B, C, N y O {4s3p2d1f}; H {2s1p}. Con el código SINGLE_ANISO, incluido en MOLCAS, se analizaron los distintos caminos de relajación para los imanes unimoleculares (Efecto túnel a través del estado fundamental y los distintos estados excitados y el mecanismo de Orbach) siendo estos la integral entre los dos estados involucrados con el operador momento magnético como fue propuesto por la regla de oro de Fermi.^[21–23] También se calcularon los parámetros de campo cristalino del multiplete fundamental del Yb y la anisotropía del tensor *g* para el estado fundamental. Además, con dicho código también se obtuvo la magnetización y la susceptibilidad de los distintos compuestos de forma que se pudo comparar con la información experimental disponible.

Una vez validada la metodología se llevaron a cabo los mismos cálculos CASPT2/RASSI/SINGLE_ANISO en los modelos creados ([Yb(H₂O)_n]³⁺ y [Yb(OH)₃(H₂O)_{n-3}]) utilizando para los distintos elementos las correspondientes bases ANO-RCC^[18–20] con una contracción orbital en el nivel TZV: Yb {8s7p4d3f2g}; O {4s3p2d1f}; H {2s1p}. Los hidrógenos presentes en todos los modelos creados fueron optimizados con el campo de fuerzas universal^[24] incluido en el programa Cerius².^[25]

Por último, en una serie de sistemas de Yb^{III} sin medidas de la relajación del espín, se realizaron cálculos CASPT2/RASSI/SINGLE_ANISO en base a las predicciones realizadas en base a los modelos estudiados. Los sistemas estudiados fueron: [Yb(DBP)₃]^[26], [YbCp₃]^[27], [Yb(NPPh₃)₄]⁻^[28] y [Yb(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂]^[29] (Figura 4.2.1). Los cálculos en los sistemas [Yb(DBP)₃], [Yb(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂] y [Yb(NPPh₃)₄]⁻ se realizaron sólo a nivel RASSCF debido a que por su tamaño el cálculo a nivel CASPT2 se vuelve computacionalmente inaccesible. Se utilizaron las correspondientes bases ANO-RCC con las siguientes contracciones orbitales Yb {8s7p4d3f2g}; Si y P {5s4p2d1f}; C, N y O {4s3p2d1f}; H {2s1p}.

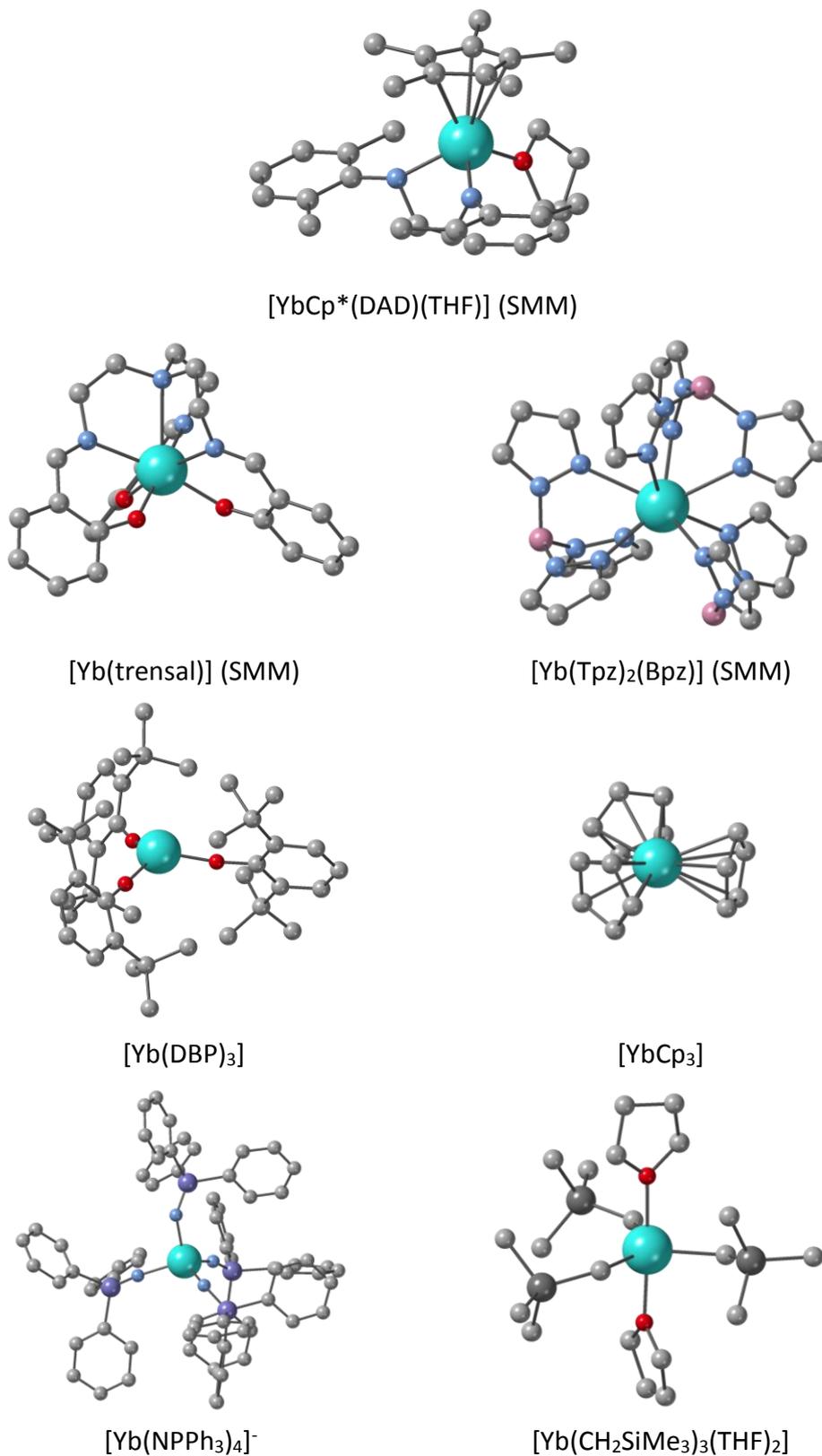


Figura 4.2.1. Estructuras cristalinas de los casos experimentales estudiados. Verde, Yb; rosa, B; gris, C; azul, N; rojo, O; gris oscuro, Si; azul Oscuro, P. H omitidos para mayor claridad. Entre paréntesis se indican los imanes unimoleculares confirmados experimentalmente.

4.3. VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA

Se realizaron cálculos en tres de los ejemplos de SMM de Yb^{III}: [Yb(trensal)], [Yb(Tpz)₂(Bpz)] y [YbCp*(DAD)(THF)] con el objetivo de contrastar la metodología (Apartado 2.5) que se utilizará con los modelos más adelante.

El complejo [Yb(trensal)] se trata de un complejo de Yb^{III} con el ligando trensal (2,2',2''-tris(salicililimino)triethylamina) con un número de coordinación 7 y geometría de octaedro cofiado en el que la distancia del nitrógeno axial es más larga que la del resto de átomos dadores. De los casos estudiados es el que posee la mayor cantidad de información espectroscópica y magnética, destacando que fue el único ejemplo con medidas de EPR encontrado.

Se compararon los picos de absorción y emisión con las energías relativas obtenidas para los distintos estados M_J obtenidos en los que se reproduce casi exactamente los resultados experimentales. El cálculo es especialmente preciso en los estados de más baja energía que son los que definen las propiedades magnéticas (Figura 4.3.1 derecha). También se compararon los resultados de EPR obtenidos con el tensor *g* calculado para el estado fundamental. Las medidas muestran un tensor con una componente axial menor que la calculada ($g_{\parallel} = 4.29$ frente a $g_{\parallel} = 4.99$) pero con una componente perpendicular menor ($g_{\perp} = 2.90$ frente a $g_{\perp} = 3.80$). El cálculo también nos muestra que el tensor *g* es colineal con el eje C₃ de la molécula (Figura 4.3.1 izquierda).

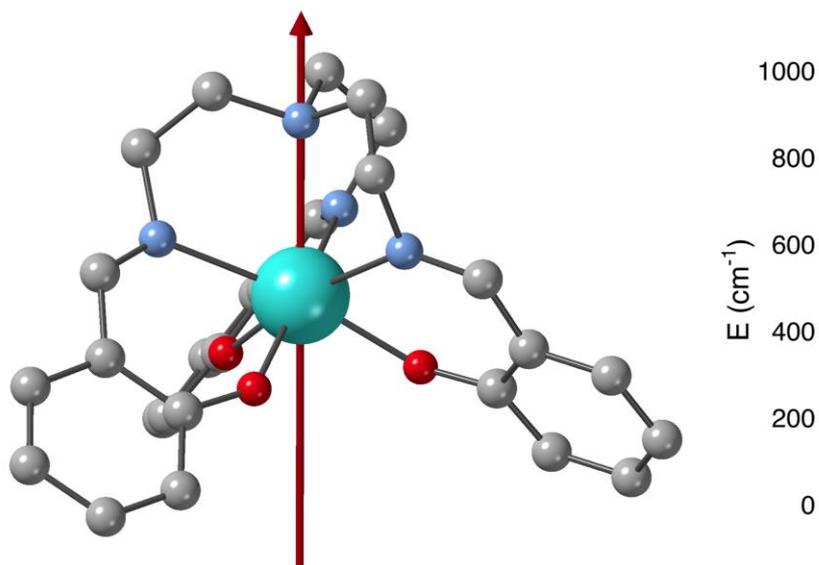


Figura 4.3.1. (Izquierda) Representación de la componente z del tensor *g* para el complejo [Yb(trensal)]. El tensor es colineal con el eje C₃ de la molécula. (Derecha) Comparación de las energías relativas de los estados de baja energía provenientes de ²F_{7/2} obtenidas de las medidas de emisión y absorción con los cálculos de MOLCAS. Azul, experimental; rojo, resultados CASPT2/RASSI.

Por otro lado, las medidas de magnetización y susceptibilidad obtenidas en el cálculo concuerdan con los resultados experimentales obtenidos para la muestra policristalina (Figura 4.3.2). La magnetización experimental satura en torno a $1.7 \mu_B$ mientras que la teórica en torno a algo más de $1.5 \mu_B$. Tanto la susceptibilidad experimental como teórica no llegan a saturar subiendo de forma continua hasta los 300 K a unos $2.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$.

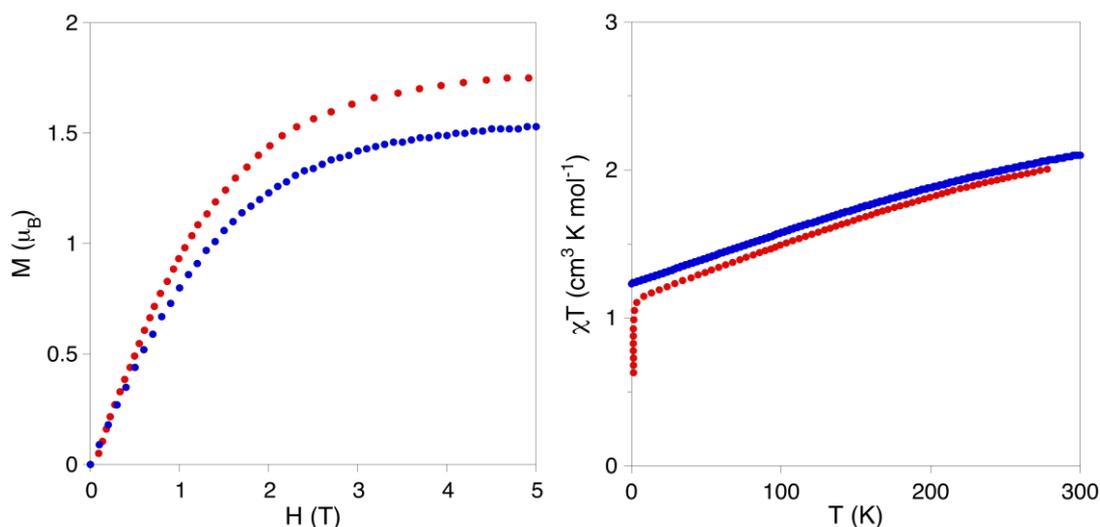


Figura 4.3.2. Comparación de las propiedades magnéticas de [Yb(trensal)] observadas experimentalmente en la muestra policristalina (rojo) y en los cálculos CASPT2 (azul): (izquierda) magnetización; (derecha) susceptibilidad.

La relevancia de los distintos mecanismos de relajación del espín extraída de la integral momento magnético entre los distintos estados muestra que el efecto túnel en el estado fundamental es un camino efectivo para la relajación en este complejo. Esto encaja con la necesidad de tener presente un campo magnético externo para experimentar el comportamiento de imán unimolecular.

En los casos de los complejos [Yb(Tpz)₂(Bpz)] y [YbCp*(DAD)(THF)] las únicas medidas experimentales que permiten la comparación con los cálculos son las curvas de magnetización y susceptibilidad que en ambos concuerdan de forma razonable.

En el complejo [Yb(Tpz)₂(Bpz)] la susceptibilidad pasa de unos $0.90 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a baja temperatura a $2.70 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a temperatura ambiente, con una magnetización de $\approx 1.7 \mu_B$ a 5 T. La susceptibilidad calculada para el complejo también comienza en unos $0.90 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a baja temperatura llegando hasta $2.50 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a temperatura ambiente, con una magnetización de $\approx 1.3 \mu_B$ a 5 T (Figura 4.3.3).

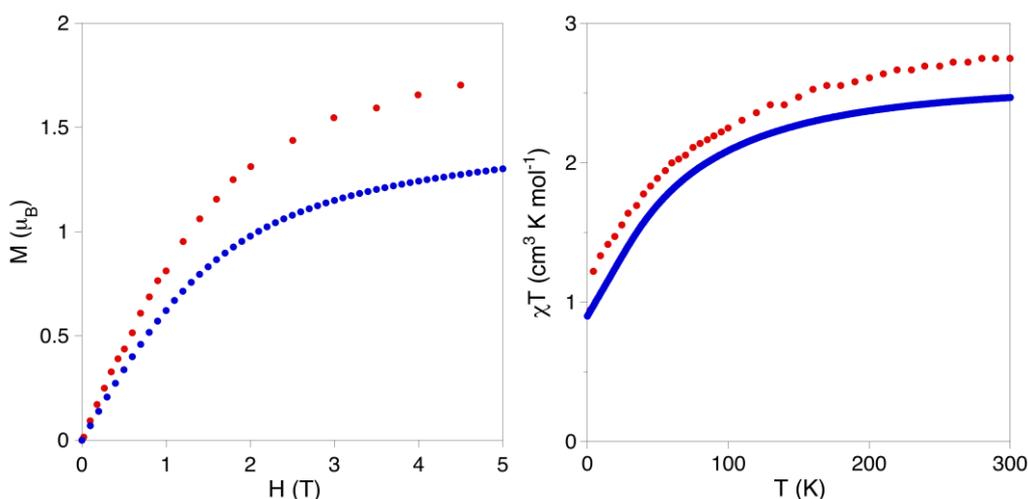


Figura 4.3.3. Comparación de las propiedades magnéticas de $[\text{Yb}(\text{Tpz})_2(\text{Bpz})]$ observadas experimentalmente (rojo) y en los cálculos CASPT2 (azul): (izquierda) magnetización; (derecha) susceptibilidad.

Por otro lado, para el complejo $[\text{YbCp}^*(\text{DAD})(\text{THF})]$ la susceptibilidad pasa de $1.15 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a baja temperatura a $2.27 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a temperatura ambiente, con una magnetización de $1.76 \mu_B$ a 7 T. La susceptibilidad calculada para el complejo comienza en valores superiores de $1.60 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 1.8 K llegando hasta valores similares a los experimentales a temperatura ambiente ($2.37 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$), con una magnetización de $1.69 \mu_B$ a 7 T (Figura 4.3.4).

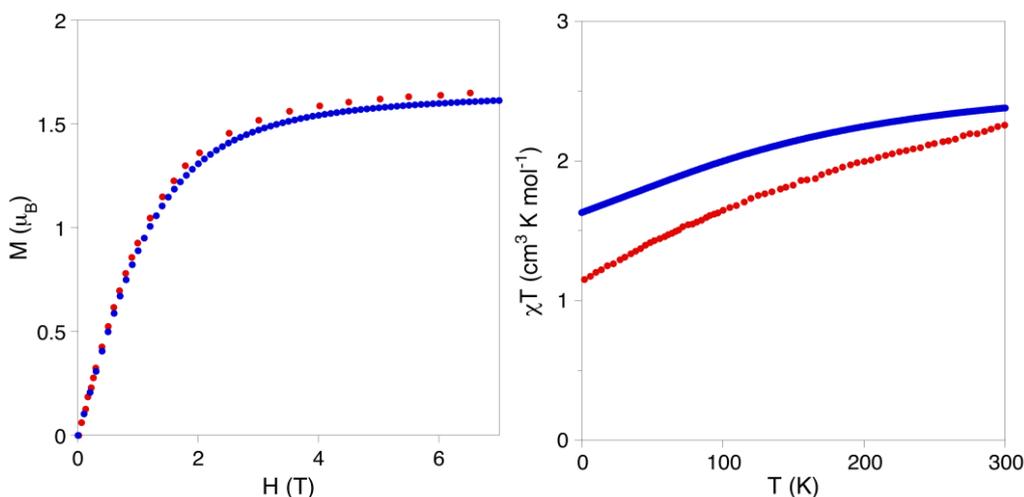


Figura 4.3.4. Comparación de las propiedades magnéticas de $[\text{YbCp}^*(\text{DAD})(\text{THF})]$ observadas experimentalmente (rojo) y en los cálculos CASPT2 (azul): (izquierda) magnetización; (derecha) susceptibilidad.

En vista de que los cálculos reproducen el comportamiento magnético se analizaron los distintos mecanismos de relajación del espín disponibles en ambos compuestos. Una vez más, teniendo experimentalmente dos SMM inducidos por campo, la relajación por efecto túnel cuántico a través del estado fundamental se espera sea efectiva (valores para la integral momento magnético superiores a 0.1: $[\text{Yb}(\text{Tpz})_2(\text{Bpz})]$, 0.18; $[\text{YbCp}^*(\text{DAD})(\text{THF})]$, 0.50).

4.4. CONSTRUCCIÓN DE LOS MODELOS

Para el análisis de la anisotropía de los complejos de Yb^{III} en primer lugar se realizó una búsqueda en la Cambridge Structural Database (CSD)^[30] de todas las estructuras con átomos de Yb presentes en esta. De las 3030 estructuras con cationes Yb encontradas se filtraron aquellas conteniendo Yb^{II} y aquellas en las que el estado de oxidación del Yb no era explícito. El número final de estructuras fue 1144, siendo el número de coordinación 8 el más frecuente (Figura 4.4.1).

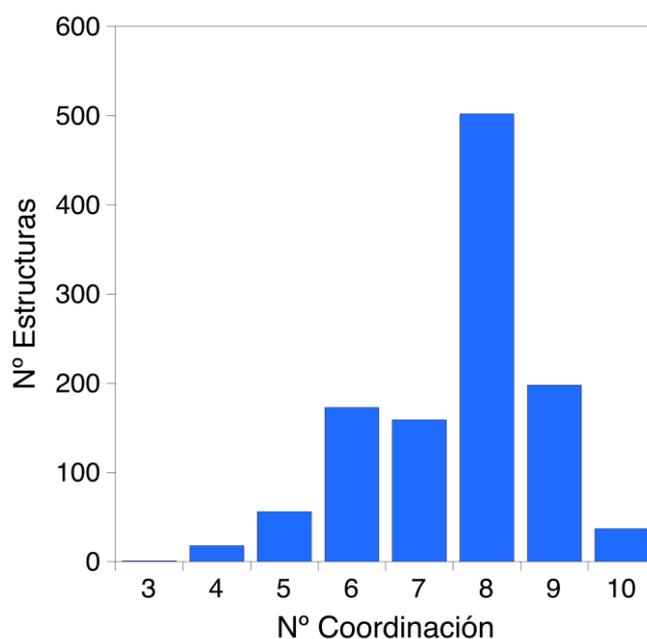


Figura 4.4.1. Número de estructuras encontradas por número de coordinación (hasta NC=10).

Se determinó la geometría de los entornos de coordinación de las 1144 estructuras con el programa SHAPE.^[31] Se establecieron los casos más comunes en cada número de coordinación (Figuras A.11-A.17). Las geometrías más comunes para los números de coordinación encontrados junto con algunas geometrías típicas de los números de coordinación más bajos se incluyeron en el conjunto de modelos utilizados en el estudio (Figura 4.4.2). A través del modelo electrostático popularizado por Long^[8] sabemos que la distribución de carga de los ligandos tendrá una influencia importante en la anisotropía magnética de nuestros complejos modelo de Yb^{III}. Para comprobar este efecto se crearon dos conjuntos distintos de modelos. En primer lugar, uno con todos los ligandos iguales y neutros, seleccionándose para esto el H₂O, [Yb(H₂O)_n]³⁺ (Figura 4.4.2). En segundo lugar, se modificó el primer set cambiando alguno de los ligandos H₂O por OH⁻ para conseguir compuestos neutros, [Yb(OH)₃(H₂O)_{n-3}]. En el caso de los modelos con número de coordinación dos estos tienen una carga +1 (Figura A.20). Las propiedades magnéticas de los sistemas con lantánidos son sensibles a la posición de los H,^[3,32,33] por lo que se realizó una optimización de las posiciones de los átomos de hidrógeno con un método de campos de fuerzas usando el programa Cerius².^[25] En

cuanto a las distancias de enlace Yb-O, en ambos modelos se tomó una distancia homogénea de 2.53 Å, resultado de la suma de los radios covalentes del Yb (1.87 Å) y O (0.66 Å).^[34] Esta distancia, algo mayor que la distancia promedio encontrada en la CSD (2.31 Å), se utilizó para minimizar las interacciones entre los ligandos en los números de coordinación superiores.

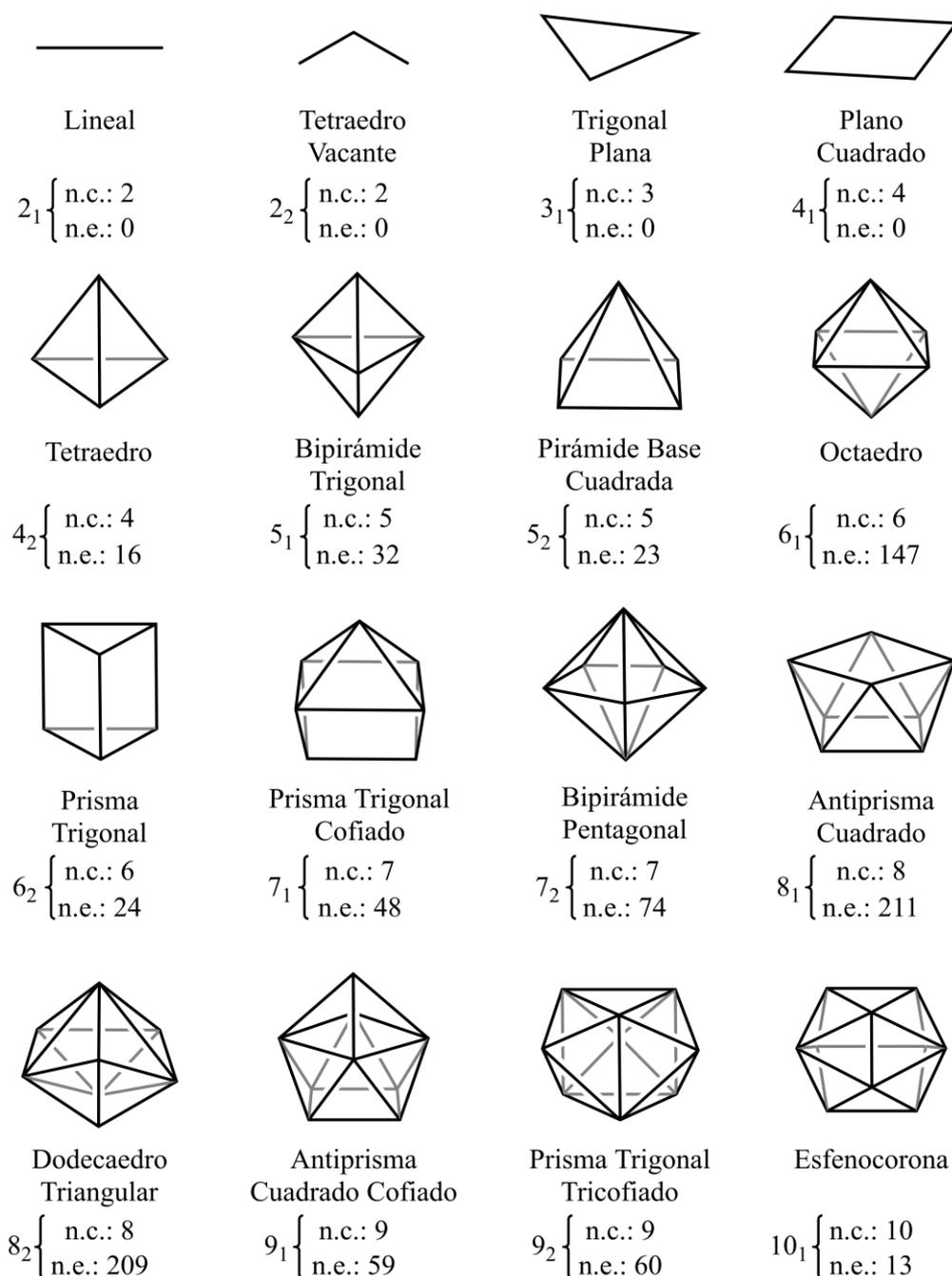


Figura 4.4.2. Modelos geométricos utilizados para las distintas series de modelos $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$. Los vértices indican la posición del O de los ligandos. Los modelos utilizados para los modelos neutros $[\text{Yb}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{n-3}]$ surgen por modificación de estos. Se incluye el código del modelo junto al número de coordinación (n.c.) y el número de estructuras experimentales encontradas con dicha geometría (n.e.).

4.5. ANÁLISIS DE LA ANISOTROPÍA DE LOS MODELOS

En primer lugar, se analizaron los resultados del conjunto más pequeño, es decir, los modelos $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$. En la Figura 4.5.1 se pueden ver los valores obtenidos para el tensor g en la forma de g_{\parallel} (g_{zz}) y g_{\perp} (la suma vectorial de g_{xx} y g_{yy}) de los distintos modelos, la energía de los distintos estados para cada modelo y el mecanismo de relajación del espín principal en cada caso.

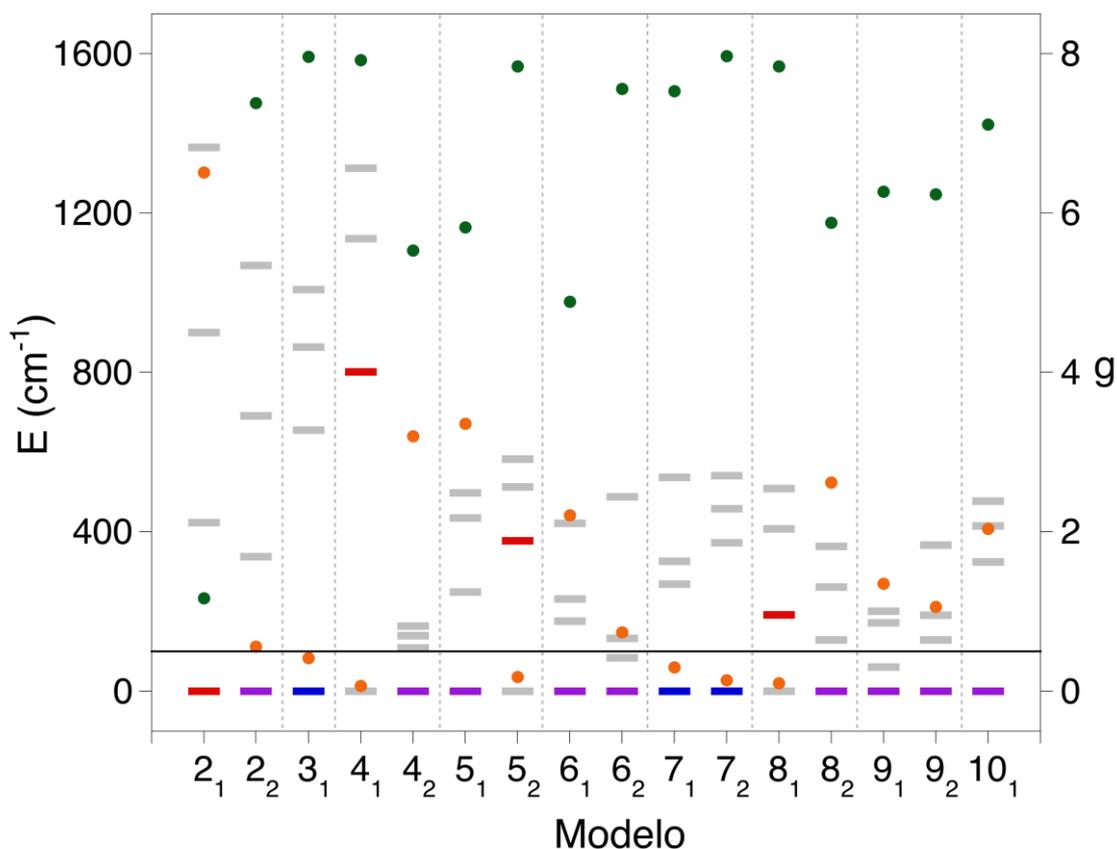


Figura 4.5.1. Histograma para todos los $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$, numerados como se muestra en el apartado 3.4, en el que se muestran los resultados obtenidos a nivel CASPT2/RASSI. Se muestran los valores para g (g_{\parallel} , puntos verdes; g_{\perp} , puntos naranjas). Las líneas horizontales corresponden a la energía de los dobletes de Kramer, resaltándose en color el estado a través del cual se produce la relajación del espín: (rojo) a través de efecto túnel cuántico; (azul) mediante mecanismo tipo Orbach; (violeta) o una mezcla de los dos. La marca horizontal negra a 0.5 valor de g_{\perp} marca el límite de valor de g_{\perp} a partir del cual el efecto túnel cuántico empieza a ser relevante.

Se puede establecer una correlación entre g_{\perp} y la integral momento magnético entre los estados del doblete fundamental (Figura A.18). Esta refleja la probabilidad de la relajación por efecto túnel en el estado fundamental, de forma que para $g_{\perp} < 0.50$ este camino para la relajación del espín no es relevante (valor de la integral < 0.10 , valor en el que ya se espera un mecanismo de relajación eficiente). Esta condición parece

cumplirse en casos en los que se evita colocar ligandos en el eje z distribuyendo una mayor cantidad de ligandos (o todos) en el plano ecuatorial del modelo (Figura 4.5.2). En todos los modelos estudiados la relajación del espín se produce a través del estado fundamental o primer excitado, mediante efecto túnel u Orbach. En la Figura 4.5.2 podemos ver la componente z del tensor g para los casos con relajación del espín a través del primer estado excitado. En el modelo plano cuadrado este es perpendicular al plano de los ligandos y se desvía ligeramente al añadir un ligando axial en el modelo de pirámide base cuadrada y algo más al pasar al antiprisma cuadrado.

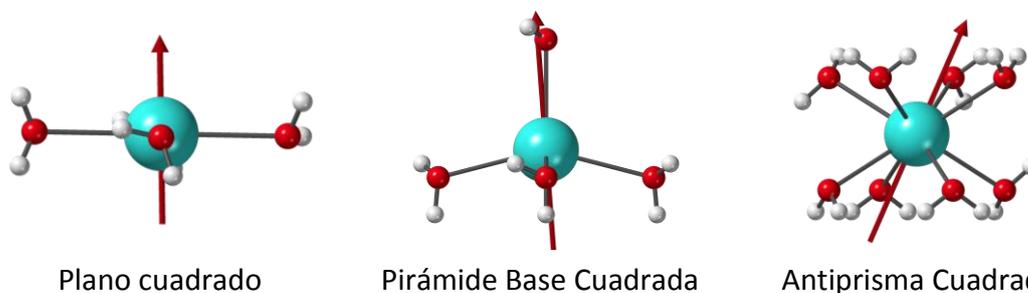


Figura 4.5.2. Componente z del tensor g (flecha roja) para los distintos modelos con relajación del espín a través del primer estado excitado. Verde, Yb; Rojo, O; Blanco, H.

Estas disposiciones de los ligandos permiten acomodar la densidad electrónica del Yb^{III} (prolato) generando una situación de alta energía en la inversión del espín que actúa de barrera. Como se discutió en el Apartado 4.1, los distintos estados M_J del Yb^{III} se aproximan más o menos a la definición de forma prolato y oblato. En nuestro caso interesa conocer las distribuciones de los ligandos que estabilizan en el estado fundamental el estado de $M_J = 7/2$ al ser el más prolato de los accesibles para el Yb^{III}. Esto en principio debería maximizar la anisotropía y elevar la energía de la barrera. Esto se puede observar al analizar el porcentaje del estado $M_J = 7/2$ dentro de la función de onda del estado fundamental. En los casos en los que el tanto por ciento de $M_J = 7/2$ es más elevado presentan una mayor diferencia a favor de la g_{\parallel} frente a g_{\perp} (Figura A.19).

Tras estas primeras observaciones se procedió a analizar los resultados de los modelos neutros $[\text{Yb}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{n-3}]$ (Tabla A.21, A.22, A.23). A diferencia de los modelos anteriores, al poseer ligandos cargados, permiten ver de forma más clara la interacción de la distribución espacial de los ligandos y su densidad de carga con el átomo de Yb.

Al igual que en el caso de los modelos con ligando H₂O se puede establecer, por un lado, una correlación entre la componente perpendicular del tensor g y el efecto túnel (Figura 4.5.3), y por otro, entre la componente paralela del tensor g y el porcentaje del estado $M_J = 7/2$ en el estado fundamental (Figura 4.5.4). En ambos casos la correlación es prácticamente idéntica al caso de los modelos con sólo ligando H₂O. Esto implica que conociendo la anisotropía del tensor g podríamos predecir a priori la composición aproximada del estado fundamental del sistema y la importancia del efecto túnel en la relación de su espín.

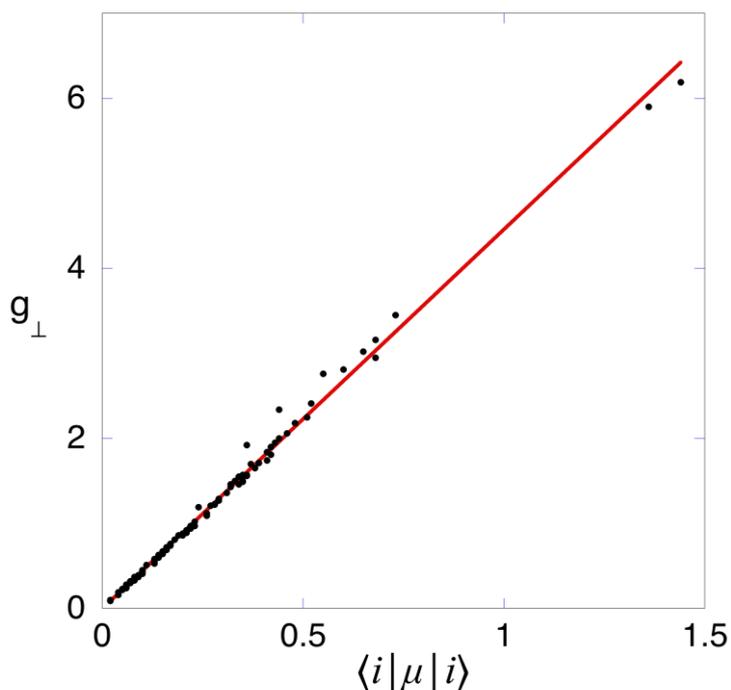


Figura 4.5.3. Correlación ($r^2 = 0.994$) entre la componente perpendicular del tensor g y el valor de la integral momento magnético entre los estados del doblete fundamental que representan la probabilidad de la relajación por efecto túnel cuántico para los modelos $[\text{Yb}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{n-3}]$.

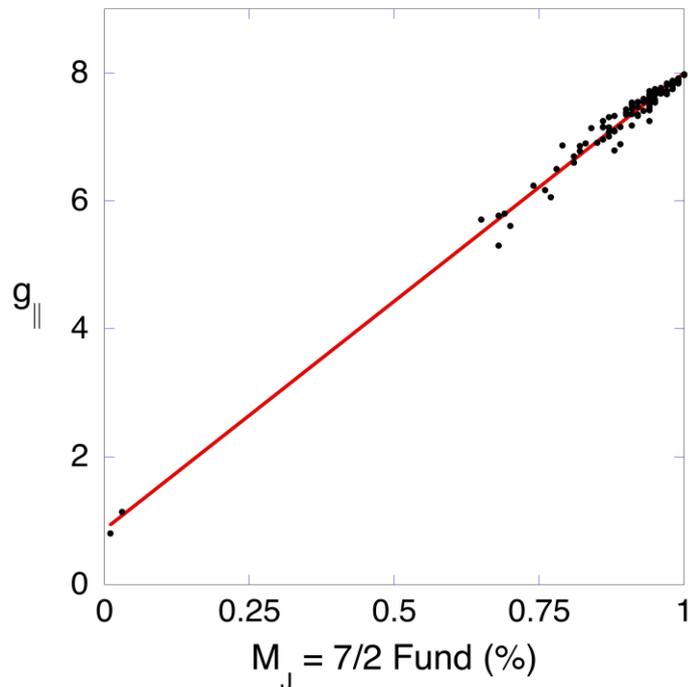


Figura 4.5.4. Correlación ($r^2 = 0.985$) entre la componente paralela del tensor g y el porcentaje del estado $M_J = 7/2$, el estado M_J más prolato entre los disponibles para el Yb^{III}, dentro del estado fundamental para los modelos $[\text{Yb}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{n-3}]$.

Entre los 107 modelos estudiados, 24 no cuentan con relajación por efecto túnel en el estado fundamental. De estos 24 caben destacar 4 modelos en los que tampoco se espera relajación por mecanismo Orbach desde el estado fundamental, por lo que en principio serían candidatos a ser imanes unimoleculares en ausencia de campo externo (Figura 4.5.5a).

Un análisis más detallado de estas estructuras permite ver que al igual que en el caso de los modelos con exclusivamente ligando H₂O la mejor situación es aquella que distribuye la mayor densidad electrónica de los ligandos en un plano, minimizando la densidad de los ligandos en las posiciones axiales perpendiculares a este. Esta es la más beneficiosa para las propiedades buscadas: maximización del carácter axial del tensor g y minimización de los caminos de relajación desde el estado fundamental. Debido a las observaciones comunes a ambos modelos se realizaron cálculos en distintos modelos construidos en base este criterio, añadiendo un modelo plano cuadrado con 4 ligandos OH⁻, un octaedro y una bipirámide pentagonal con ligandos OH⁻ en el plano ecuatorial (Figura 4.5.5b).

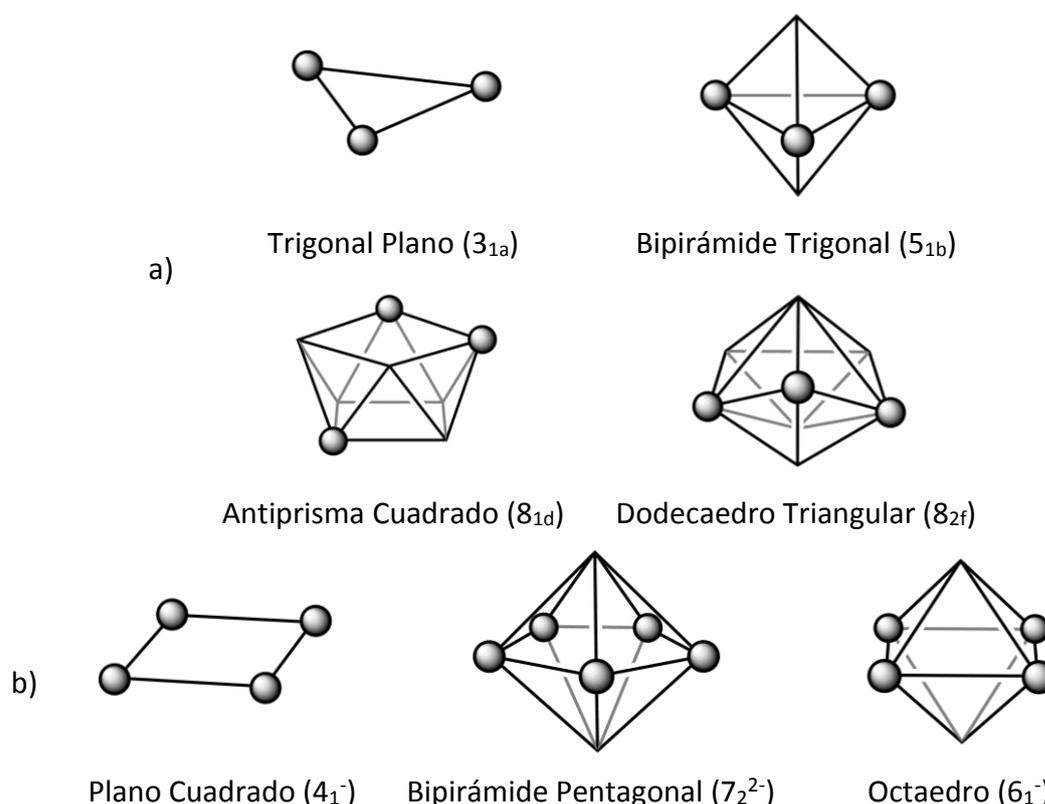


Figura 4.5.5. a) Modelos $[\text{Yb}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{n-3}]$ con relajación lenta del espín a través de un estado distinto al fundamental. Las letras diferencian entre las distintas distribuciones de carga en los modelos. b) Modelos calculados en base a los resultados de los anteriores modelos en los que los ligandos cargados se han colocado en el plano ecuatorial. Se muestra la carga alterada de cada complejo en los tres casos. Tanto en los modelos neutros como cargados los vértices indican la posición del O de los ligandos H₂O y las esferas los O de los ligandos OH⁻.

Para el caso de los modelos cargados cabe destacar que en general no se espera relajación del espín desde el estado fundamental, siendo la excepción a esto el modelo plano cuadrado en el que existe relajación mediante mecanismo Orbach. En los todos los casos destacados (Figura 4.5.5, Tabla A.24), con excepción del compuesto plano cuadrado, la barrera esperada sería alta, siendo una estimación de esta la energía del estado a través del cual se espera exista un mecanismo de relajación del espín relevante. Las distintas barreras se encontrarían entre los 500 y 800 cm⁻¹ (≈ 700 -1100 K) exceptuando los casos de los modelos trigonal plano (3_{1a}) y bipirámide pentagonal (7₂²⁻) en los que la relajación se produciría a través del tercer estado excitado situado a unos 1660 cm⁻¹ en ambos casos (≈ 2380 K) (Figura 4.5.6). De esta forma se han encontrado una serie de geometrías propicias para la creación de imanes unimoleculares de Yb^{III} en ausencia de campo magnético externo.

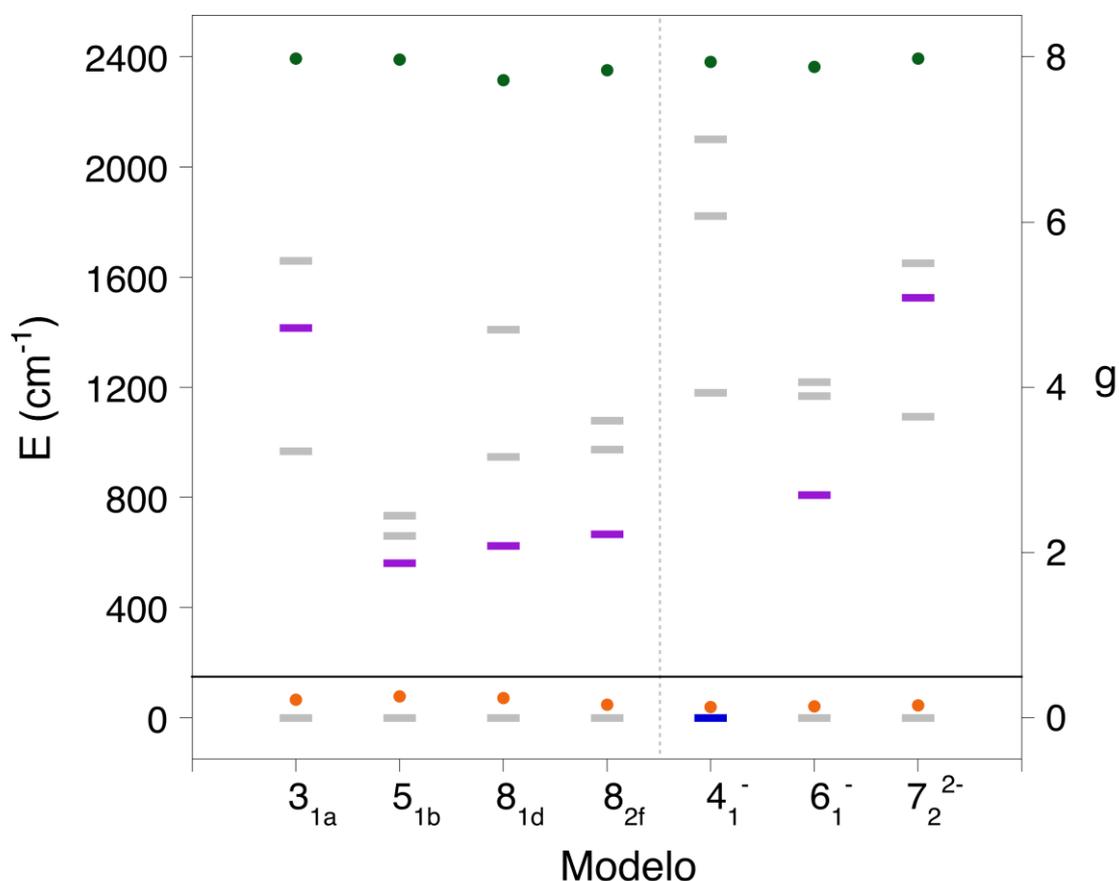


Figura 4.5.6. Histograma para los modelos destacados en la Figura 4.5.5, en el que se muestran los resultados obtenidos a nivel CASPT2/RASSI. Se muestran los valores para g (g_{\parallel} , puntos verdes; g_{\perp} , puntos naranjas). Las líneas horizontales corresponden a la energía de los dobles de Kramer, resaltándose en color el estado a través del cual se produce la relajación del espín: (azul) mediante mecanismo tipo Orbach; (violeta) o una mezcla de efecto túnel cuántico y Orbach. La marca horizontal negra a 0.5 valor de g marca el límite de valor de g_{\perp} a partir del cual el efecto túnel cuántico empieza a ser relevante.

4.6. ANÁLISIS DE CASOS EXPERIMENTALES

Se llevó a cabo una búsqueda bibliográfica de sistemas con Yb^{III} que presentasen comportamiento de imán unimolecular (Tabla 4.6.1). En todos los casos encontrados el carácter de imán unimolecular se da tras la aplicación de un campo magnético, por lo que en todos los casos se tratan de imanes unimoleculares inducidos por campo. Este hecho concuerda con lo observado previamente en los distintos modelos, ya que se trata del comportamiento más habitual entre los modelos. En el caso del Yb^{III}, las componentes perpendiculares del tensor g , que sirven como parámetro para mostrar el peso del efecto túnel en el estado fundamental, rara vez son lo suficientemente pequeñas para que este no sea un camino relevante para la relajación del espín.

Observando la distribución de la carga de los ligandos alrededor del centro de Yb^{III} en los distintos compuestos experimentales se puede observar que en ningún caso tenemos una distribución estrictamente ecuatorial de la carga y que en general la carga suele encontrarse tener escasa direccionalidad al encontrarse deslocalizada entre los ligandos y varios centros metálicos (Figura 4.6.1., Figura A.21). Una distribución ecuatorial de la mayor densidad electrónica de los ligandos es la que por el modelo de Long^[8] y confirmado por el análisis de los modelos en la sección 3.5 permitiría conseguir un imán unimolecular en ausencia de campo, por lo que su ausencia en los ejemplos encontrados explica una vez más su comportamiento de SMM sólo en presencia de campo.

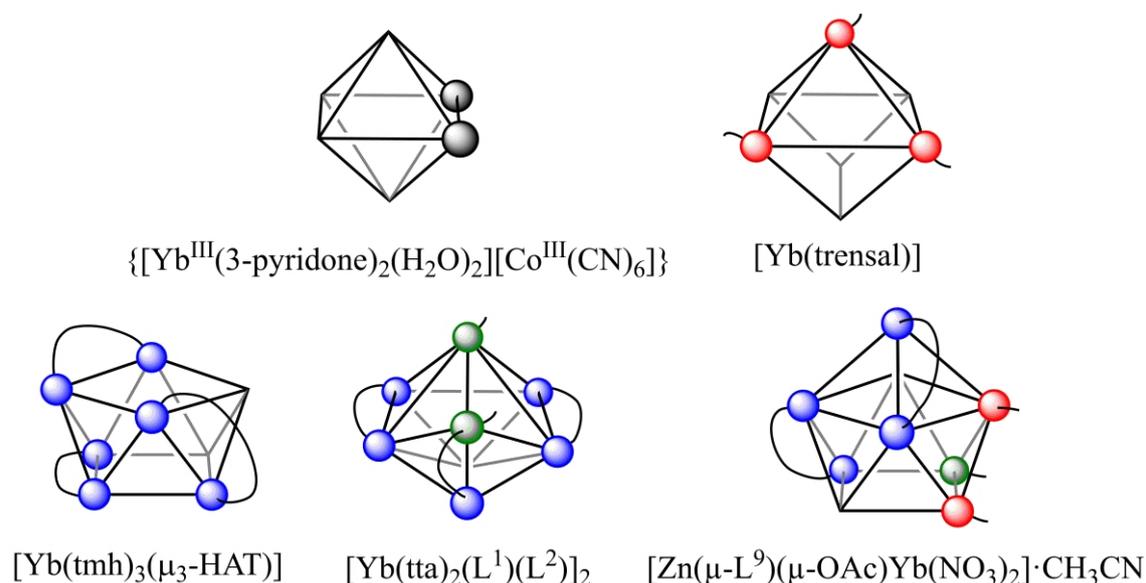


Figura 4.6.1. Ejemplos de algunas de las distribuciones de carga observadas en los SMM de Yb^{III} de la Tabla 4.6.1. Los vértices indican la posición de un ligando dador de ligando: (vértice vacío) sin Carga; (esfera gris) carga 1-; (esfera roja) carga 1- compartida entre centros; (esfera azul) carga 1- deslocalizada sin compartir entre centros; (esfera verde) carga 1- deslocalizada compartida entre centros. Todos los casos en la Figura A.21.

Tabla 4.6.1. Imanes unimoleculares de campo inducido encontrado en la bibliografía. En el caso de [YbCp*(DAD)(THF)], se midió la forma de los ligandos obviando el ligando Cp. Se pueden encontrar distintas abreviaturas de los ligandos en la Tabla A.25.

Complejo	N.C.	Shape	H _{dc} (Oe)	U _{eff} (cm ⁻¹)	τ ₀ (s)	Ref.
{[Yb ^{III} (3-pyridone) ₂ (H ₂ O) ₂][Co ^{III} (CN) ₆]}	6	OC-6	1000	31	2.7 · 10 ⁻⁷	[35]
[Yb(μ ₃ -OH)(na)(pyzc)] _n	7	CTPR-7	3000	10	2.1 · 10 ⁻⁷	[36]
[Yb(trensall)]	7	COC-7	2000	38	1.5 · 10 ⁻⁸	[12]
[Yb(BcrCOO)(acac) ₂ (H ₂ O)] _n	7	PBPY-7	2000	25	1.5 · 10 ⁻⁷	[37]
[Yb(tta) ₂ (L ¹)(L ²) ₂]	8	TDD-8	2000	15	1.7 · 10 ⁻⁶	[38]
[Yb ₂ L ³ ₃ (CH ₃ OH)]	8	TDD-8	3000	15	1.6 · 10 ⁻⁶	[39]
[Yb ₂ (DBM) ₆ (L ⁴)]	8	SAPR-8	2000	16	7.9 · 10 ⁻⁷	[40]
[Yb(Tpz) ₂ (Bpz)]	8	BTPR-8	1500	20	2.0 · 10 ⁻⁸	[13]
[Yb{Mo ₅ O ₁₃ (OMe) ₄ NNC ₆ H ₄ -p-NO ₂ } ₂] ³⁻	8	SAPR-8	1000	16	6.7 · 10 ⁻⁶	[41]
[Yb(dnbz)(acac) ₂ (H ₂ O)(EtOH)] ₂	8	SAPR-8	2000	18	2.8 · 10 ⁻⁷	[42]
[YbCp*(DAD)(THF)]	8*	vT-3	1500	14	1.7 · 10 ⁻⁶	[14]
[Yb ₂ (2-FBz) ₆ (phen) ₂]	8	BTPR-8	2000	5	9.3 · 10 ⁻⁶	[43]
β-Yb(2-qpH)(SO ₄)(H ₂ O) ₂	8	TDD-8	2000	8	8.6 · 10 ⁻⁶	[44]
{[Yb(apdo)-(H ₂ O) ₄][Co(CN) ₆]}·2H ₂ O	8	TDD-8	700	11	3.2 · 10 ⁻⁶	[45]
{[Yb(terpy)(H ₂ O) ₃][Co(CN) ₆]}·5H ₂ O] _n	8	TDD-8	1000	24	1.7 · 10 ⁻⁷	[46]
[Yb(tmh) ₃ (μ ₃ -HAT)]	8	SAPR-8	1000	15	3.7 · 10 ⁻⁷	[47]
[Yb(PyrCOO)(acac) ₂ (H ₂ O) ₂]	8	SAPR-8	2000	38	7.4 · 10 ⁻⁸	[48]
[Co ₂ Yb ₂ (OCH ₃) ₂ (teaH) ₂ (Piv) ₆]	8	SAPR-8	1500	23	2.1 · 10 ⁻⁶	[49]
[Yb ₂ L ³ (OAc) ₄ (CH ₃ OH) ₂]	8	SAPR-8 JBTPR-8	3000	9	4.8 · 10 ⁻⁶	[39]
[Yb ₂ L ³ L ⁶ (CH ₃ OH)(H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂	8	SAPR-8 JBTPR-8	3000	2	1.0 · 10 ⁻⁵	[39]
{[Yb(L ⁷)(H ₂ O) ₃ (DMF)]·(HL ⁷)·(H ₂ O)] _n	8	SAPR-8	1000	20 2	3.4 · 10 ⁻⁷ 2.0 · 10 ⁻⁴	[50]
{[Yb ₂ L ³ (OAc) ₄]}·3H ₂ O] _n	8 9	TDD-8 MFF-9	3000	2	3.7 · 10 ⁻⁵	[39]
[YbL ⁸ ₂ (tmh)(CH ₃ OH)]·nH ₂ O·mCH ₃ OH	9	CSAPR-9	1000	21	3.5 · 10 ⁻⁷	[51]
[YbL ⁸ ₃]}·CH ₃ OH	9	CSAPR-9	1000	8	4.6 · 10 ⁻⁶	[51]
[YbL ⁸ ₂ (tta)(CH ₃ OH)]·CH ₃ OH	9	CSAPR-9	1000	21	2.0 · 10 ⁻⁷	[51]
[Yb ₂ (μ ₂ -9-AC) ₄ (9-AC) ₂ (bpy) ₂]	9	MFF-9	500	16	7.4 · 10 ⁻⁷	[52]
[Zn(μ-L ⁹)(μ-OAc)Yb(NO ₃) ₂]}·CH ₃ CN	9	CSAPR-9	1000	13	5.5 · 10 ⁻⁸	[53]

Por último, se realizaron cálculos en los complejos [Yb(DBP)₃], [YbCp₃], [Yb(NPPH₃)₄]⁻ y [Yb(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂] (Figura 4.3.1), que de forma abreviada referiremos como YbO₃, Yb(C5)₃, YbN₄ y YbC₃O₂ respectivamente, en base a los átomos dadores de cada compuesto. Estos compuestos carecen en la bibliografía de medidas magnéticas y se escogieron para realizar cálculos por su semejanza en la distribución de los ligandos y la

densidad de carga con los modelos del apartado 3.5 de mayor interés. El complejo YbO₃ se trata de un complejo trigonal plano; Yb(C5)₃ es un complejo pseudotrigonal plano, en el que cada anillo de Cp ocuparía uno de los vértices del triángulo; YbN₄ es un complejo tetraédrico; y YbC₃O₂ es un compuesto con geometría de bipirámide trigonal, en la que los ligandos ecuatoriales tienen carga negativa mientras que las posiciones axiales están ocupadas por ligandos neutros. En la Figura 4.6.2 se pueden ver los resultados obtenidos para dichos complejos.

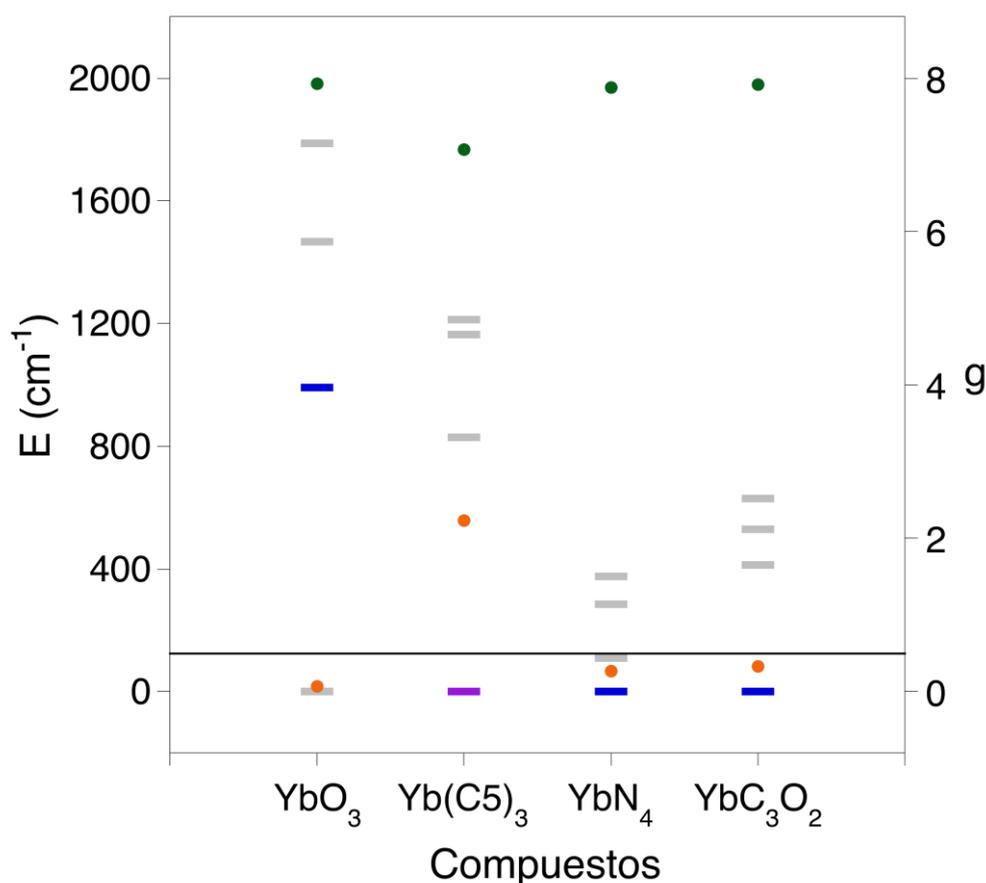


Figura 4.6.2. Histograma para los complejos [Yb(DBP)₃] (YbO₃), [YbCp₃] (Yb(C5)₃), [Yb(NPPh₃)₄]⁻ (YbN₄) y [Yb(CH₂SiMe₃)₃(THF)₂] (YbC₃O₂), en el que se muestran los resultados obtenidos a nivel CASPT2/RASSI. Se muestran los valores para g ($g_{||}$, puntos verdes; g_{\perp} , puntos naranjas). Las líneas horizontales corresponden a la energía de los dobletes de Kramer, resaltándose en color el estado a través del cual se produce la relajación del espín: (azul) mediante mecanismo tipo Orbach; (violeta) o una mezcla de efecto túnel cuántico y Orbach. La marca horizontal negra a 0.5 valor de g marca el límite de valor de g_{\perp} a partir del cual el efecto túnel cuántico empieza a ser relevante.

El complejo más prometedor de los calculados es YbO₃, que presentaría relajación del espín a través de su primer estado excitado, mediante un mecanismo Orbach a su segundo estado excitado, teniendo de esta manera una barrera estimada de 991 cm⁻¹ (1425 K). Por otro lado, la aproximación de Yb(C5)₃ como complejo pseudotrigonal plano

no parece la adecuada. La mayor dispersión de la carga negativa de los ligandos disminuye la axialidad del tensor g en el complejo de forma que el efecto túnel en el estado fundamental se convierte en un camino para la relajación del espín efectivo. Por último, tanto en el caso de YbN₄ como en el de YbC₃O₂, aunque el efecto túnel a través del estado fundamental no es efectivo sí que se prevé que experimenten relajación por Orbach. De esta forma tan solo para el caso de YbO₃ se podría esperar el comportamiento de imán unimolecular en ausencia de un campo magnético externo.

4.7. CONCLUSIONES

Se validó la metodología empleada para los modelos geométricos (CASPT2/RASSI/SINGLE_ANISO) mediante cálculos completos de SMM con Yb^{III}. En estos reproducen las propiedades espectroscópicas y el comportamiento magnético observados experimentalmente.

Los modelos geométricos estudiados ([Yb(H₂O)_n]³⁺ y [Yb(OH)₃(H₂O)_{n-3}]) refuerzan la hipótesis del modelo electrostático de Long para la síntesis de complejos de lantánido con una elevada anisotropía magnética. De estos se proponen una serie de geometrías y distribuciones de carga con las que se podría observar la relajación lenta del espín en complejos de Yb^{III} en ausencia de campo magnético externo. La magnitud de la relajación por efecto túnel en el estado fundamental se puede estimar a partir de la componente perpendicular del tensor g , siendo esta en principio despreciable cuando dicha componente del tensor g es menor de 0.50. Entre las distintas distribuciones de la densidad electrónica de los ligandos destacadas se encuentran la trigonal plana y la bipirámide pentagonal en las que la relajación se produciría a través del tercer estado excitado situado a unos 1660 cm⁻¹ en ambos casos (≈ 2380 K).

Se analizaron los casos encontrados en la bibliografía de SMM de Yb^{III}. En todos los casos encontrados se puede justificar la necesidad de un campo magnético externo para observar la relajación lenta del espín en base a la distribución de carga en la esfera de coordinación del metal que en ninguno de los casos concuerda con lo propuesto en los modelos. También se realizaron cálculos en algunos complejos sin medidas magnéticas que por semejanza a los modelos con relajación lenta podían ser interesantes. Estos permitieron proponer el complejo [Yb(DBP)₃] como imán unimolecular en ausencia de campo magnético externo del que se espera una barrera elevada (991 cm⁻¹ ≈ 1425 K).

4.8. REFERENCIAS

- 1 N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara and Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 8694–8695.
- 2 M. Menelaou, F. Ouharrou, L. Rodríguez, O. Roubeau, S. J. Teat and N. Aliaga-Alcalde, *Chem. - A Eur. J.*, 2012, **18**, 11545–11549.
- 3 J. Luzon and R. Sessoli, *Dalt. Trans.*, 2012, **41**, 13556.
- 4 D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny and R. A. Layfield, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 5110–5148.
- 5 P. Zhang, Y.-N. N. Guo and J. Tang, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 1728–1763.
- 6 Y.-S. Ding, N. F. Chilton, R. E. P. P. Winpenny and Y.-Z. Zheng, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2016, **55**, 16071–16074.
- 7 F.-S. Guo, B. M. Day, Y.-C. Chen, M.-L. Tong, A. Mansikkamäki and R. A. Layfield, *Science (80-.)*, 2018, **362**, 1400–1403.
- 8 J. D. Rinehart and J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 2078.
- 9 J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 426–447.
- 10 K. N. Shrivastava, *Phys. status solidi*, 1983, **117**, 437–458.
- 11 S. Gómez-Coca, D. Aravena, R. Morales and E. Ruiz, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **289–290**, 379–392.
- 12 K. S. Pedersen, J. Dreiser, H. Weihe, R. Sibille, H. V. Johannesen, M. A. Sørensen, B. E. Nielsen, M. Sigrist, H. Mutka, S. Rols, J. Bendix and S. Piligkos, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 7600–7606.
- 13 A. Lannes and D. Luneau, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 6736–6743.
- 14 A. A. Trifonov, B. Shestakov, J. Long, K. Lyssenko, Y. Guari and J. Larionova, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 7667–7669.
- 15 J. Finley, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos and L. Serrano-Andrés, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **288**, 299–306.
- 16 F. Aquilante, J. Autschbach, R. K. Carlson, L. F. Chibotaru, M. G. Delcey, L. De Vico, I. Fdez. Galván, N. Ferré, L. M. Frutos, L. Gagliardi, M. Garavelli, A. Giussani, C. E. Hoyer, G. Li Manni, H. Lischka, D. Ma, P. Å. Malmqvist, T. Müller, A. Nenov, M. Olivucci, T. B. Pedersen, D. Peng, F. Plasser, B. Pritchard, M. Reiher, I. Rivalta, I. Schapiro, J. Segarra-Martí, M. Stenrup, D. G. Truhlar, L. Ungur, A. Valentini, S. Vancoillie, V. Veryazov, V. P. Vysotskiy, O. Weingart, F. Zapata and R. Lindh, *J. Comput. Chem.*, 2016, **37**, 506–541.
- 17 P. Å. Malmqvist, B. O. Roos and B. Schimmelpfennig, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **357**, 230–240.
- 18 B. O. B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. P.-A. Malmqvist, V. Veryazov, P.-O. Widmark and A. C. Borin, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 11431–5.
- 19 P.-O. Widmark, P.-Å. Å. Malmqvist and B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta*, 1990, **77**,

- 291–306.
- 20 B. O. Roos, R. Lindh, P.-Å. Å. Malmqvist, V. Veryazov and P.-O. O. Widmark, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 2851–2858.
- 21 L. Ungur and L. F. Chibotaru, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 10043–10056.
- 22 D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, D. Catteschi, R. Sessoli and J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, 2006.
- 23 A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, 1970.
- 24 A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard and W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10024–10035.
- 25 Molecular Simulations Inc., .
- 26 L. A. M. Steele, T. J. Boyle, R. A. Kemp and C. Moore, *Polyhedron*, 2012, **42**, 258–264.
- 27 R. G. Denning, J. Harmer, J. C. Green and M. Irwin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 20644–20660.
- 28 T. Gröb, G. Seybert, W. Massa and K. Dehnicke, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, 2001, **627**, 304–306.
- 29 M. Niemeyer, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*, 2001, **57**, m553–m555.
- 30 F. H. Allen, *Acta Cryst. B*, 2002, **58**, 380.
- 31 M. Llunell, D. Casanova, J. Cirera, P. Alemany and S. Alvarez, 2013.
- 32 G. Cucinotta, M. Perfetti, J. Luzon, M. Etienne, P.-E. Car, A. Caneschi, G. Calvez, K. Bernot and R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2012, **51**, 1606–1610.
- 33 M.-E. Boulon, G. Cucinotta, J. Luzon, C. Degl’Innocenti, M. Perfetti, K. Bernot, G. Calvez, A. Caneschi and R. Sessoli, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2013, **52**, 350–354.
- 34 B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán and S. Alvarez, *Dalt. Trans.*, 2008, 2832.
- 35 S. Chorazy, M. Rams, J. Wang, B. Sieklucka and S. Ohkoshi, *Dalt. Trans.*, 2017, **46**, 13668–13672.
- 36 Y. Li, J.-W. Yu, Z.-Y. Liu, E.-C. Yang and X.-J. Zhao, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 153–160.
- 37 A. V. Gavrikov, P. S. Koroteev, N. N. Efimov, Z. V. Dobrokhotova, A. B. Ilyukhin, A. K. Kostopoulos, A.-M. Ariciu and V. M. Novotortsev, *Dalt. Trans.*, 2017, **46**, 3369–3380.
- 38 F. Pointillart, B. Le Guennic, S. Golhen, O. Cador, O. Maury and L. Ouahab, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 615–617.
- 39 T. Liu, P. Yan, F. Luan, Y.-X. Li, J.-W. Sun, C. Chen, F. Yang, H. Chen, X.-Y. Zou and G.-M. Li, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 221–228.
- 40 O. Sun, P. Chen, H.-F. Li, T. Gao, W.-B. Sun, G.-M. Li and P.-F. Yan, *CrystEngComm*,

- 2016, **18**, 4627–4635.
- 41 J. J. Baldoví, Y. Duan, C. Bustos, S. Cardona-Serra, P. Gouzerh, R. Villanneau, G. Gontard, J. M. Clemente-Juan, A. Gaita-Ariño, C. Giménez-Saiz, A. Proust and E. Coronado, *Dalt. Trans.*, 2016, **45**, 16653–16660.
- 42 A. V. Gavrikov, N. N. Efimov, A. B. Ilyukhin, Z. V. Dobrokhotova and V. M. Novotortsev, *Dalt. Trans.*, 2018, **47**, 6199–6209.
- 43 B. Casanovas, M. Font-Bardía, S. Speed, M. S. El Fallah and R. Vicente, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, **2018**, 1928–1937.
- 44 D. Zeng, M. Ren, S.-S. Bao, Z.-S. Cai, C. Xu and L.-M. Zheng, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 5297–5304.
- 45 S. Chorazy, M. Zychowicz, S. Ohkoshi and B. Sieklucka, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 165–179.
- 46 S. P. Petrosyants, A. B. Ilyukhin, N. N. Efimov, A. V. Gavrikov and V. M. Novotortsev, *Inorganica Chim. Acta*, 2018, **482**, 813–820.
- 47 I. F. Díaz-Ortega, J. M. Herrera, T. Gupta, G. Rajaraman, H. Nojiri and E. Colacio, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 5594–5610.
- 48 A. V. Gavrikov, N. N. Efimov, Z. V. Dobrokhotova, A. B. Ilyukhin, P. N. Vasilyev and V. M. Novotortsev, *Dalt. Trans.*, 2017, **46**, 11806–11816.
- 49 A. V. Funes, L. Carrella, Y. Rechkemmer, J. Van Slageren, E. Rentschler and P. Alborés, *Dalt. Trans.*, 2017, **46**, 3400–3409.
- 50 A. Belio Castro, J. Jung, S. Golhen, B. Le Guennic, L. Ouahab, O. Cador and F. Pointillart, *Magnetochemistry*, 2016, **2**, 26.
- 51 J.-R. Jiménez, I. F. Díaz-Ortega, E. Ruiz, D. Aravena, S. J. A. Pope, E. Colacio and J. M. Herrera, *Chem. - A Eur. J.*, 2016, **22**, 14548–14559.
- 52 B. Casanovas, S. Speed, O. Maury, M. S. El Fallah, M. Font-Bardía and R. Vicente, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, **2018**, 3859–3867.
- 53 I. Oyarzabal, B. Artetxe, A. Rodríguez-Diéguez, J. Á. García, J. M. Seco and E. Colacio, *Dalt. Trans.*, 2016, **45**, 9712–9726.

Conclusiones Finales

A lo largo de esta tesis se ha profundizado en el estudio y la comprensión de sistemas magnéticos mononucleares, tanto imanes unimoleculares como bits cuánticos, todos ellos con la particularidad de tener un espín total $S = \frac{1}{2}$. Su propiedad estudiada más relevante ha sido la anisotropía magnética, causa principal de la relajación lenta del espín exhibida por estos compuestos.

Capítulo 1: Anisotropía magnética en metales de transición con espín $S = \frac{1}{2}$

Se consiguió modelizar el comportamiento de compuestos de metales de transición en las diferentes configuraciones electrónicas que pueden dar lugar a un espín total $S = \frac{1}{2}$: d^1 , d^3 , d^5 , d^7 y d^9 , para todas las geometrías de coordinación posibles en números de coordinación que van de 2 a 8. En general se puede apreciar la ausencia de un carácter axial fuerte en la anisotropía esperada para la gran mayoría de los casos calculados, y tan sólo en 3 de los 155 compuestos para el modelo con ligandos σ dadores y en 2 de los 155 para el modelo con ligandos π dadores se observa un carácter axial fuerte. Esto parece justificar la falta de casos experimentales de imanes unimoleculares mononucleares con $S = \frac{1}{2}$ en ausencia de un campo magnético externo que favorezca la relajación lenta de la magnetización, al no ser la anisotropía magnética en estos compuestos suficientemente grande en su componente axial y pequeña en sus componentes perpendiculares.

Capítulo 2: Acoplamiento espín-fonón en sistemas de V^{IV} candidatos a bit cuánticos

Se analizó el acoplamiento espín-fonón de los sistemas estudiados obteniendo las constantes de acoplamiento espín-fonón (C_k) y su dependencia con la temperatura (B_k) para cada uno de sus modos vibracionales. Estas magnitudes, dependientes de la variación del tensor g al deformarse la molécula por los movimientos correspondientes a cada estado vibracional, permiten comparar el efecto de las vibraciones de cada compuesto en el tiempo de coherencia. Los valores obtenidos para los compuestos de VO^{2+} en comparación con el caso de V^{IV} justifican que el tiempo de coherencia sea más corto en este último. El principal motivo de esta diferencia es que los compuestos estudiados de VO^{2+} presentan un menor número de vibraciones de baja energía con una constante de acoplamiento espín-fonón significativa en comparación al caso estudiado de V^{IV} .

Capítulo 3: Relajación lenta en compuestos de metales de transición con espín $\frac{1}{2}$

Se estudiaron las propiedades magnéticas y la relajación lenta del espín en una serie de compuestos de metales de transición con espín total $S = \frac{1}{2}$: un compuesto de Mn^{IV} tetraédrico, $PhB(MesIm)_3Mn^{IV}\equiv N$, un compuesto de Pd^I lineal, $[PdL_2][PF_6]$, siendo $L = C_3N_2(C_6H_3(C_3H_7)_2)_2$, un complejo con ligando carborano de Fe^{III} , $[NMe_4][3,3'-Fe(1,2-C_2B_9H_{11})_2]$, y por último el ferricinio y diversos derivados del mismo. Todos estos estudios se realizaron en colaboración con grupos experimentales, lo que permitió la comparación de las medidas reales para estos compuestos con los resultados obtenidos computacionalmente. Esto nos ha permitido validar los resultados teóricos y razonar en base a estas las observaciones experimentales. Tanto el compuesto de Mn^{IV} como el compuesto de Pd^I muestran una anisotropía que concuerda con lo esperado en base a

los resultados presentados en el Capítulo 1. El compuesto de Mn^{IV} tetraédrico es de eje fácil y el compuesto de Pd^I lineal es de plano fácil. Adicionalmente a los cálculos de estructura electrónica y propiedades magnéticas, se realizó el ajuste de la relajación lenta de la magnetización para todos los compuestos. En este sentido se produjo una evolución en nuestro tratamiento de dichos datos, al ir realizando un ajuste más fino con el paso del tiempo, incluyendo los distintos términos correspondientes a los diferentes mecanismos de relajación (directo, efecto túnel, modos locales, Raman dependiente del campo aplicado). El estudio del ferricinio y sus derivados representa el trabajo más extenso y completo en este sentido, ya que sintetiza todo el trabajo realizado en los tres capítulos dedicados a complejos de metales de transición. Además de los cálculos de estructura electrónica (Capítulo 1), presenta un estudio análogo en estos compuestos al llevado a cabo con los compuestos de V^{IV} (Capítulo 2) y el ajuste de los tiempos de relajación de espín (Capítulo 3).

Capítulo 4: Anisotropía magnética en complejos de Yb^{III}

Se estudió la estructura electrónica y la anisotropía magnética de compuestos de Yb^{III} para geometrías de coordinación en compuestos con números de coordinación desde 2 hasta 10. Los cálculos de estructura electrónica realizados en estos sistemas permitieron establecer una relación entre la distribución espacial de los ligandos y la carga de estos con la anisotropía magnética que cabe esperar para el centro magnético de Yb^{III} y la probabilidad de tener una relajación del espín efectiva a través del estado fundamental. Los resultados obtenidos refuerzan la hipótesis del modelo electrostático de Long para la síntesis de complejos de lantánido con una elevada anisotropía magnética. Los resultados de los distintos modelos permitieron proponer geometrías ideales para que el complejo pueda exhibir un comportamiento de imán unimolecular en ausencia de campo magnético externo. Estos resultados también permitieron justificar que todos los imanes unimoleculares de Yb^{III} encontrados en la bibliografía no presenten el comportamiento de imán unimolecular sin la aplicación de un campo magnético externo ya que en ningún caso estos presentan una de las geometrías de coordinación que favorecen dicho comportamiento.

ANEXOS

Anexos Capítulo 1

TABLAS A.1; A.2; A.3; A.4; A.5; A.6; A.7; A.8; A.9; A.10.

La flecha indica la dirección de la variación con respecto a g_e . El color indica el peso relativo de la variación, más oscuro, mayor variación y viceversa.

Disminución del valor de g			
Sin variación del valor de g			
Aumento del valor de g			

Tabla A.1. Variación de las componentes del tensor g para los modelos con ligandos NH_3 con configuración electrónica d^1 .

Geometría	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
Tetraedro divacante-2	—	↓	↓
Octaedro tetravacante-2	↓ ↓	↓ —	— ↓
Lineal-2	↓	↓	↓
Tetraedro vacante-3	↓	↓	—
Trigonal plano-3	↓	—	↓
Octaedro mer-vacante-3	↓	↓	↑
Octaedro fac-vacante-3	↓	↓	—
Pirámide trigonal-4	↓	—	↓
Tetraédrica-4	↓ —	↓ —	— ↓
Balancín-4	↓	↓	↓
Plano cuadrada-4	↓	↓	—
Octaedro vacante-5	↓	↓	↓
Bipirámide trigonal-5	—	—	↓
Pirámide de base cuadrada-5	↓	↓	—
Pentagonal-5	↓	↓	—
Prisma trigonal-6	—	—	—
Pirámide pentagonal-6	↓	—	↓
Octaédrica-6	↓ ↓	↓ ↓	↓ —
Hexagonal-6	↓	↓	—
Bipirámide pentagonal-7	—	—	↓
Pirámide hexagonal-7	↓	—	↓
Heptagonal-7	↓	↓	—
Prisma trigonal cofiado-7	↓	—	—
Octaedro cofiado-7	↓	—	—
Prisma trigonal biaumentado-8	—	—	—
Antiprisma cuadrado-8	—	—	—
Octagonal-8	↓	—	↓
Pirámide heptagonal-8	↓	—	↓
Bipirámide hexagonal-8	—	—	↓
Dodecaédrica-8	—	—	—
Cúbica-8	—	—	—

Tabla A.2. Variación de las componentes del tensor g para los modelos con ligandos NH_3 con configuración electrónica d^3 .

Geometría	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
Tetraedro divacante-2	↓	—	↑
Octaedro tetravacante-2	↓ —	↑ ↑	— ↓
Lineal-2	↓	↓	↑
Tetraedro vacante-3	↑	—	↓
Trigonal plano-3	↓	—	↑
Octaedro mer-vacante-3	↑	↓	—
Octaedro fac-vacante-3	—	—	↓
Pirámide trigonal-4	↓	—	↑
Tetraédrica-4	↓ —	↓ —	— ↓
Balancín-4	↑	—	↓
Plano cuadrada-4	↑	↓	↓
Octaedro vacante-5	↓	↓	↑
Bipirámide trigonal-5	—	—	↑
Pirámide de base cuadrada-5	↑	↓	↓
Pentagonal-5	↑	—	↓
Prisma trigonal-6	—	—	↓
Pirámide pentagonal-6	↓	—	↑
Octaédrica-6	— —	↑ ↓	↓ ↑
Hexagonal-6	↑	—	↓
Bipirámide pentagonal-7	—	—	↑
Pirámide hexagonal-7	↓	—	↑
Heptagonal-7	↑	—	↓
Prisma trigonal cofiado-7	↑	—	—
Octaedro cofiado-7	↑	—	—
Prisma trigonal biaumentado-8	↓	↓	↓
Antiprisma cuadrado-8	↓	↓	↓
Octagonal-8	↓	—	↑
Pirámide heptagonal-8	↓	—	↑
Bipirámide hexagonal-8	—	—	↑
Dodecaédrica-8	↓	↓	—
Cúbica-8	—	—	—

Tabla A.3. Variación de las componentes del tensor g para los modelos con ligandos NH_3 con configuración electrónica d^5 .

Geometría	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
Tetraedro divacante-2			
Octaedro tetravacante-2			
Lineal-2			
Tetraedro vacante-3			
Trigonal plano-3			
Octaedro mer-vacante-3			
Octaedro fac-vacante-3			
Pirámide trigonal-4			
Tetraédrica-4			
Balancín-4			
Plano cuadrada-4			
Octaedro vacante-5			
Bipirámide trigonal-5			
Pirámide de base cuadrada-5			
Pentagonal-5			
Prisma trigonal-6			
Pirámide pentagonal-6			
Octaédrica-6			
Hexagonal-6			
Bipirámide pentagonal-7			
Pirámide hexagonal-7			
Heptagonal-7			
Prisma trigonal cofiado-7			
Octaedro cofiado-7			
Prisma trigonal biaumentado-8			
Antiprisma cuadrado-8			
Octagonal-8			
Pirámide heptagonal-8			
Bipirámide hexagonal-8			
Dodecaédrica-8			
Cúbica-8			

Tabla A.4. Variación de las componentes del tensor g para los modelos con ligandos NH_3 con configuración electrónica d^7 .

Geometría	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
Tetraedro divacante-2	↑	↓	—
Octaedro tetravacante-2	↑	↓	—
Lineal-2	↓	↑	↑
Tetraedro vacante-3	↑	↑	↓
Trigonal plano-3	↑	↑	↓
Octaedro mer-vacante-3	↑	↑	↓
Octaedro fac-vacante-3	↑	↑	↓
Pirámide trigonal-4	↑	↑	↑
Tetraédrica-4	↑ ↑	↑ ↓	↓ ↑
Balancín-4	↑	↑	↑
Plano cuadrada-4	↑	↑	↑
Octaedro vacante-5	↑	↑	—
Bipirámide trigonal-5	↑	↑	↑
Pirámide de base cuadrada-5	↑	↑	—
Pentagonal-5	—	—	↓
Prisma trigonal-6	↑	—	↓
Pirámide pentagonal-6	—	—	↓
Octaédrica-6	↑ —	↑ —	— ↑
Hexagonal-6	—	—	↓
Bipirámide pentagonal-7	—	—	↑
Pirámide hexagonal-7	—	—	↓
Heptagonal-7	—	—	↓
Prisma trigonal cofiado-7	↑	↑	—
Octaedro cofiado-7	↑ ↑	↑ —	— ↑
Prisma trigonal biaumentado-8	↑	↓	↑
Antiprisma cuadrado-8	↑	↑	↓
Octagonal-8	—	—	↓
Pirámide heptagonal-8	—	—	↓
Bipirámide hexagonal-8	—	—	↑
Dodecaédrica-8	— ↓	↑ ↑	↑ ↑
Cúbica-8	↑ ↑	↑ ↓	↓ ↑

Tabla A.5. Variación de las componentes del tensor g para los modelos con ligandos NH_3 con configuración electrónica d^9 .

Geometría	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
Tetraedro divacante-2	↑	—	—
Octaedro tetravacante-2	↑	—	—
Lineal-2	↑	↑	—
Tetraedro vacante-3	—	—	↑
Trigonal plano-3	—	—	↑
Octaedro mer-vacante-3	—	—	↑
Octaedro fac-vacante-3	↑	—	↑
Pirámide trigonal-4	↑	↑	—
Tetraédrica-4	↑ ↑	↑ ↑	↑ ↑
Balancín-4	↑	↑	—
Plano cuadrada-4	—	—	↑
Octaedro vacante-5	—	—	↑
Bipirámide trigonal-5	↑	↑	—
Pirámide de base cuadrada-5	—	—	↑
Pentagonal-5	—	—	↑
Prisma trigonal-6	↑	—	↑
Pirámide pentagonal-6	—	—	↑
Octaédrica-6	↑ —	↑ —	— ↑
Hexagonal-6	—	—	↑
Bipirámide pentagonal-7	↑	↑	—
Pirámide hexagonal-7	—	—	↑
Heptagonal-7	—	—	↑
Prisma trigonal cofiado-7	↑	—	↑
Octaedro cofiado-7	↑	—	—
Prisma trigonal biaumentado-8	↑	↑	↑
Antiprisma cuadrado-8	↑	↑	↑
Octagonal-8	—	—	—
Pirámide heptagonal-8	—	—	↑
Bipirámide hexagonal-8	↑	↑	—
Dodecaédrica-8	↑	↑	↑
Cúbica-8	↑ ↑	↑ ↑	↑ ↑

Tabla A.6. Variación de las componentes del tensor g para los modelos con ligandos Cl^- con configuración electrónica d^1 . El sombreado indica cambios respecto al modelo con NH_3 .

Geometría	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
Tetraedro divacante-2	—	↓	↓
Octaedro tetravacante-2	↓	—	↓
Lineal-2	—	—	↓
Tetraedro vacante-3	↓	↓	—
Trigonal plano-3	↓	↓	—
Octaedro mer-vacante-3	↓	↓	—
Octaedro fac-vacante-3	↓	↓	—
Pirámide trigonal-4	↓	—	↓
Tetraédrica-4	↓ —	↓ —	— ↓
Balancín-4	↓	↓	↓
Plano cuadrada-4	↓	↓	—
Octaedro vacante-5	↓	↓	↓
Bipirámide trigonal-5	↓	↓	↓
Pirámide de base cuadrada-5	↓	↓	↓
Pentagonal-5	↓	↓	—
Prisma trigonal-6	↓	↓	—
Pirámide pentagonal-6	↓	—	↓
Octaédrica-6	↓ ↓	— ↓	↓ —
Hexagonal-6	↓	↓	—
Bipirámide pentagonal-7	↓	—	↓
Pirámide hexagonal-7	↓	—	↓
Heptagonal-7	↓	↓	—
Prisma trigonal cofiado-7	↓	—	↓
Octaedro cofiado-7	↓	↓	—
Prisma trigonal biaumentado-8	↓	↓	—
Antiprisma cuadrado-8	↓	↓	—
Octagonal-8	↓	—	↓
Pirámide heptagonal-8	↓	—	↓
Bipirámide hexagonal-8	—	—	↓
Dodecaédrica-8	↓	—	—
Cúbica-8	↓	↓	—

Tabla A.7. Variación de las componentes del tensor g para los modelos con ligandos Cl^- con configuración electrónica d^3 . El sombreado indica cambios respecto al modelo con NH_3 .

Geometría	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
Tetraedro divacante-2	↓	—	↑
Octaedro tetravacante-2	↓	—	↑
Lineal-2	↓	—	↑
Tetraedro vacante-3	↑	—	↓
Trigonal plano-3	↑	—	↓
Octaedro mer-vacante-3	↑	↓	↓
Octaedro fac-vacante-3	↑	↓	↓
Pirámide trigonal-4	↓	↓	↑
Tetraédrica-4	↓ —	↓ —	— ↓
Balancín-4	↓	↓	↓
Plano cuadrada-4	↑	↓	↓
Octaedro vacante-5	↓	↓	↑
Bipirámide trigonal-5	↓	↓	↑
Pirámide de base cuadrada-5	↑	↓	↓
Pentagonal-5	↑	—	↓
Prisma trigonal-6	—	—	↓
Pirámide pentagonal-6	↓	—	↑
Octaédrica-6	— —	↑ ↓	↓ ↑
Hexagonal-6	↑	—	↓
Bipirámide pentagonal-7	↓	—	↑
Pirámide hexagonal-7	↓	—	↑
Heptagonal-7	↑	—	↓
Prisma trigonal cofiado-7	↑ ↑	↓ —	— —
Octaedro cofiado-7	↑	—	↓
Prisma trigonal biaumentado-8	↓	↓	↓
Antiprisma cuadrado-8	↓	↓	↓
Octagonal-8	↓	—	↑
Pirámide heptagonal-8	↓	—	↑
Bipirámide hexagonal-8	↓	—	↑
Dodecaédrica-8	↓	↓	—
Cúbica-8	—	—	↓

Tabla A.8. Variación de las componentes del tensor g para los modelos con ligandos Cl^- con configuración electrónica d^5 . El sombreado indica cambios respecto al modelo con NH_3 .

Geometría	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
Tetraedro divacante-2	↓	↑	↓
Octaedro tetravacante-2	↓	↑	↓
Lineal-2	↓↑	↑	↓
Tetraedro vacante-3	↑	↓	↑
Trigonal plano-3	↑	↑	↑
Octaedro mer-vacante-3	↓	↑	↑
Octaedro fac-vacante-3	↑	↓	↑
Pirámide trigonal-4	↑	↑	↓
Tetraédrica-4	↓ ↓	↑ ↓	↓ ↑
Balancín-4	↓↑	↑	↑
Plano cuadrada-4	↑ ↓	↑ -	↑ ↑
Octaedro vacante-5	↑	↑	↓
Bipirámide trigonal-5	↑	↑	↓
Pirámide de base cuadrada-5	↑	↓	↑
Pentagonal-5	↑	-	↑
Prisma trigonal-6	↓	↓	↑
Pirámide pentagonal-6	↑	↑	-
Octaédrica-6	↓ ↑	↑ ↑	↑ ↓
Hexagonal-6	↑	-	↑
Bipirámide pentagonal-7	-	-	↓
Pirámide hexagonal-7	↑	↑	-
Heptagonal-7	↑	↑	-
Prisma trigonal cofiado-7	↓ ↑	↓ ↓	↑ ↑
Octaedro cofiado-7	↓ ↑	↓ ↓	↑ ↑
Prisma trigonal biaumentado-8	↑	↑	↓
Antiprisma cuadrado-8	↓	↓	↑
Octagonal-8	↑	-	↑
Pirámide heptagonal-8	↑	↑	-
Bipirámide hexagonal-8	-	-	↓
Dodecaédrica-8	- ↓	↑ ↑	↓ ↓
Cúbica-8	↓ ↓	↑ ↓	↓ ↑

Tabla A.9. Variación de las componentes del tensor g para los modelos con ligandos Cl^- con configuración electrónica d^7 . El sombreado indica cambios respecto al modelo con NH_3 .

Geometría	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
Tetraedro divacante-2	↑	↓	—
Octaedro tetravacante-2	↑	↓	—
Lineal-2	↓	↑	↑
Tetraedro vacante-3	↑	↑	↓
Trigonal plano-3	↑	↑	↓
Octaedro mer-vacante-3	↑	↑	↓
Octaedro fac-vacante-3	↑	↑	↓
Pirámide trigonal-4	↑	↑	↑
Tetraédrica-4	↑ ↑	↑ ↓	↓ ↑
Balancín-4	↑	↑	↑
Plano cuadrada-4	↑	↑	↑
Octaedro vacante-5	↑	↑	—
Bipirámide trigonal-5	↑	↑	↑
Pirámide de base cuadrada-5	↑	↑	—
Pentagonal-5	—	—	↓
Prisma trigonal-6	↑	↑	↓
Pirámide pentagonal-6	—	—	↓
Octaédrica-6	↑ —	↑ —	— ↑
Hexagonal-6	—	—	↓
Bipirámide pentagonal-7	↑	↑	↑
Pirámide hexagonal-7	—	—	↓
Heptagonal-7	—	—	↓
Prisma trigonal cofiado-7	↑	↑	—
Octaedro cofiado-7	↑	↑	↑
Prisma trigonal biaumentado-8	↑	↑	↓
Antiprisma cuadrado-8	↑	↑	↓
Octagonal-8	—	—	↓
Pirámide heptagonal-8	—	—	↓
Bipirámide hexagonal-8	—	—	↑
Dodecaédrica-8	↑	↓	↑
Cúbica-8	↑ ↑	↑ ↓	↓ ↑

Tabla A.10. Variación de las componentes del tensor g para los modelos con ligandos Cl^- con configuración electrónica d^9 . El sombreado indica cambios respecto al modelo con NH_3 .

Geometría	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}
Tetraedro divacante-2	↑	-	↑
Octaedro tetravacante-2	↑	-	-
Lineal-2	↑	↑	-
Tetraedro vacante-3	↑	↑	↑
Trigonal plano-3	↑	↑	↑
Octaedro mer-vacante-3	-	-	↑
Octaedro fac-vacante-3	↑	↑	↑
Pirámide trigonal-4	↑	↑	-
Tetraédrica-4	↑ ↑	↑ ↑	↑ ↑
Balancín-4	↑	↑	-
Plano cuadrada-4	-	-	↑
Octaedro vacante-5	-	-	↑
Bipirámide trigonal-5	↑	↑	-
Pirámide de base cuadrada-5	-	-	↑
Pentagonal-5	-	-	↑
Prisma trigonal-6	↑	↑	↑
Pirámide pentagonal-6	-	-	↑
Octaédrica-6	↑ -	↑ -	- ↑
Hexagonal-6	-	-	↑
Bipirámide pentagonal-7	↑	↑	-
Pirámide hexagonal-7	-	-	↑
Heptagonal-7	-	-	↑
Prisma trigonal cofiado-7	↑	-	↑
Octaedro cofiado-7	↑	-	-
Prisma trigonal biaumentado-8	↑	↑	↑
Antiprisma cuadrado-8	↑	↑	↑
Octagonal-8	-	-	-
Pirámide heptagonal-8	-	-	↑
Bipirámide hexagonal-8	-	-	↑
Dodecaédrica-8	↑	↑	↑
Cúbica-8	↑ ↑	↑ ↑	↑ ↑

Anexos Capítulo 2

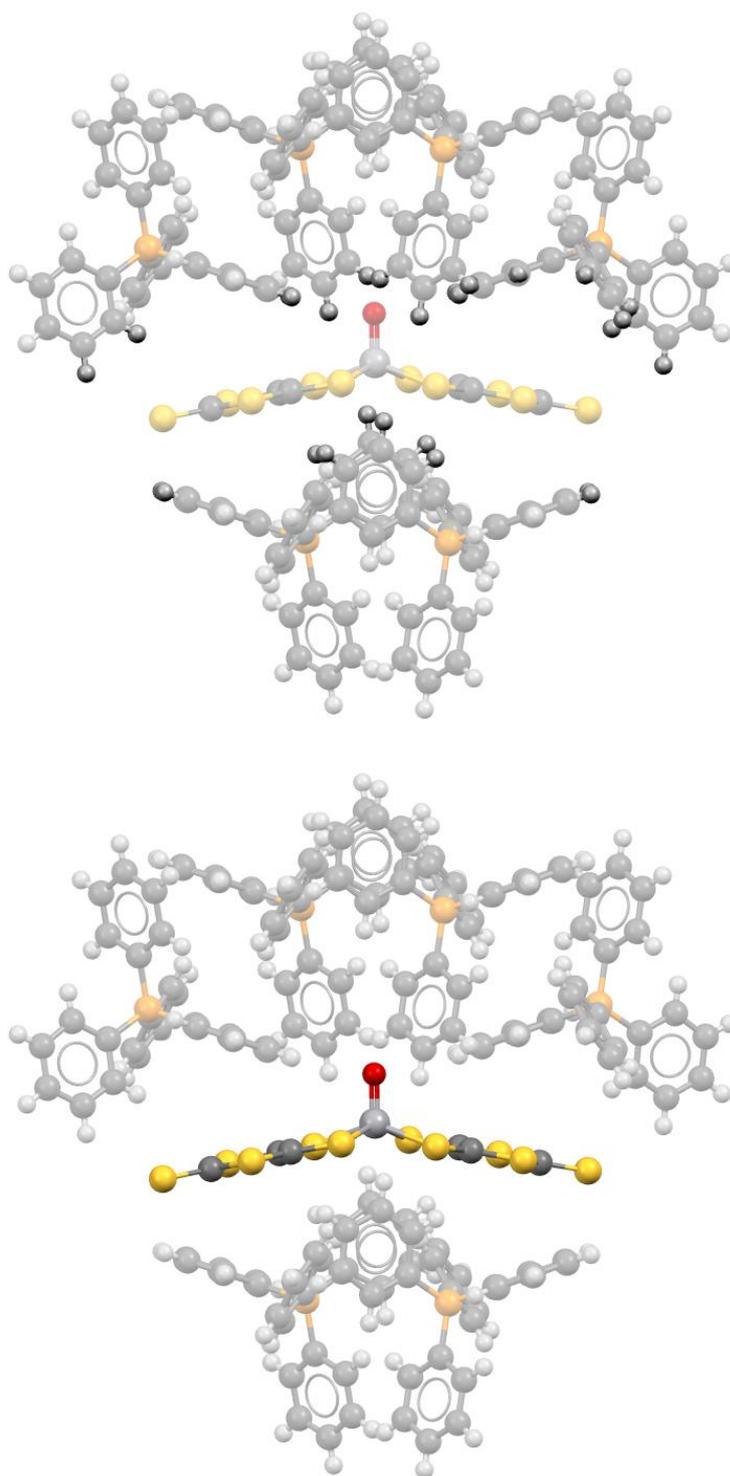


Figura A.1. Optimización de la estructura del complejo $[\text{VO}(\text{dmit})_2]^{2-}$. Se muestran destacados los átomos optimizados en cada etapa de la optimización y los átomos congelados sombreados. El entorno se muestra simplificado para mayor claridad. En primer lugar, se optimizaron los H de los contracatones dirigidos al $[\text{VO}(\text{dmit})_2]^{2-}$ manteniendo el resto de la estructura congelada (arriba) y posteriormente se optimizó el propio $[\text{V}(\text{dmit})_3]^{2-}$ manteniendo el resto de la estructura congelada (abajo).

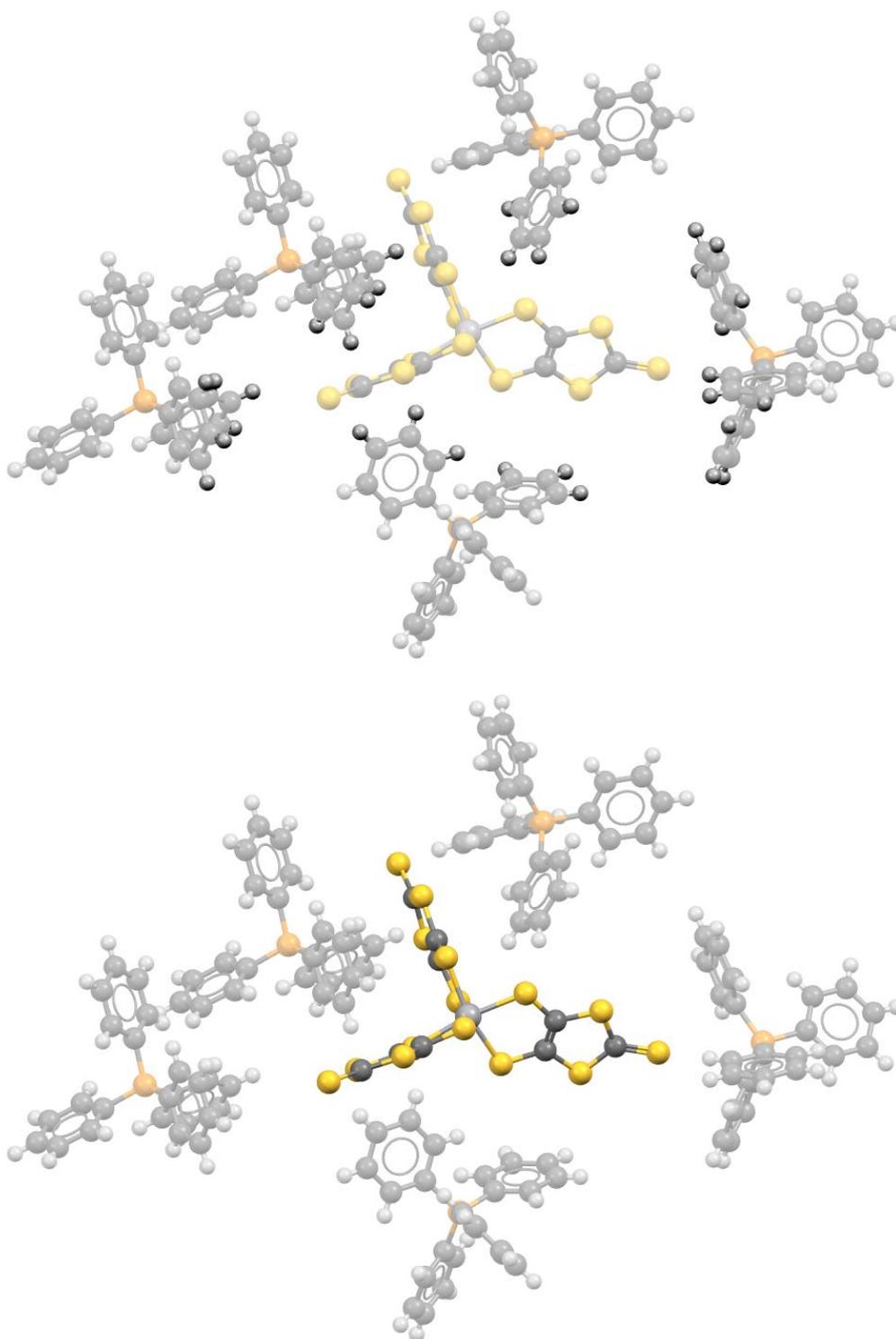
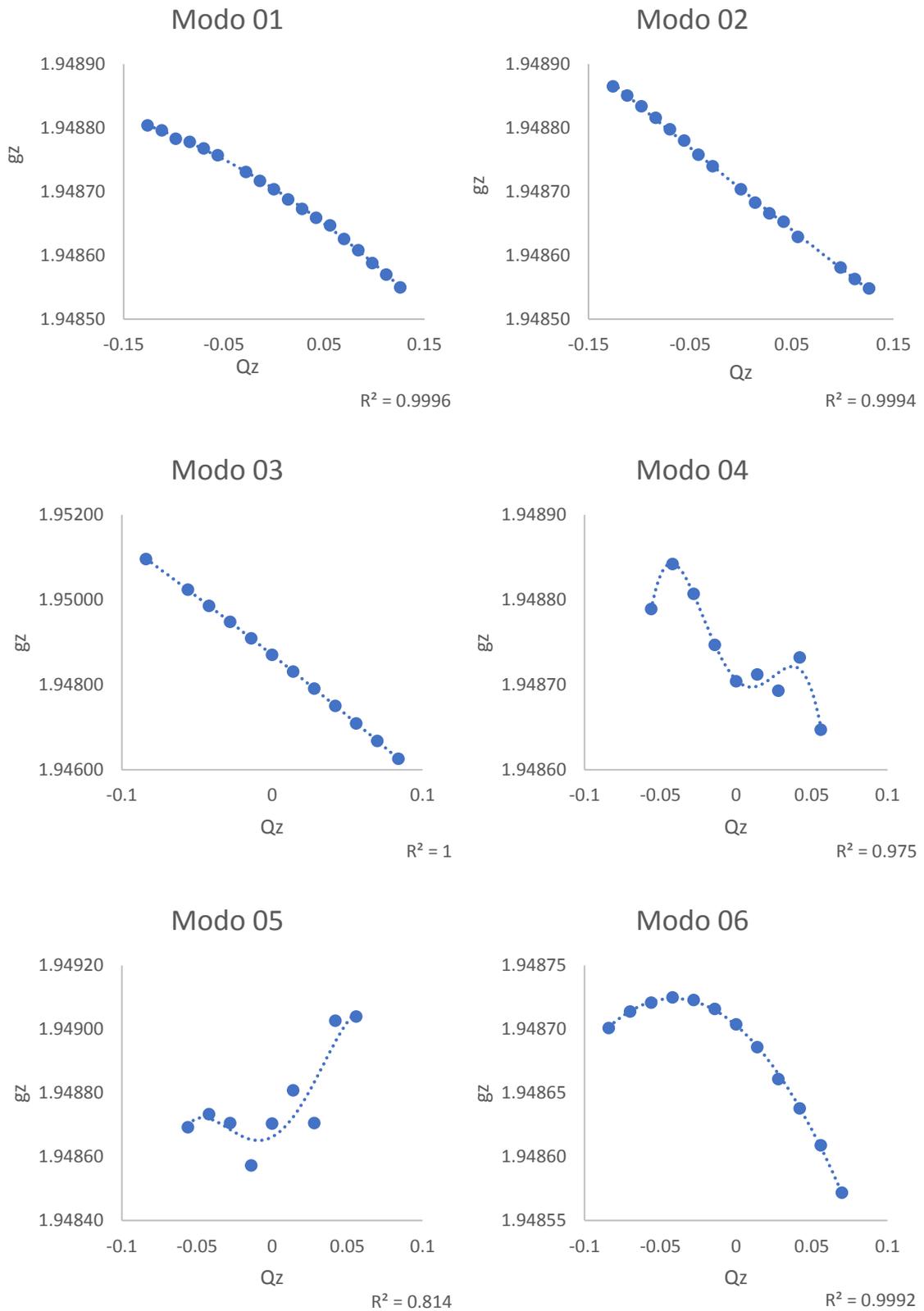
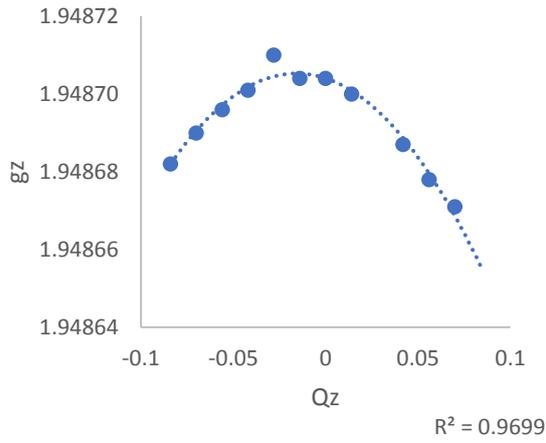


Figura A.2. Optimización de la estructura del complejo $[\text{V}(\text{dmit})_3]^{2-}$. Se muestran destacados los átomos optimizados en cada etapa de la optimización y los átomos congelados sombreados. El entorno se muestra simplificado para mayor claridad. En primer lugar, se optimizaron los H de los contracaciones dirigidos al $[\text{V}(\text{dmit})_3]^{2-}$ manteniendo el resto de la estructura congelada (arriba) y posteriormente se optimizó el propio $[\text{V}(\text{dmit})_3]^{2-}$ manteniendo el resto de la estructura congelada (abajo).

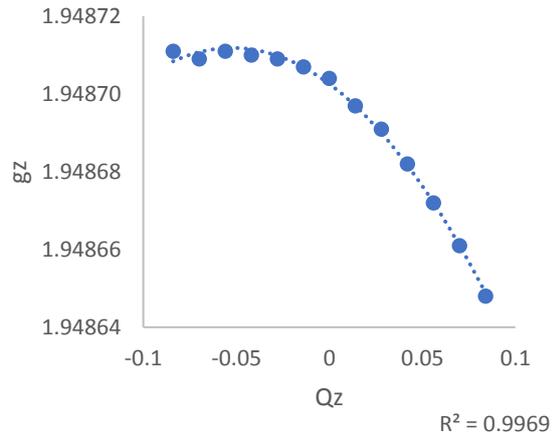
Figura A.3. Variación de g_z en los distintos modos normales calculados para VOPc



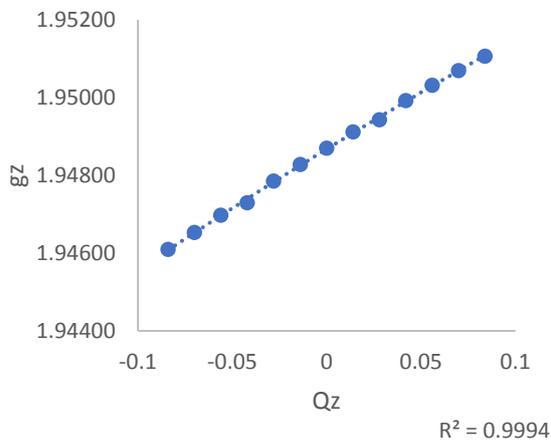
Modo 07



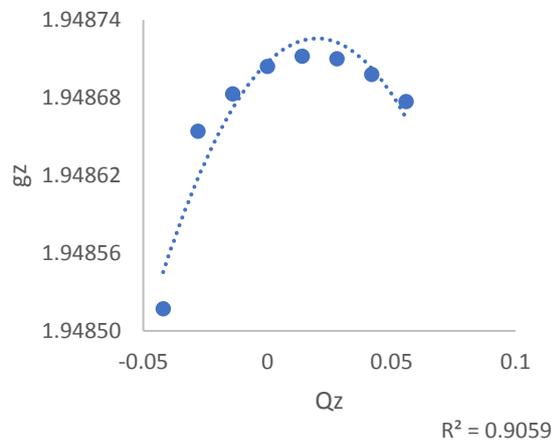
Modo 08



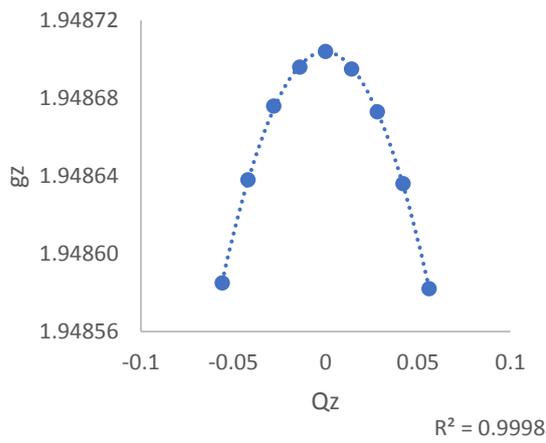
Modo 09



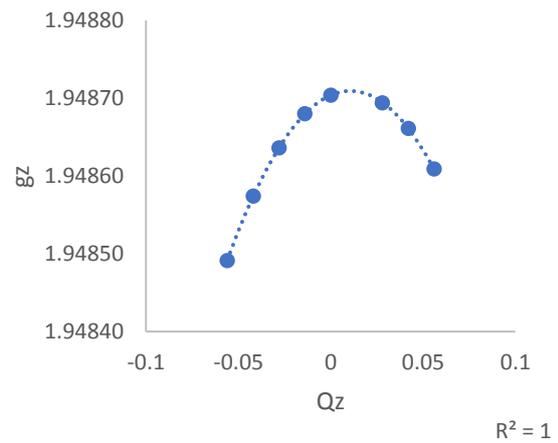
Modo 10



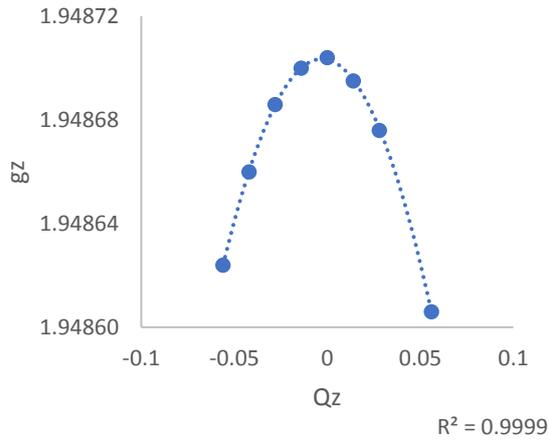
Modo 11



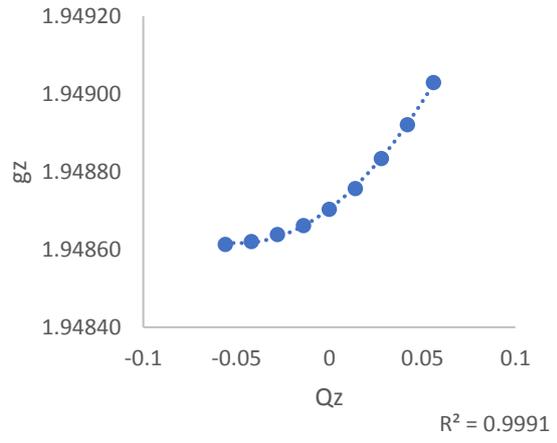
Modo 12



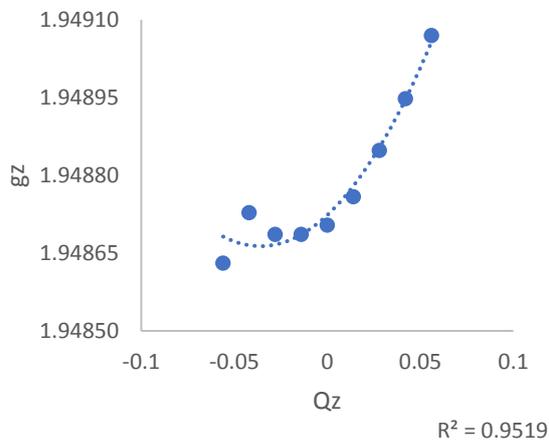
Modo 13



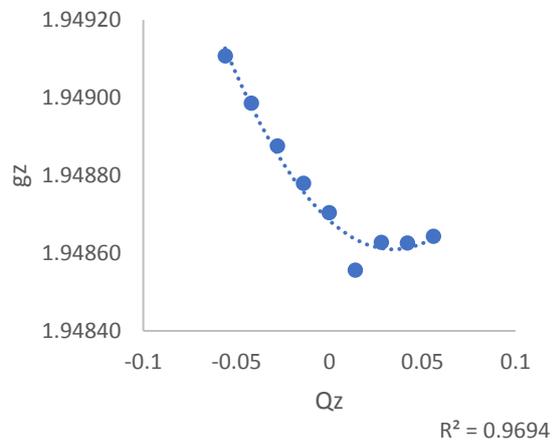
Modo 14



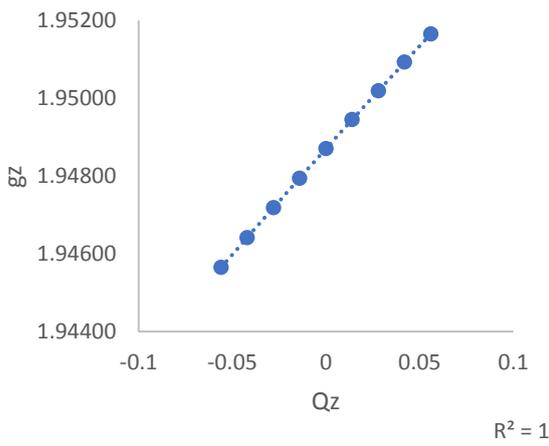
Modo 15



Modo 16



Modo 17



Modo 18

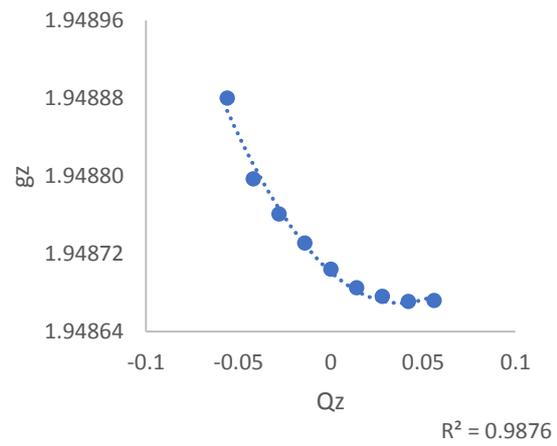
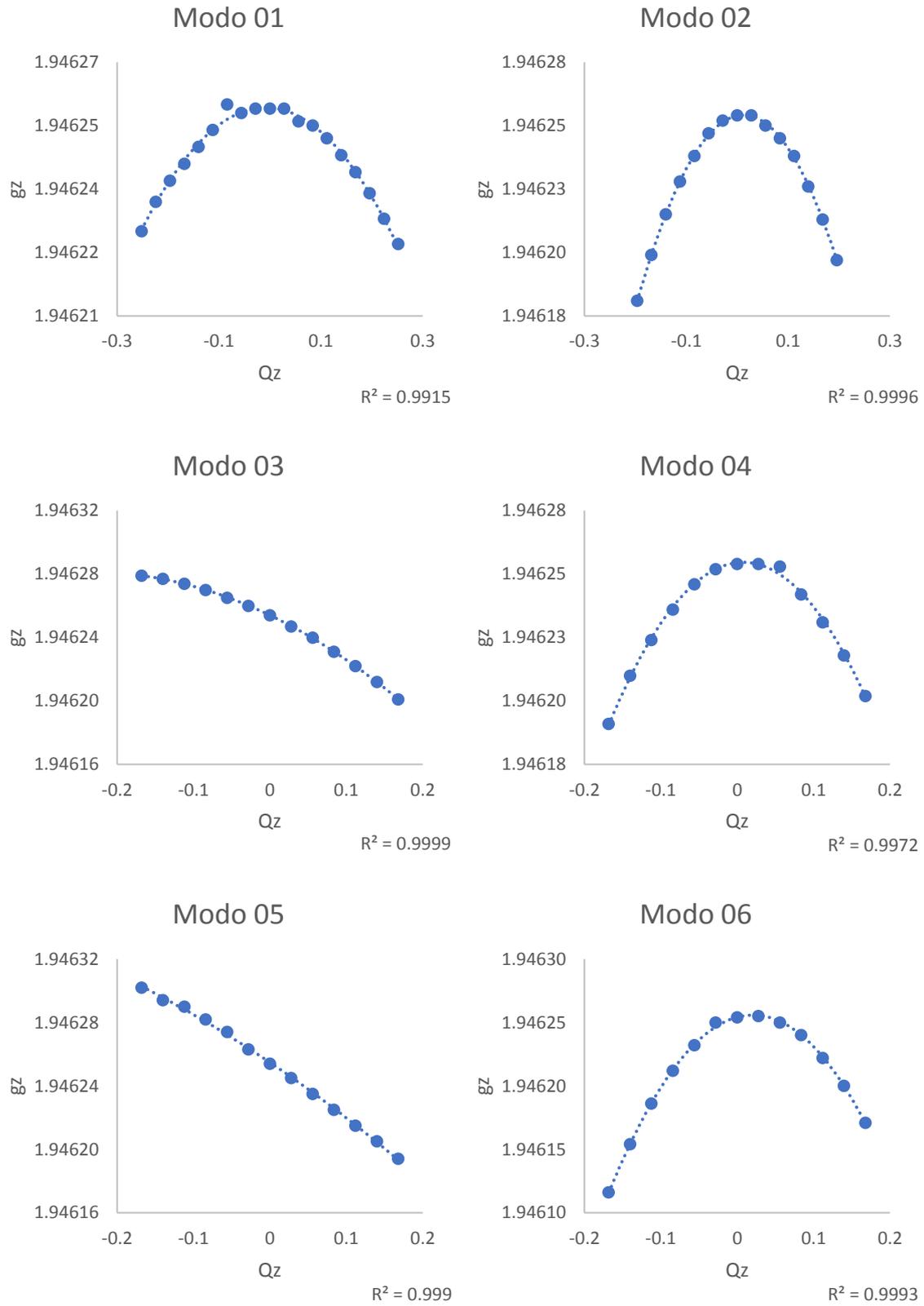
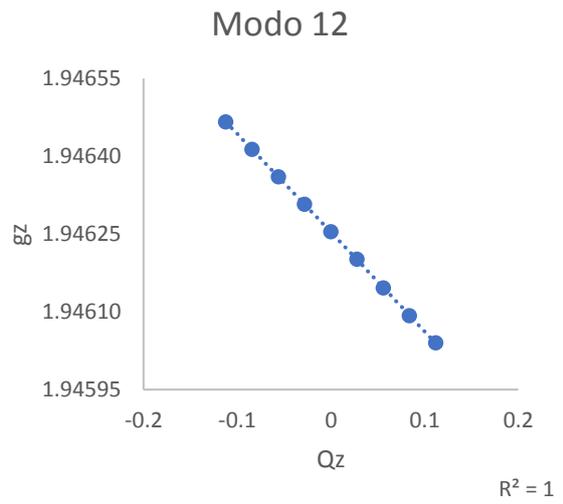
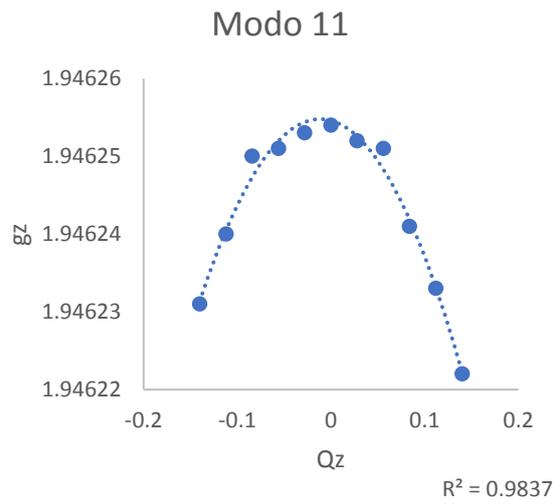
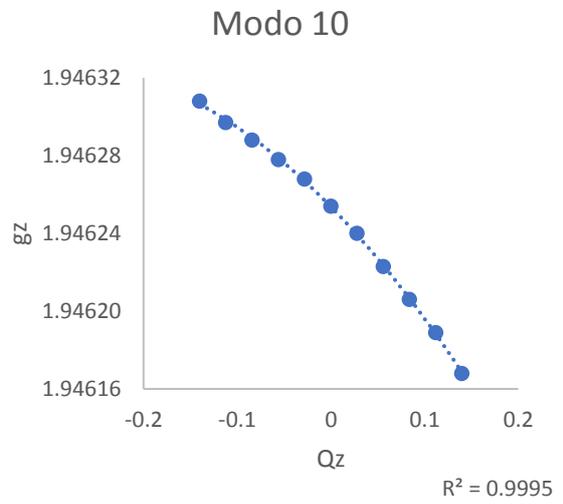
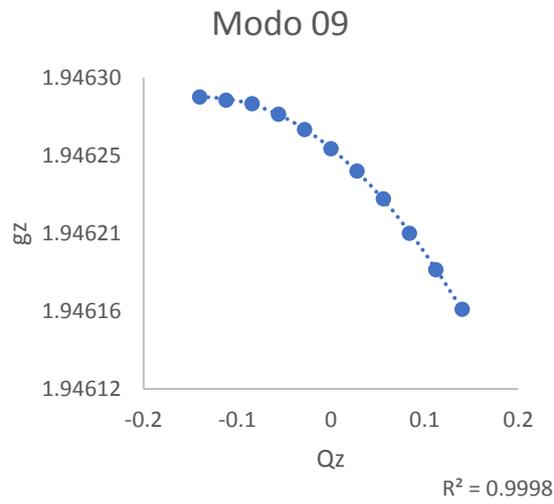
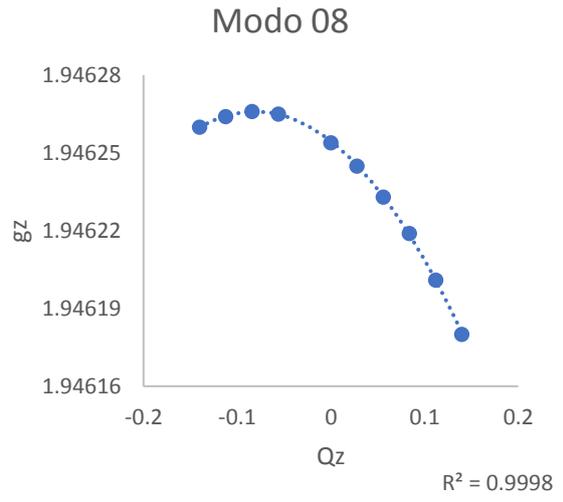
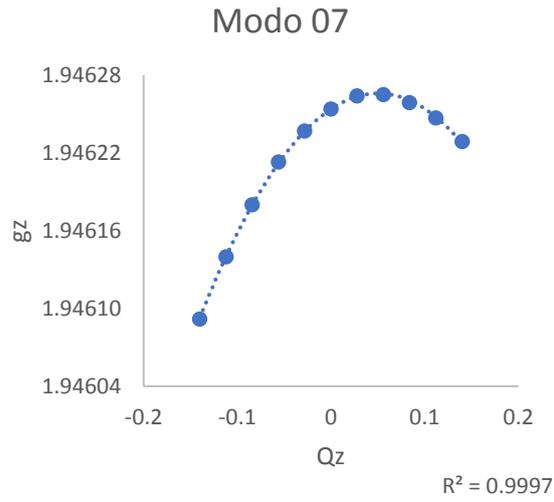
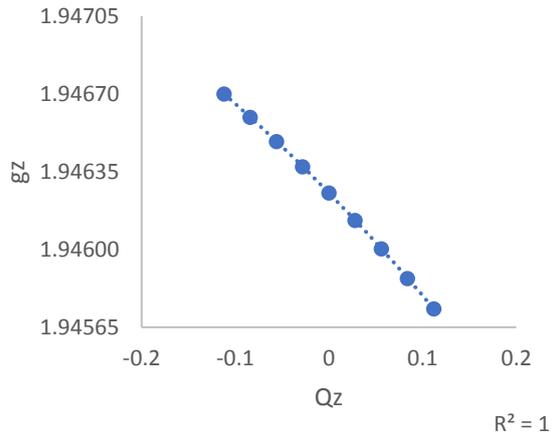


Figura A.4. Variación de g_z en los distintos modos normales calculados para $[V\text{Odm}i_2]^{2-}$.

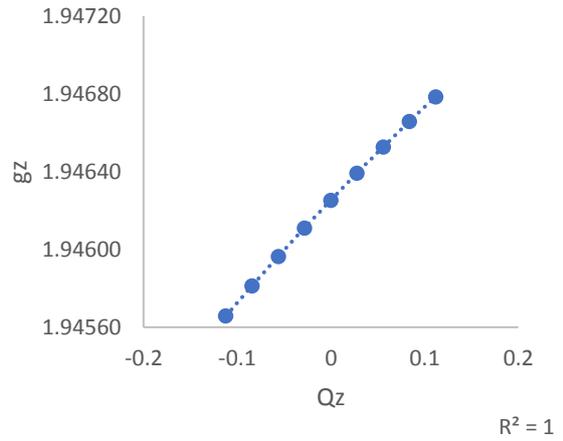




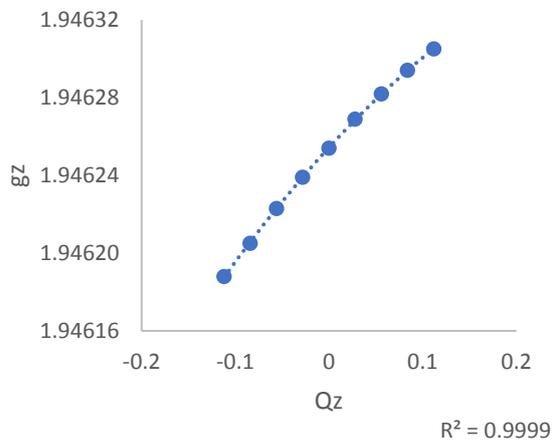
Modo 13



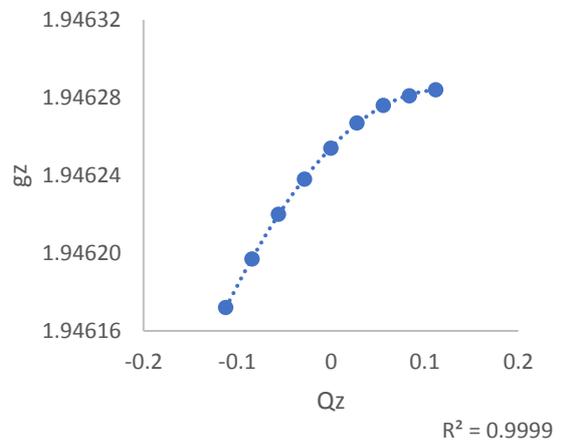
Modo 14



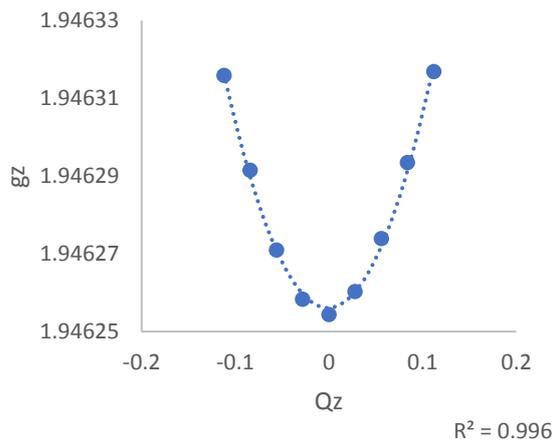
Modo 15



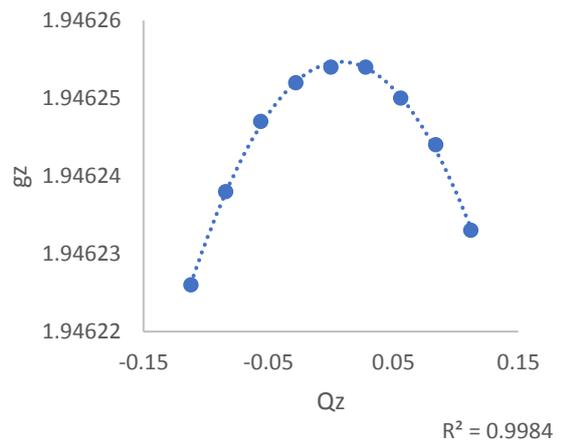
Modo 16



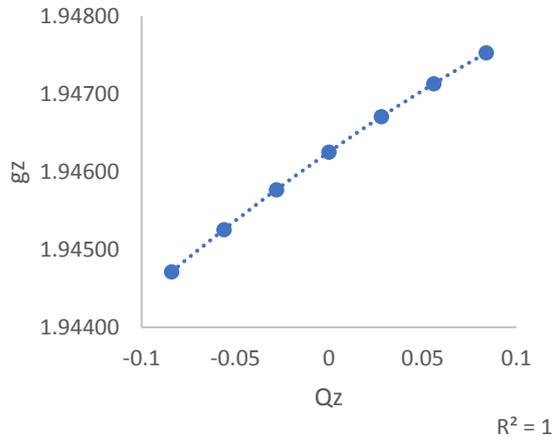
Modo 17



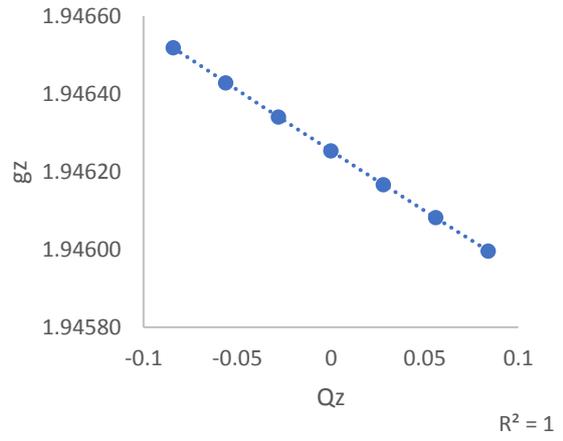
Modo 18



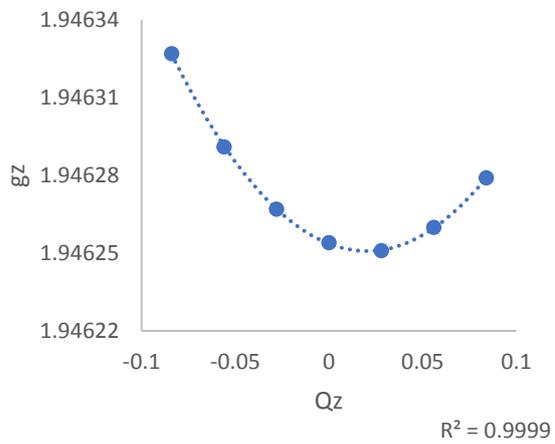
Modo 19



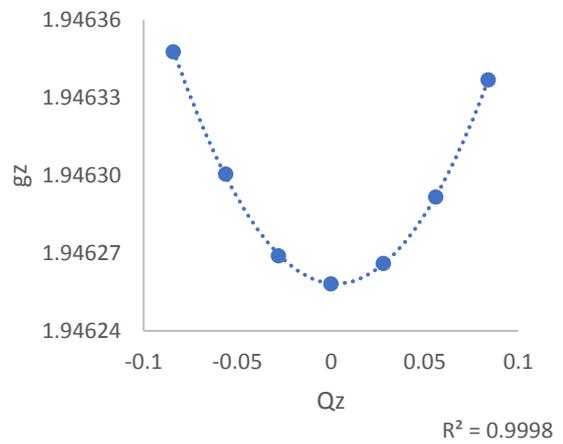
Modo 20



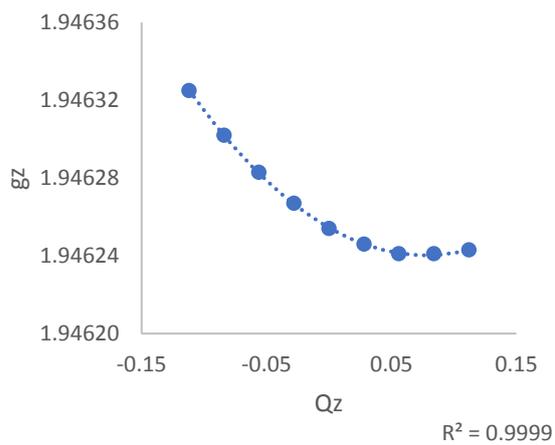
Modo 21



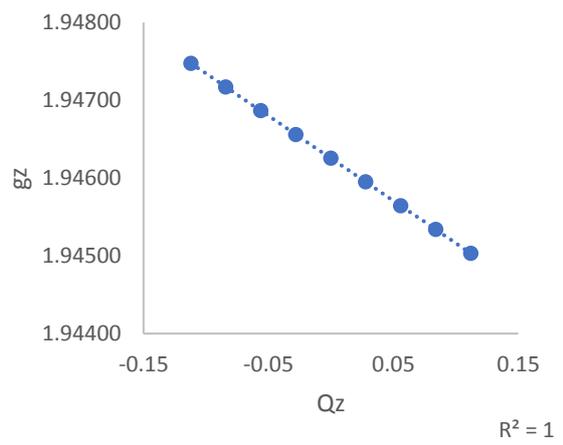
Modo 22



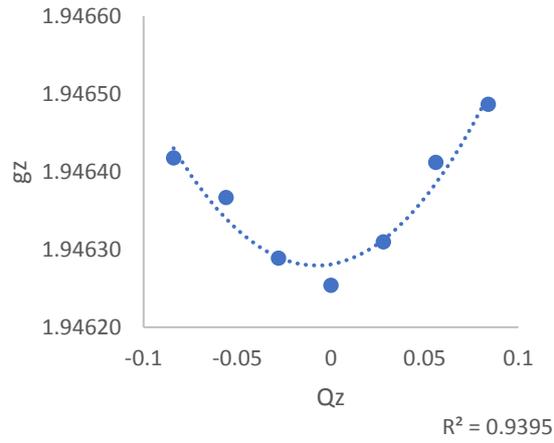
Modo 23



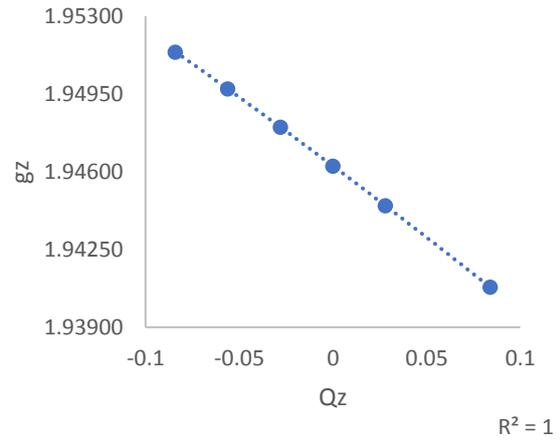
Modo 24



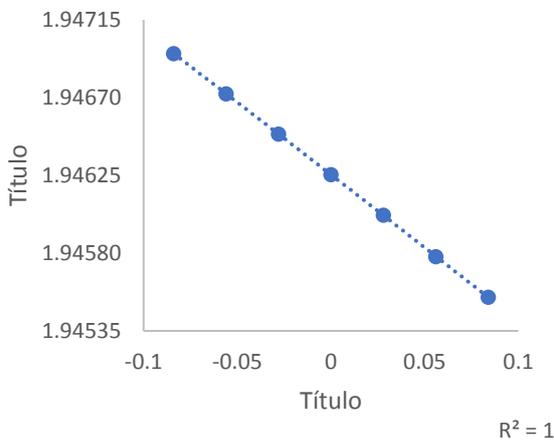
Modo 25



Modo 26



Modo 27



Modo 28

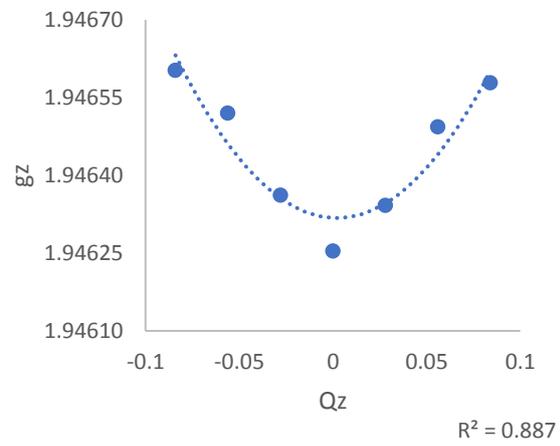
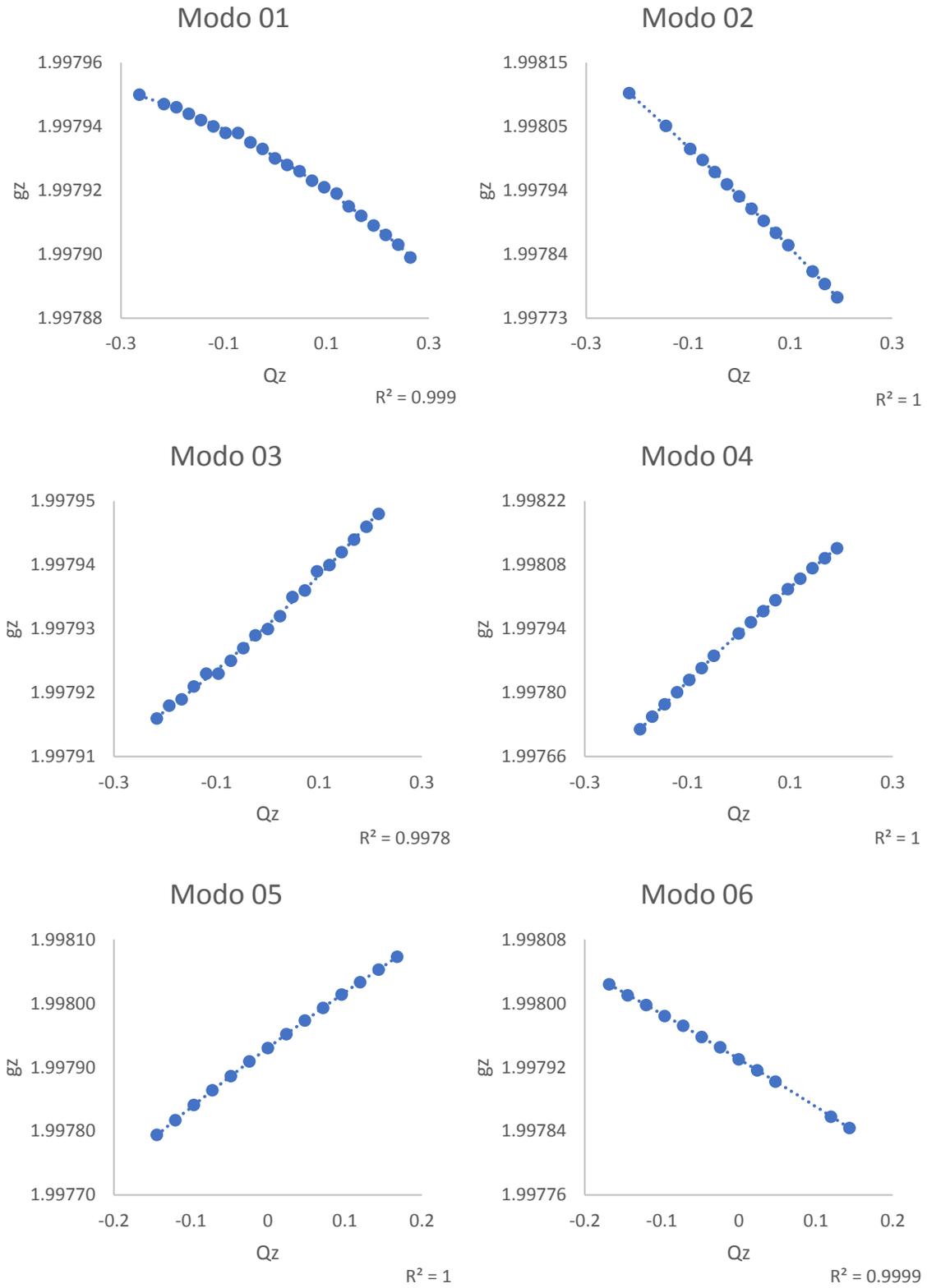
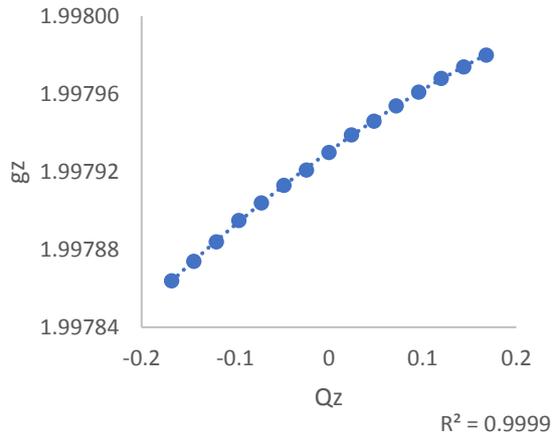


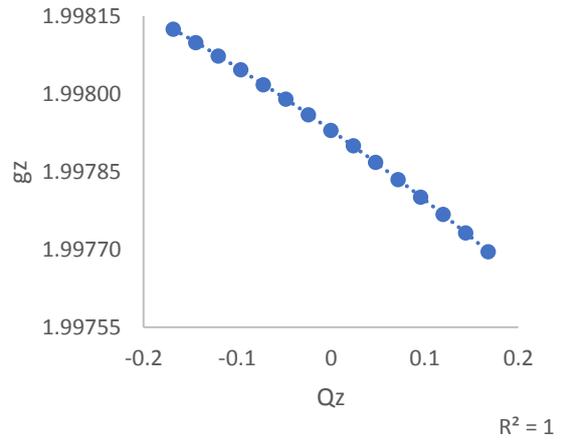
Figura A.5. Variación de g_z en los distintos modos normales calculados para $[Vdmit_3]^2$.



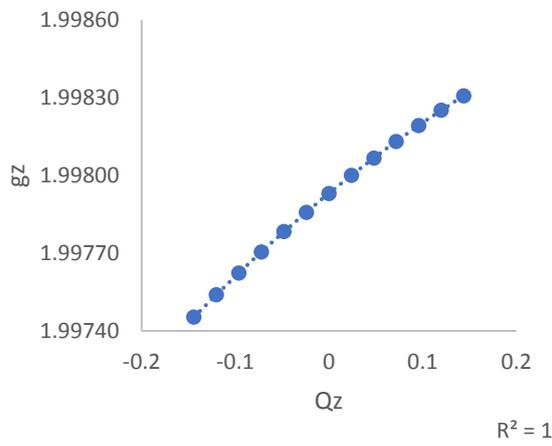
Modo 07



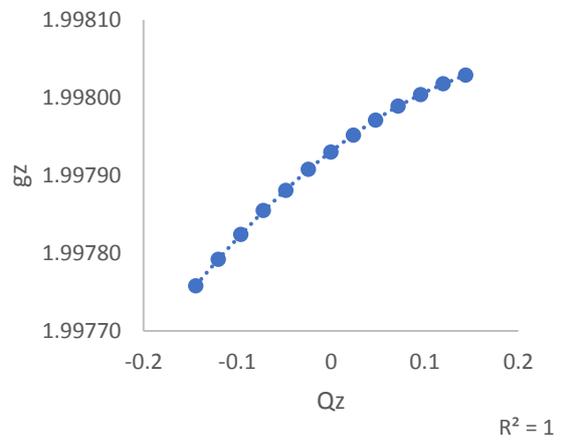
Modo 08



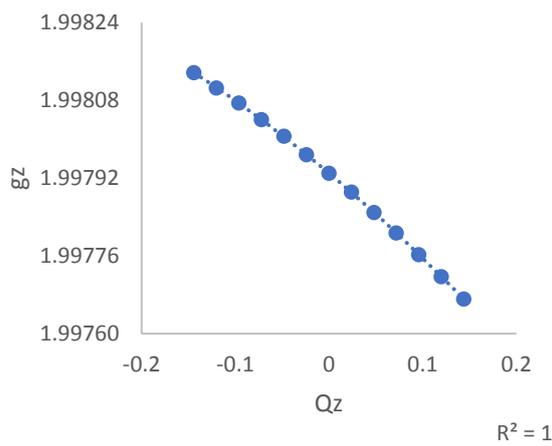
Modo 09



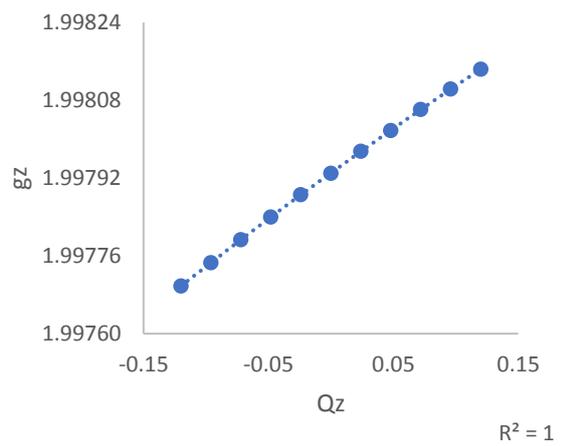
Modo 10

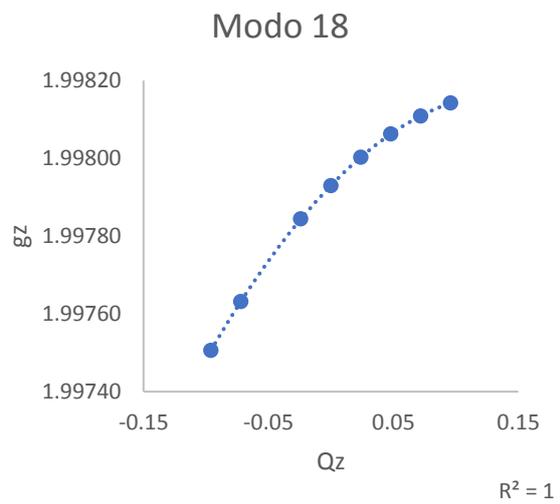
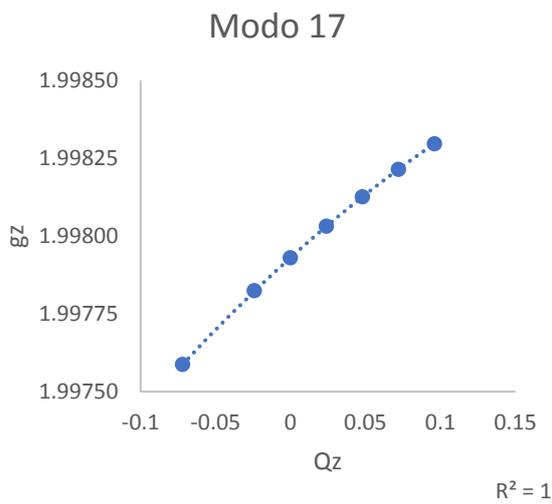
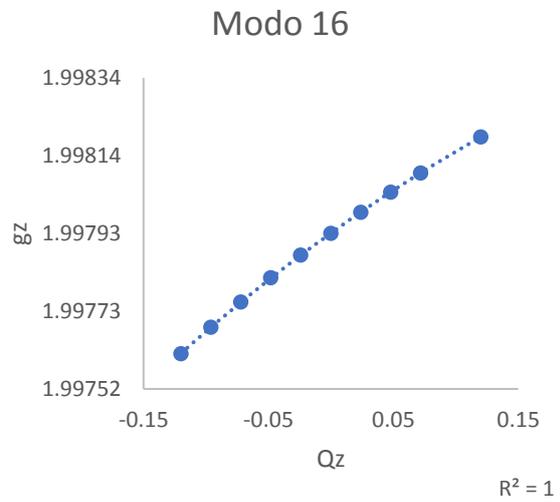
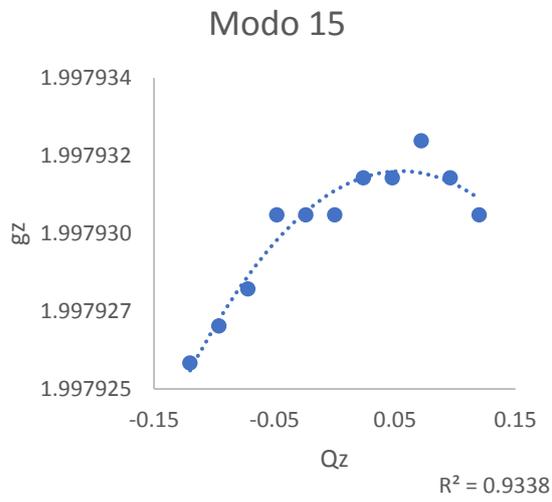
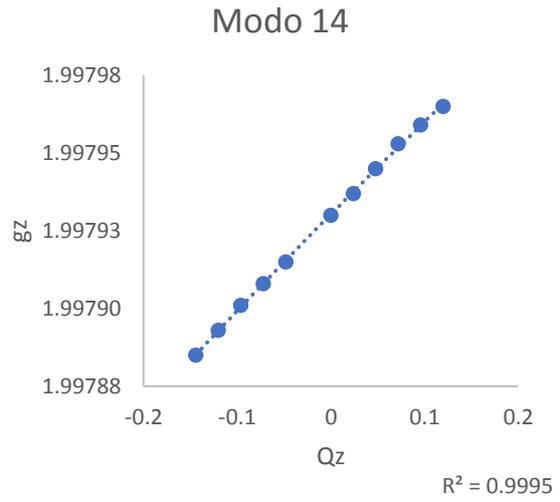
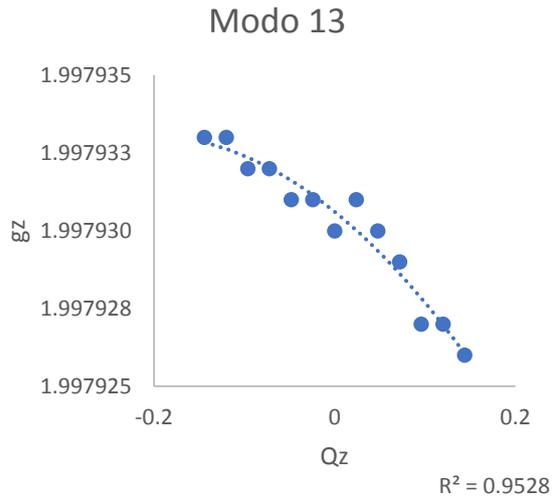


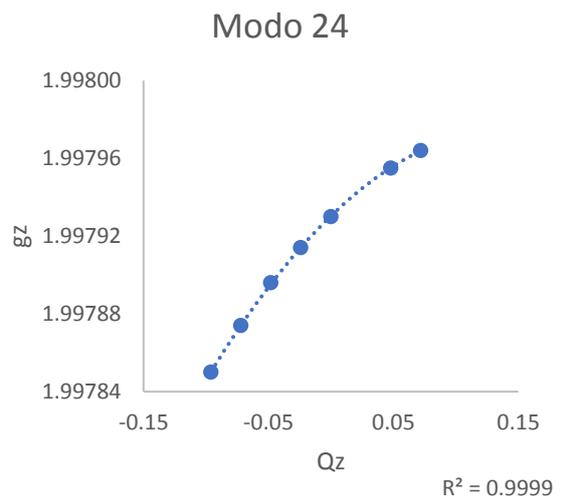
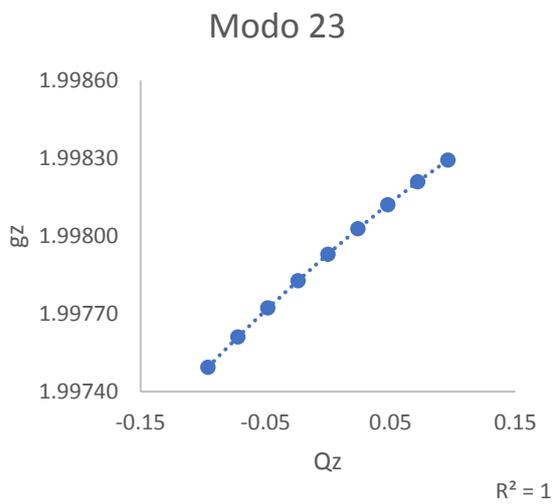
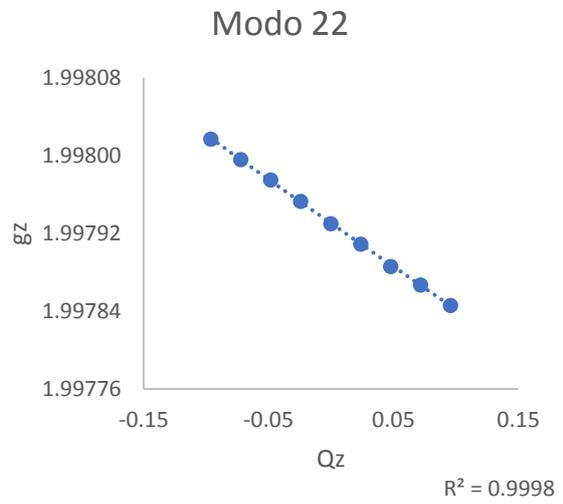
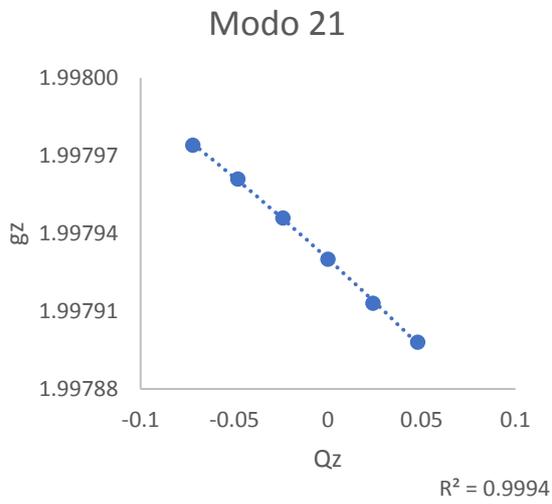
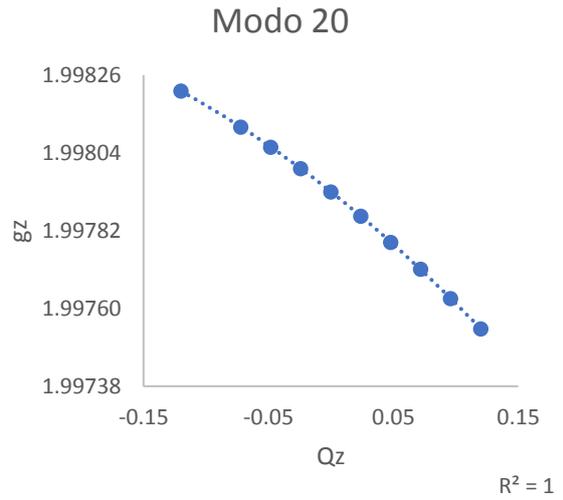
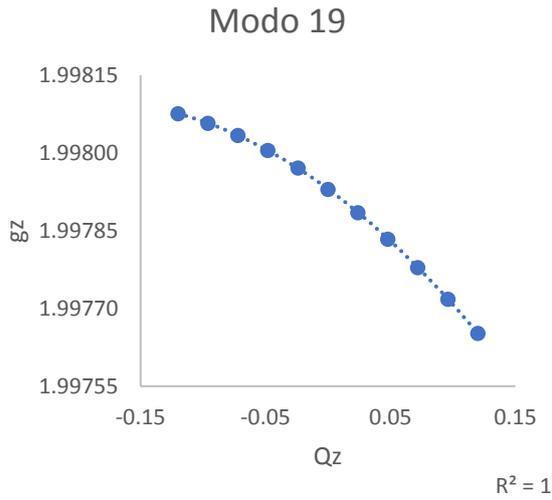
Modo 11



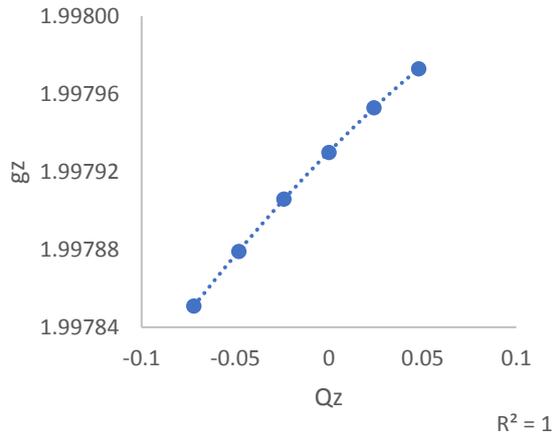
Modo 12



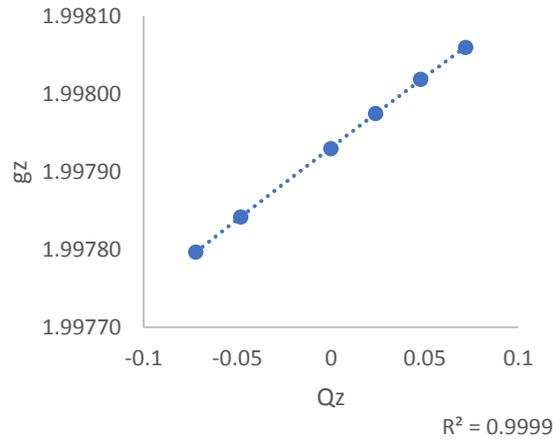




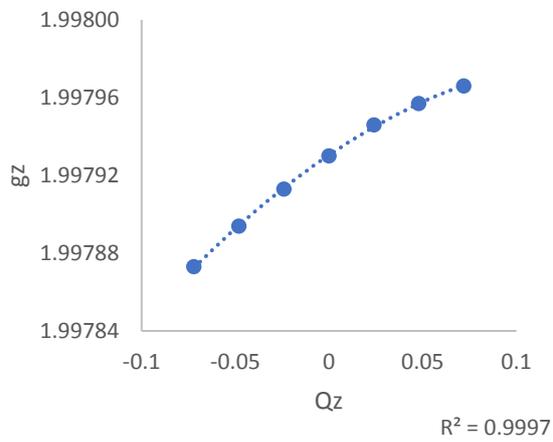
Modo 25



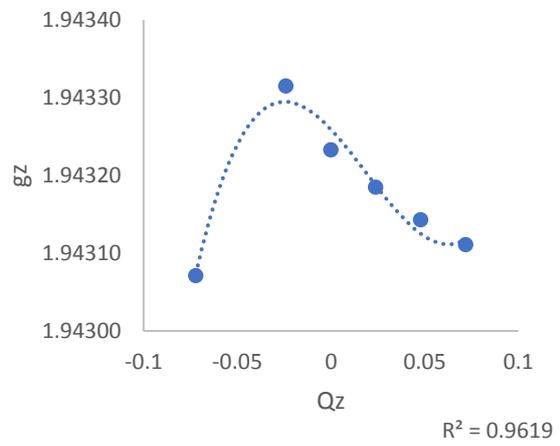
Modo 26



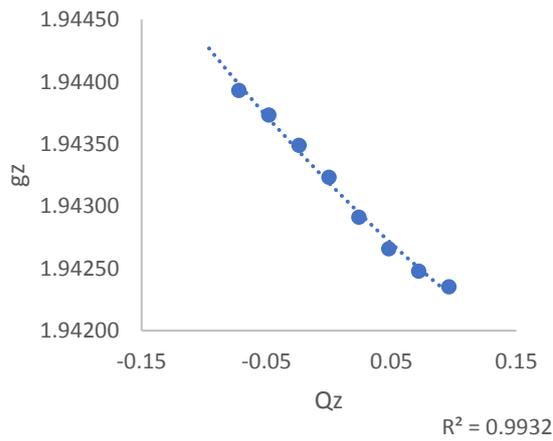
Modo 27



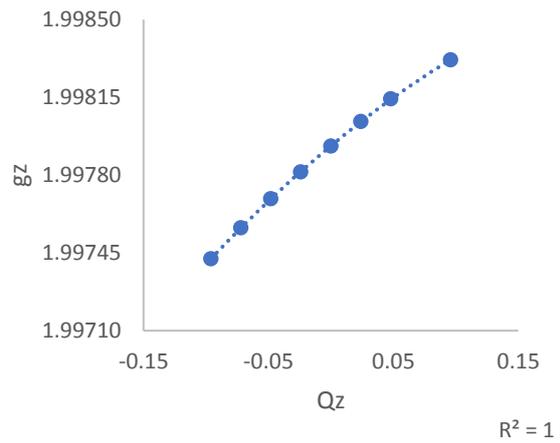
Modo 28

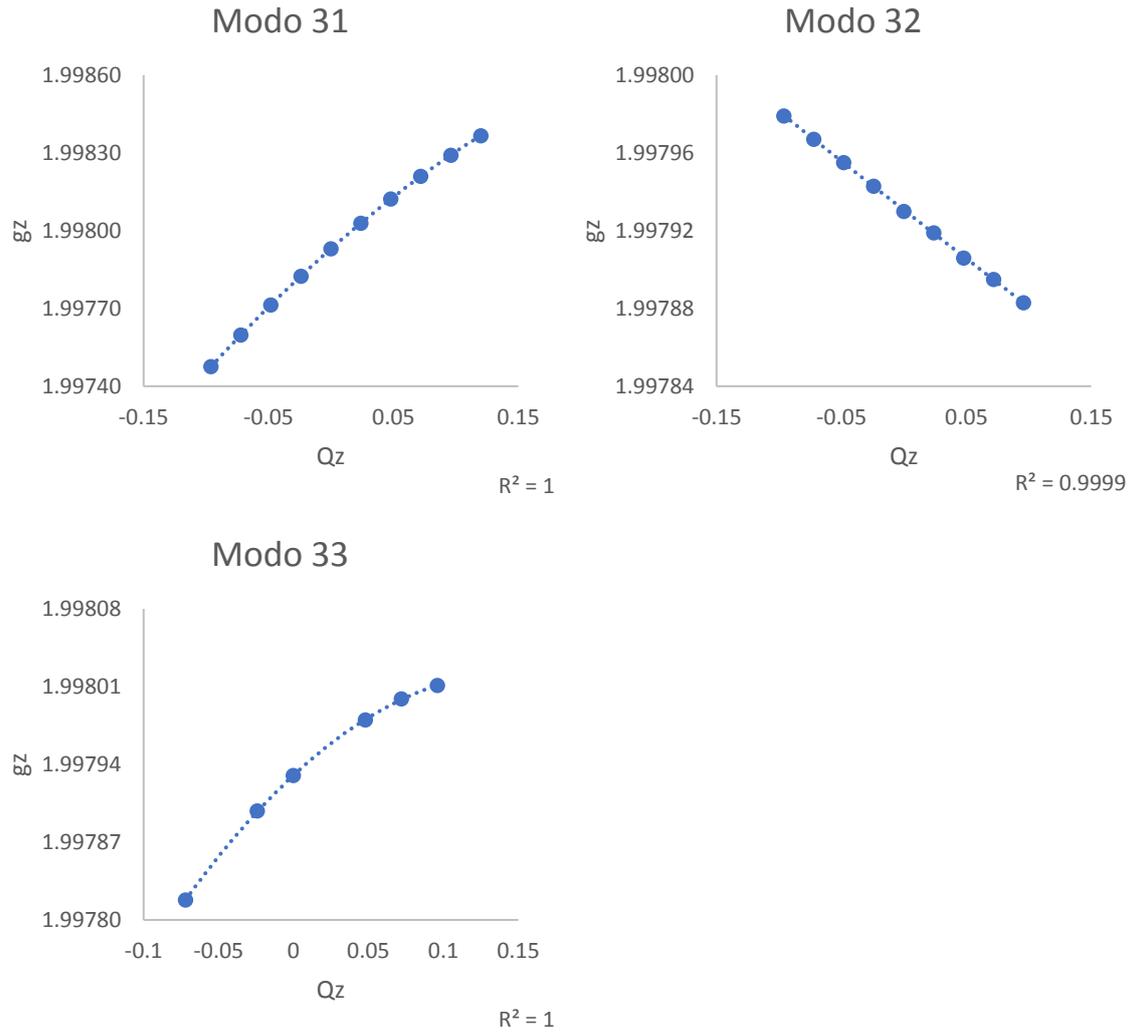


Modo 29



Modo 30





Código QR con enlace a la página web que contiene las animaciones de los distintos modos normales contenidos en la tesis:



Anexos Capítulo 3

Tabla A.11. Tiempos de relajación para el $[\text{NMe}_4][3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ en presencia de un campo magnético de 500 Oe, y en función del campo aplicado, a una temperatura de 4 K.

T (K)	τ (s)	H (T)	τ (s)
1.8	1.98E-03	0.025	0.00014
2	1.78E-03	0.05	0.00023
2.5	1.31E-03	0.1	0.00037
3	9.44E-04	0.2	0.00058
3.5	6.66E-04	0.3	0.00064
4	4.30E-04	0.5	0.00053
4.5	2.61E-04	0.7	0.00042
5	1.54E-04	0.9	0.00037
5.5	9.71E-05	1	0.00027
6	6.39E-05		
6.5	5.26E-05		
7	5.18E-05		
7.5	3.27E-05		

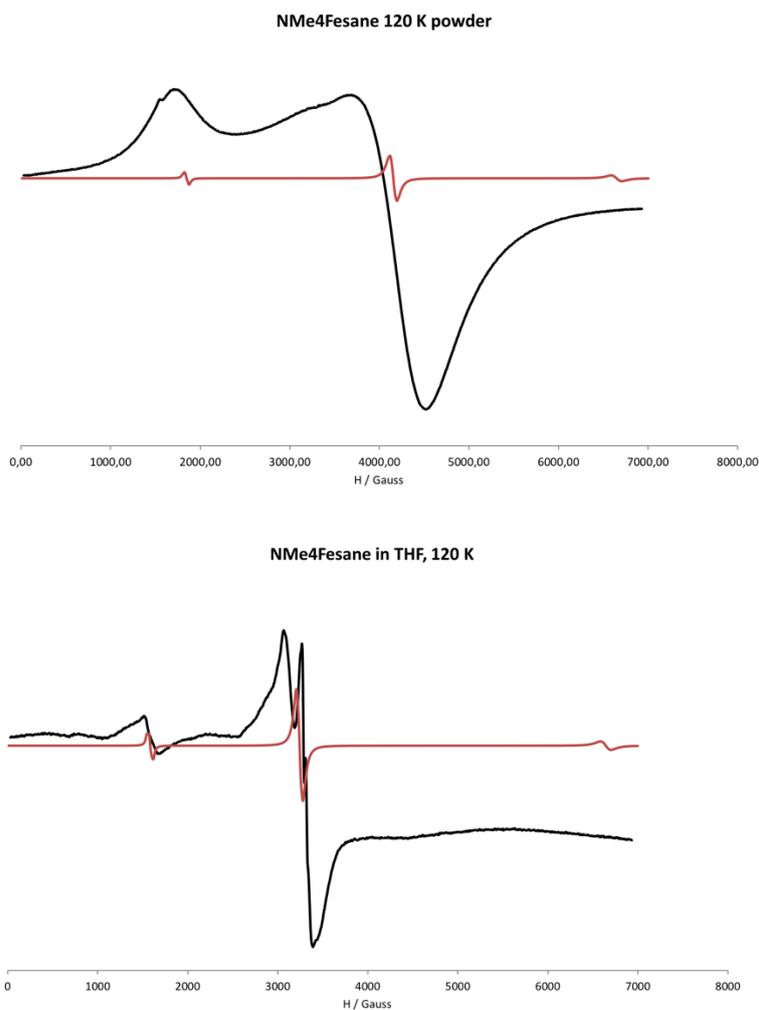


Figura A.6. Medidas de EPR para la muestra de $[\text{NMe}_4][3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$: en polvo (arriba) y en disolución de THF (abajo). La línea roja representa el EPR simulado con PHI con valores de $g_{\perp} = 1.60$ y $g_{\parallel} = 3.60$ en la primera a $g_{\perp} = 2.05$ y $g_{\parallel} = 4.20$ en la segunda

Tabla A.12. Energías calculadas para los estados electrónicos a nivel NEVPT2 (en cm^{-1}) incluyendo el efecto espín-órbita a partir de la estructura obtenida por rayos-X del $[\text{NMe}_4][3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ utilizando tres espacios activos distintos.

(5,5)		(9,7)		(5,10)	
0	Doublet	0	Doublet	0	Doublet
1122	Doublet	922	Doublet	973	Doublet
21170	Quadruplet	7693	Doublet	12123	Quadruplet
21210		8952	Quadruplet	12226	
22529	Quadruplet	9093		12490	Doublet
22554		9634	Quadruplet	13187	Quadruplet

Tabla A.13. Desdoblamiento de los orbitales d calculado mediante AILFT para los isómeros optimizados del $[\text{NMe}_4][3,3'\text{-Fe}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$.

<i>Asignación</i>	<i>Isómero a (cm-1)</i>	<i>Isómero b (cm-1)</i>	<i>Isómero c (cm-1)</i>
d_{xy}	0	0	0
$d_{x^2-y^2}$	44	788	1101
d_{z^2}	1715	2301	2504
d_{xz}	28198	28488	28306
d_{yz}	29097	28762	28539

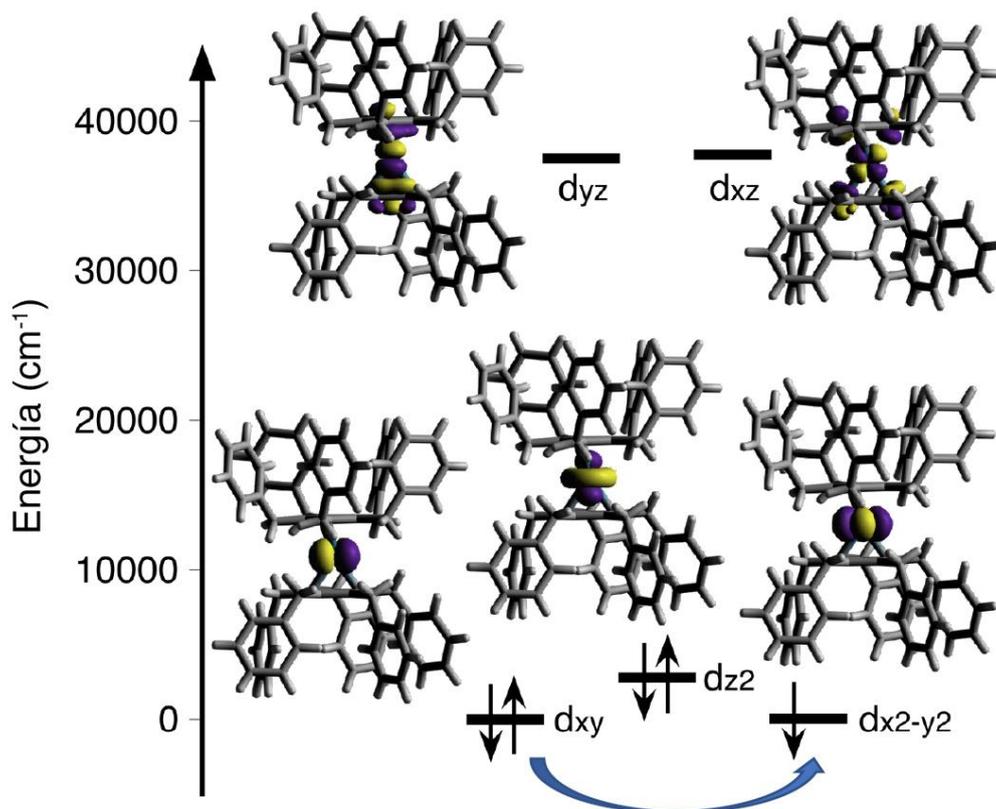


Figura A.7. Desdoblamiento de los orbitales d del $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Bn}_5)_2]^+$ calculado con AILFT a partir de los cálculos NEVPT2. La flecha indica la transición de menor energía.

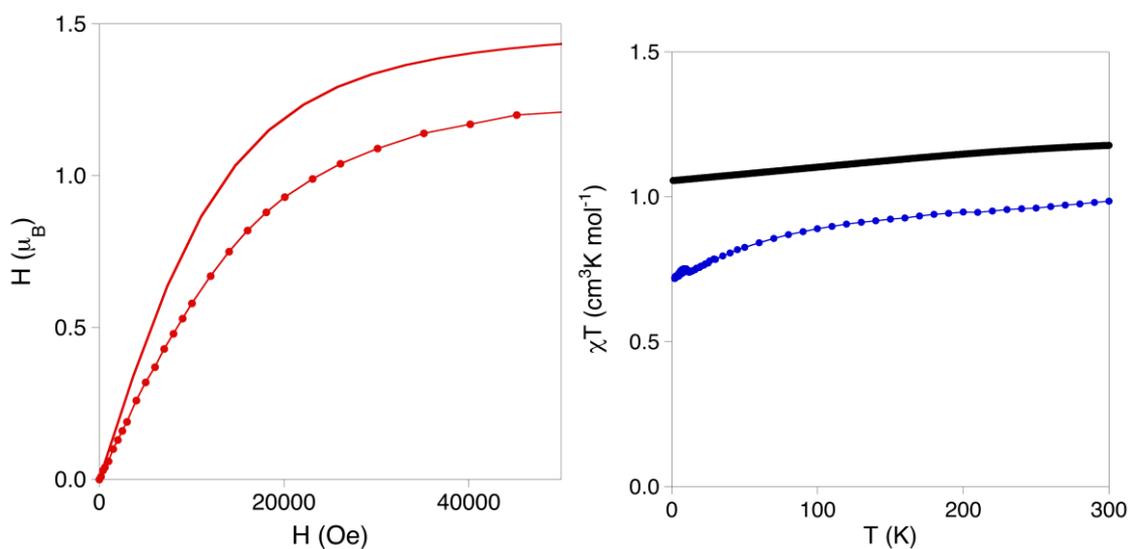


Figura A.8. Propiedades magnéticas estáticas del $[\text{FeCp}_2]^+$: (izquierda) magnetización a 2 K, la línea representa los resultados del cálculos a nivel NEVPT2 y la líneas con punteada las medidas experimentales; (derecha) susceptibilidad a 0.1 T, (negro) resultado obtenido a nivel NEVPT2, (azul) experimental.

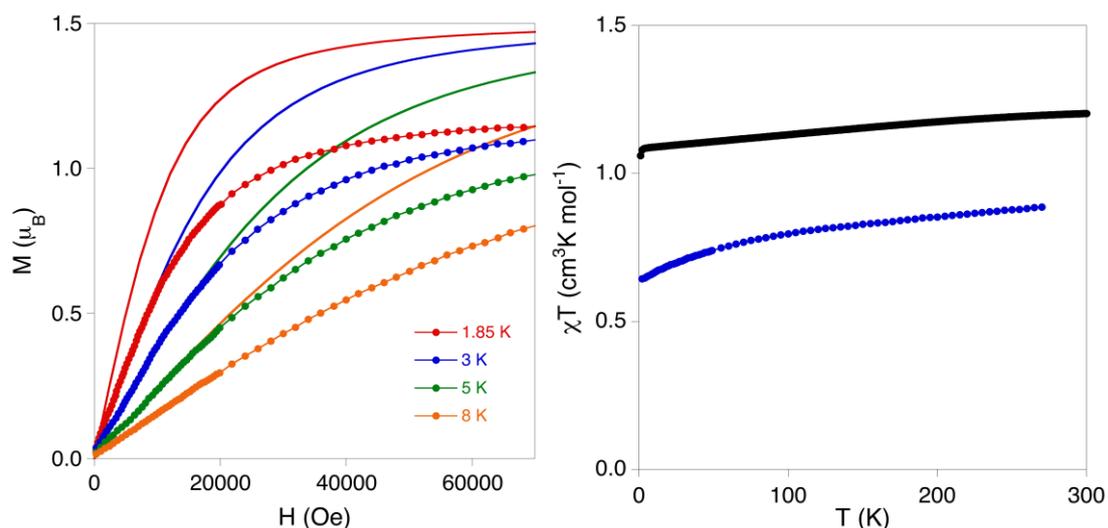


Figura A.9. Propiedades magnéticas estáticas del $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Bn}_5)_2]^+$: (izquierda) magnetización a distintas temperaturas, (rojo) 1.85 K, (azul) 3 K, (verde) 5 K, (naranja) 8 K, las líneas representan los resultados de los cálculos a nivel NEVPT2 y las líneas con punteadas las medidas experimentales; (derecha) susceptibilidad a 0.1 T, (negro) resultado obtenido a nivel NEVPT2, (azul) experimental.

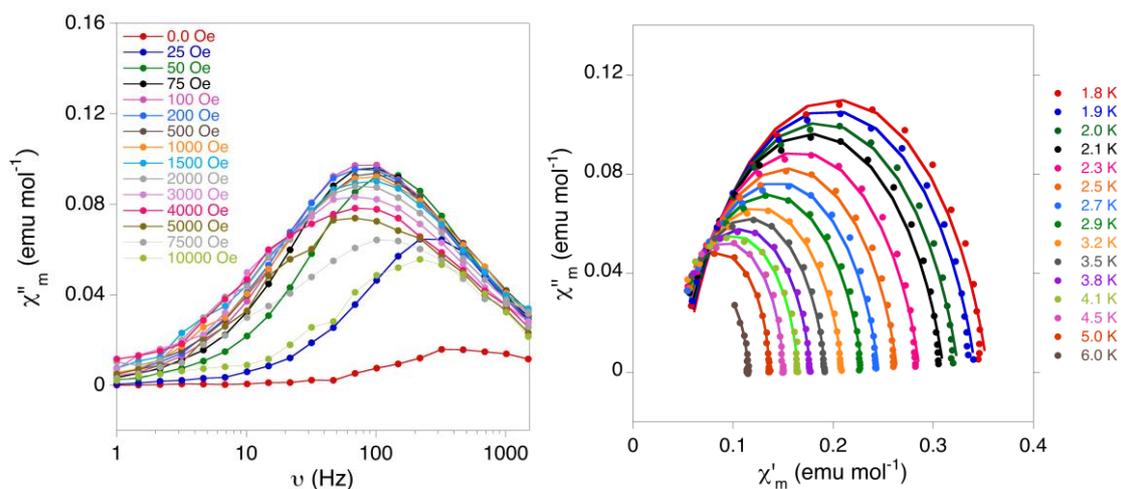


Figura A.10. Resultados para el caso de la muestra de $[\text{FeCp}_2]^+$ encapsulada en dos moléculas de Alpha-ciclodextrina: (izquierda) dependencia de la parte imaginaria de la susceptibilidad χ'' frente a la frecuencia bajo la aplicación de distintos campos magnéticos externos a 2 K; (derecha) Diagrama Cole-Cole de la muestra bajo la aplicación de un campo magnético de $H = 500$ Oe.

Tabla A.14. Tiempos de relajación para el $[\text{FeCp}_2]^+$ en una disolución saturada de DMF en función de la temperatura, en presencia de un campo magnético de 500 Oe, y en función del campo aplicado, a una temperatura de 2K.

T (K)	τ (s)	H (T)	τ (s)
1.8	4.16E-04	0	3.37E-05
1.9	4.05E-04	0.0025	4.97E-05
2	3.74E-04	0.005	7.47E-05
2.1	3.48E-04	0.0075	1.12E-04
2.3	3.09E-04	0.01	1.41E-04
2.5	2.71E-04	0.02	2.26E-04
2.7	2.34E-04	0.05	3.71E-04
2.9	2.11E-04	0.1	4.28E-04
3.2	1.74E-04	0.15	4.38E-04
3.5	1.28E-04	0.2	4.56E-04
3.8	1.12E-04	0.3	4.80E-04
4.1	8.64E-05	0.4	4.49E-04
4.5	7.29E-05	0.5	3.73E-04
5	4.46E-05	0.75	1.77E-04
5.5	2.94E-05	1	8.52E-05
6	2.02E-05		

Tabla A.15. Tiempos de relajación para el $[\text{FeCp}_2]^+$ encapsulado con 2 moléculas de Alpha-ciclodextrina en función de la temperatura, en presencia de un campo magnético de 100 Oe, y en función del campo aplicado, a una temperatura de 2K.

T (K)	τ (s)	H (T)	τ (s)
1.8	2.15E-03	0	8.75E-06
1.9	1.96E-03	0.0025	5.72E-04
2	1.73E-03	0.005	1.21E-03
2.1	1.53E-03	0.0075	1.57E-03
2.3	1.27E-03	0.01	1.71E-03
2.5	1.05E-03	0.02	1.74E-03
2.7	8.88E-04	0.05	1.60E-03
2.9	7.45E-04	0.1	1.63E-03
3.2	5.86E-04	0.15	1.71E-03
3.5	4.58E-04	0.2	1.84E-03
3.8	3.58E-04	0.3	2.00E-03
4.1	2.64E-04	0.4	2.10E-03
4.5	1.95E-04	0.5	2.37E-03
5	1.16E-04	0.75	1.20E-03
6	4.81E-05	1	7.57E-04

Tabla A.16. Tiempos de relajación para el $[\text{FeCp}_2^*]^+$ en presencia de un campo magnético de 1500 Oe, y en función del campo aplicado, a una temperatura de 2K.

T (K)	τ (s)	H (T)	τ (s)
1.9	7.35E-04	0.0125	1.93E-05
2	6.25E-04	0.02	4.48E-05
2.1	5.34E-04	0.025	7.72E-05
2.2	4.46E-04	0.03	1.55E-04
2.3	3.83E-04	0.04	2.35E-04
2.4	3.24E-04	0.05	2.96E-04
2.5	2.82E-04	0.06	3.59E-04
2.6	2.42E-04	0.08	4.92E-04
2.7	2.11E-04	0.1	5.78E-04
2.8	1.81E-04	0.125	6.22E-04
2.9	1.59E-04	0.15	6.59E-04
3	1.39E-04	0.175	6.77E-04
3.1	1.22E-04	0.2	6.85E-04
3.2	1.09E-04	0.25	6.42E-04
3.3	9.91E-05	0.3	5.71E-04
3.4	8.76E-05	0.35	4.92E-04
3.5	7.95E-05	0.4	4.18E-04
3.6	7.03E-05	0.5	2.87E-04
3.7	6.34E-05	0.6	1.69E-04
3.8	5.77E-05	0.7	1.20E-04
4	4.74E-05	0.8	7.84E-05
4.2	3.94E-05	0.9	5.06E-05
4.4	3.37E-05	1	3.32E-05
4.6	2.92E-05		
4.8	2.47E-05		
5	2.25E-05		
5.2	2.03E-05		
5.4	1.81E-05		

Tabla A.17. Tiempos de relajación para el $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Bn}_5)_2]^+$ en presencia de un campo magnético de 200 Oe, y en función del campo aplicado, a una temperatura de 1.85 K.

T (K)	τ (s)	H (T)	τ (s)
1.8	2.24E-03	0	3.35E-04
1.9	2.12E-03	0.0025	5.93E-04
2	1.84E-03	0.005	9.20E-04
2.1	1.66E-03	0.01	1.39E-03
2.2	1.51E-03	0.015	1.89E-03
2.3	1.40E-03	0.02	2.07E-03
2.4	1.26E-03	0.03	1.91E-03
2.5	1.16E-03	0.04	1.64E-03
2.6	1.05E-03	0.05	1.39E-03
2.7	9.77E-04	0.07	1.16E-03
2.8	8.88E-04	0.1	1.09E-03
2.9	8.12E-04	0.15	1.08E-03
3	7.44E-04	0.2	1.00E-03
3.2	6.26E-04	0.3	7.92E-04
3.4	5.32E-04	0.4	5.74E-04
3.6	4.50E-04	0.5	4.10E-04
3.8	3.71E-04	0.6	2.70E-04
4	3.17E-04	0.7	1.81E-04
4.2	2.63E-04	0.8	1.10E-04
4.4	2.17E-04	0.9	6.76E-05
4.6	1.81E-04	1	4.67E-05
4.8	1.52E-04		
5	1.23E-04		
5.2	1.05E-04		
5.4	8.73E-05		
5.6	7.30E-05		
5.8	6.58E-05		
6	5.50E-05		
6.5	3.71E-05		
7	2.50E-05		
7.5	1.80E-05		
8	1.18E-05		

Anexos Capítulo 4

Tabla A.18. Etiquetas para los modelos geométricos ideales de 4 a 8 vértices dentro del programa Shape.

Vertices	Etiqueta	Forma	Simetría
4	SP-4	Cuadrado	D _{4h}
	T-4	Tetraedro	T _d
	SS-4	Balancín	C _{2v}
	vTBPY-4	Bipirámide Trigonal Axialmente Vacante	C _{3v}
5	PP-5	Pentágono	D _{5h}
	vOC-5	Octaedro Vacante (J1)	C _{4v}
	TBPY-5	Bipirámide Trigonal	D _{3h}
	SPY-5	Pirámide Base Cuadrada	C _{4v}
	JTBPY-5	Bipirámide Trigonal (J12)	D _{3h}
6	HP-6	Hexágono	D _{6h}
	PPY-6	Pirámide Pentagonal	C _{5v}
	OC-6	Octaedro	O _h
	TPR-6	Prisma Trigonal	D _{3h}
	JPPY-6	Pirámide Pentagonal (J2)	C _{5v}
7	HP-7	Heptágono	D _{7h}
	HPY-7	Pirámide Hexagonal	C _{6v}
	PBPY-7	Bipirámide Pentagonal	D _{5h}
	COC-7	Octaedro Cofiado	C _{3v}
	CTPR-7	Prisma Trigonal Cofiado	C _{2v}
	JPBPY-7	Bipirámide Pentagonal (J13)	D _{5h}
	JETPY-7	Pirámide Triangular Elongado (J7)	C _{3v}
8	OP-8	Octágono	D _{8h}
	HPY-8	Pirámide Heptagonal	C _{7v}
	HBPY-8	Bipirámide Hexagonal	D _{6h}
	CU-8	Cubo	O _h
	SAPR-8	Antiprisma Cuadrado	D _{4d}
	TDD-8	Dodecaedro Triangular	D _{2d}
	JGBF-8	Girobifastigium (J26)	D _{2d}
	JETBPY-8	Bipirámide Triangular Elongado (J14)	D _{3h}
	JBTP-8	Prisma Trigonal Biaumentado (J50)	C _{2v}
	BTPR-8	Prisma Trigonal Biaumentado	C _{2v}
	JSD-8	Biesfenoide Romo (J84)	D _{2d}
	TT-8	Triaquistetraedro	T _d
	ETBPY-8	Bipirámide Trigonal Elongado	D _{3h}

Anexos

Tabla A.19. Etiquetas para los modelos geométricos ideales de 9 y 10 vértices dentro del programa Shape.

Vertices	Etiqueta	Shape	Simetría
9	EP-9	Eneágono	D _{9h}
	OPY-9	Pirámide Octagonal	C _{8v}
	HBPY-9	Bipirámide Heptagonal	D _{7h}
	JTC-9	Cuboctaedro Trivacante (J3)	C _{3v}
	JCCU-9	Pirámide Cuadrada Elongada (J8)	C _{4v}
	CCU-9	Cubo Cofiado	C _{4v}
	JCSAPR-9	Pirámide Base Cuadrada Giroelongado (J10)	C _{4v}
	CSAPR-9	Antiprisma Cuadrado cofiado	C _{4v}
	JTCTPR-9	Prisma Trigonal Tricofiado (J51)	D _{3h}
	TCTPR-9	Prisma Trigonal Tricofiado	D _{3h}
	JTDIC-9	Icosaedro Tridisminuido (J63)	C _{3v}
	HH-9	Hula-hoop	C _{2v}
	MFF-9	Muffin	C _s
10	DP-10	Decágono	D _{10h}
	EPY-10	Pirámide Eneagonal	C _{9v}
	OBPY-10	Bipirámide Octagonal	D _{8h}
	PPR-10	Prisma Pentagonal	D _{5h}
	PAPR-10	Antiprisma Pentagonal	D _{5d}
	JBCCU-10	Bipirámide Cuadrado Elongado (J15)	D _{4h}
	JBCSAPR-10	Bipirámide Cuadrada Gyroelongado (J17)	D _{4d}
	JMBIC-10	Icosaedro Metabidisminuido (J62)	C _{2v}
	JATDI-10	Icosaedro Aumentado Tridisminuido	C _{3v}
	JSPC-10	Esfenocorona	C _{2v}
	SDD-10	Dodecaedro escalonado	D ₂
	TD-10	Tetradecaedro	C _{2v}
	HD-10	Hexadecaedro	D _{4h}

Figura A.11. Número de Hits para los distintos modelos de coordinación 4 de las estructuras encontradas con Yb^{3+} .

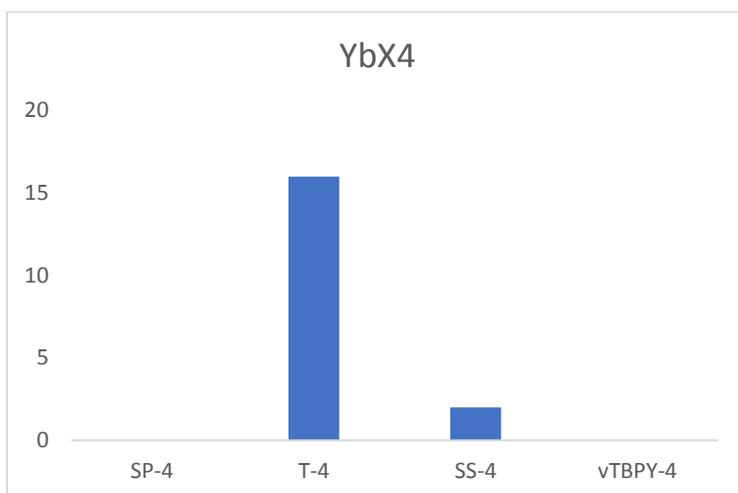


Figura A.12. Número de Hits para los distintos modelos de coordinación 5 de las estructuras encontradas con Yb^{3+} .

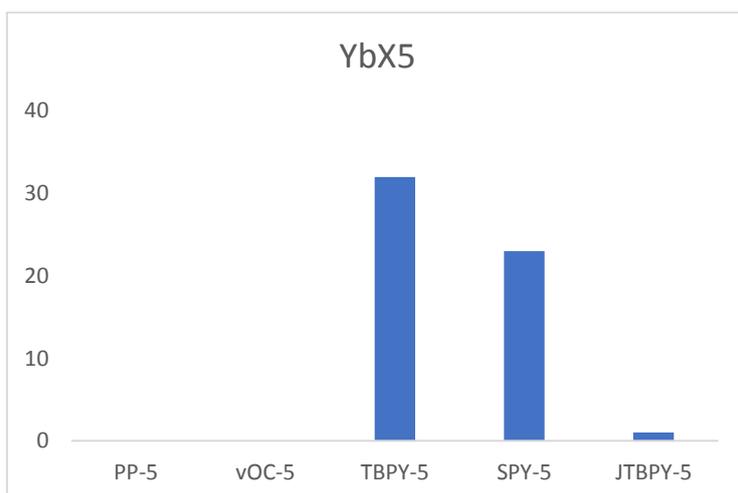


Figura A.13. Número de Hits para los distintos modelos de coordinación 6 de las estructuras encontradas con Yb^{3+} .

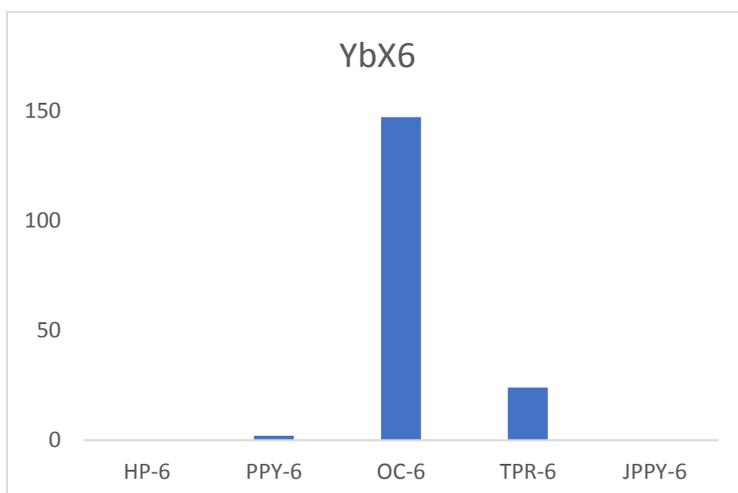


Figura A.14. Número de Hits para los distintos modelos de coordinación 7 de las estructuras encontradas con Yb^{3+} .

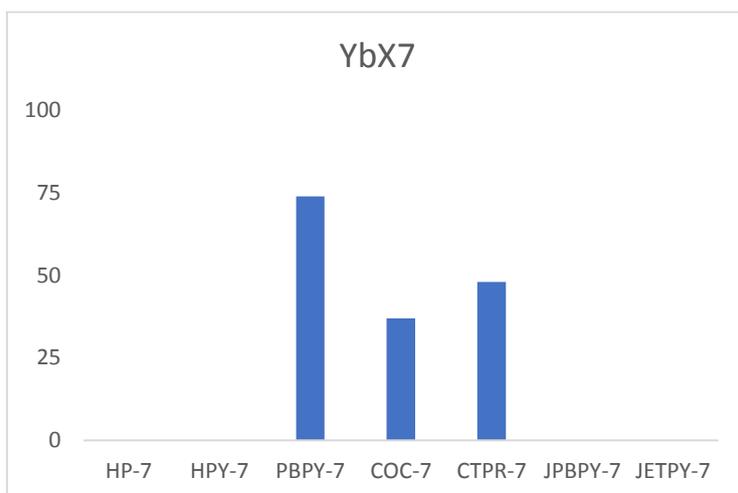


Figura A.15. Número de Hits para los distintos modelos de coordinación 8 de las estructuras encontradas con Yb^{3+} .

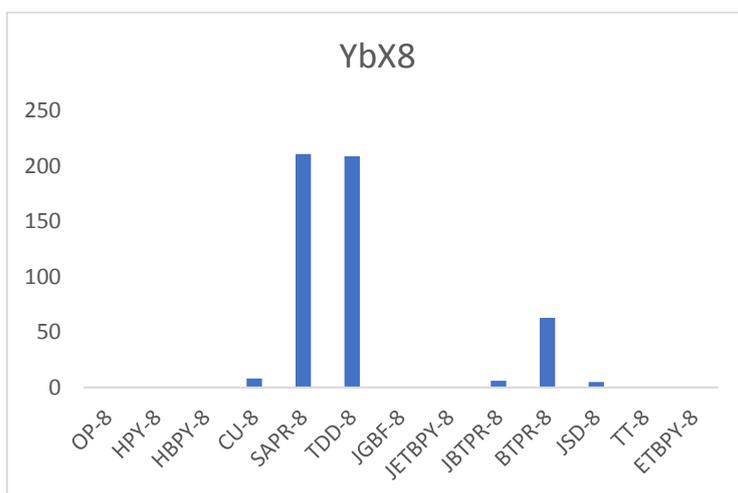


Figura A.16. Número de Hits para los distintos modelos de coordinación 9 de las estructuras encontradas con Yb^{3+} .

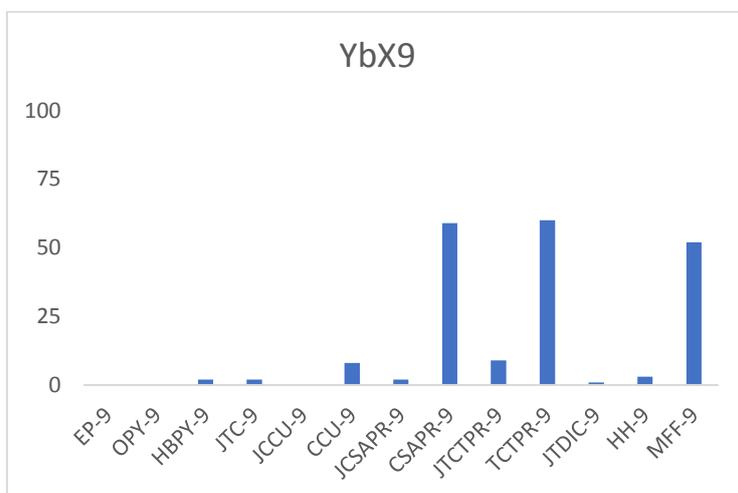


Figura A.17. Número de Hits para los distintos modelos de coordinación 10 de las estructuras encontradas con Yb^{3+} .

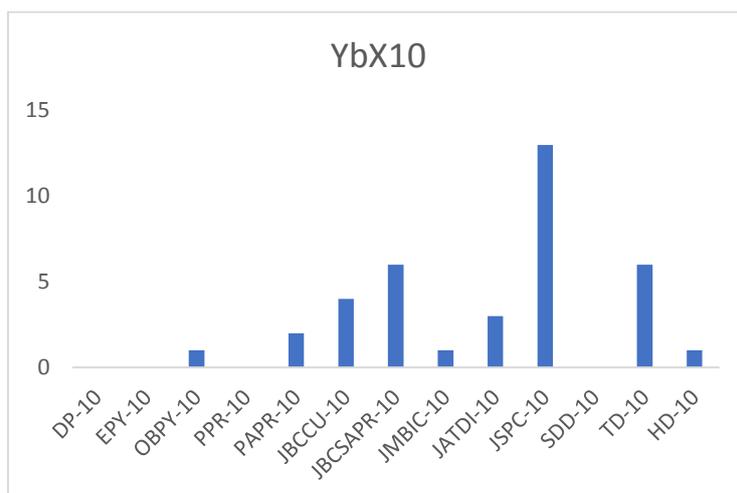


Figura A.18. Correlación ($r^2 = 0.996$) entre la componente perpendicular del tensor g y el valor de la integral momento magnético entre los estados del doblete fundamental que representan la probabilidad de la relajación por efecto túnel cuántico para los modelos $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$.

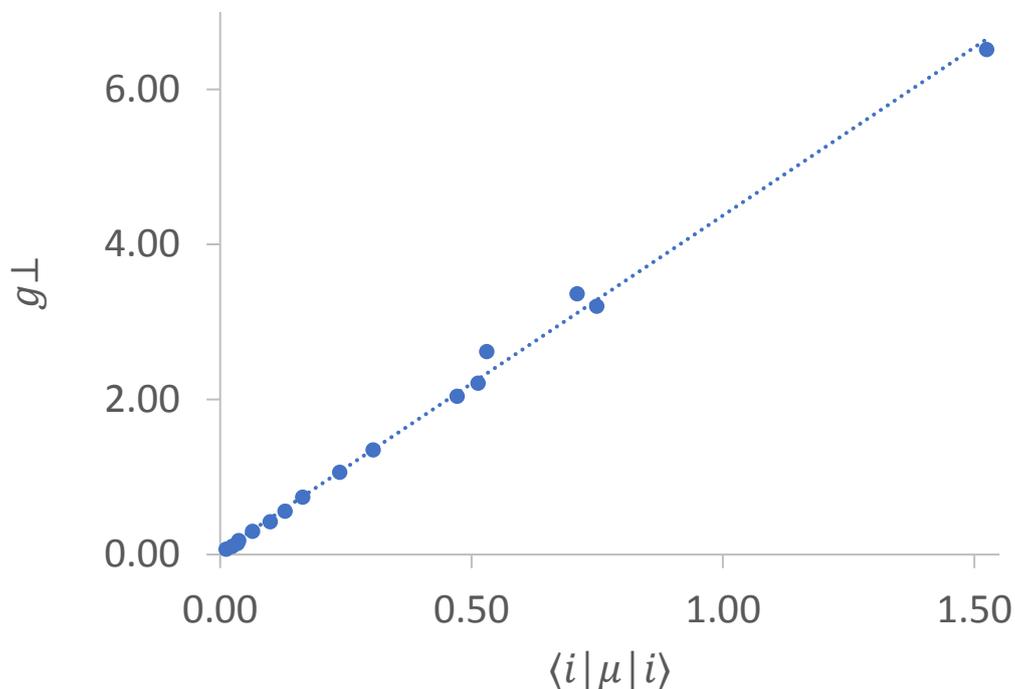


Figura A.19. Correlación ($r^2 = 0.980$) entre la componente paralela del tensor g y el porcentaje del estado $M_J = 7/2$, el estado M_J más prolato entre los disponibles para el Yb^{III} , dentro del estado fundamental para los modelos $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$.

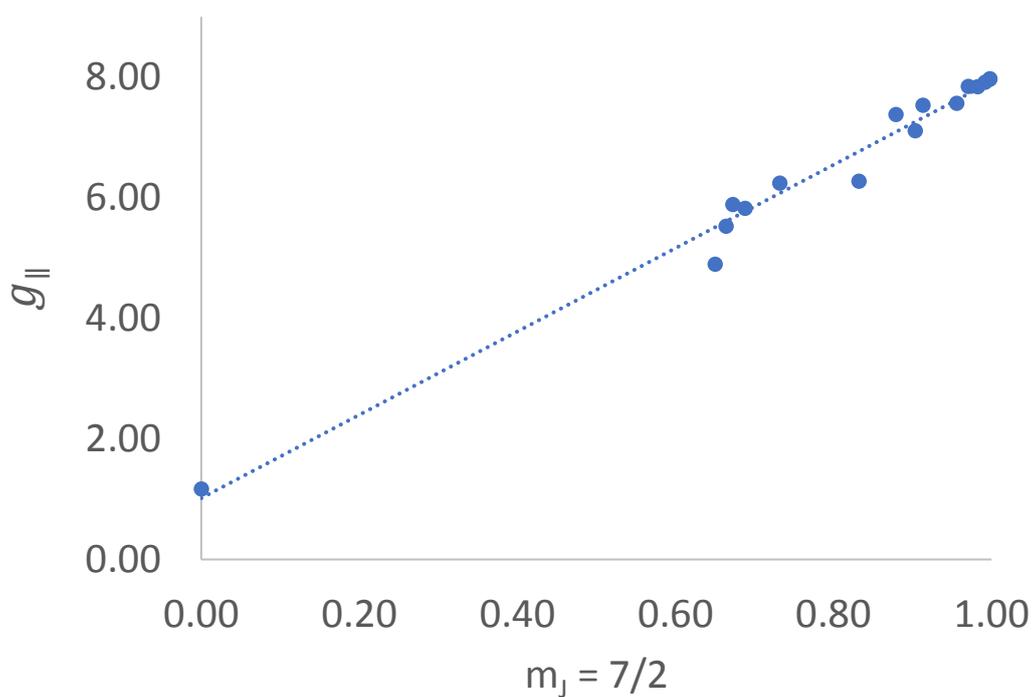
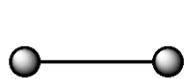
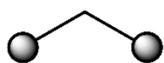


Figura A.20. Modelos de los complejos $[\text{Yb}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{n-3}]$. En la tabla se encuentran las etiquetas de los distintos números de coordinación de los modelos estudiados. En cada modelo los vértices con bolas representan que en dicho vértice se encuentra un ligando OH^- . Las distintas distribuciones de los ligandos OH^- se diferencia con un subíndice alfabético.

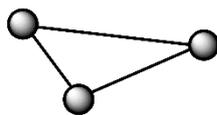
Vertices	Etiqueta	Forma	Simetría
2	2 ₁	Lineal	D _{∞h}
	2 ₂	Octaedro Vacante	C _{2v}
3	3 ₁	Trigonal Plano	C _{2v}
4	4 ₁	Cuadrado	D _{4h}
	4 ₂	Tetraedro	T _d
5	5 ₁	Pirámide Base Cuadrada	C _{4v}
	5 ₂	Bipirámide Trigonal	D _{3h}
6	6 ₁	Octaedro	O _h
	6 ₂	Prisma Trigonal	D _{3h}
7	7 ₂	Bipirámide Pentagonal	D _{5h}
	7 ₃	Prisma Trigonal Cofiado	C _{2v}
8	8 ₁	Antiprisma Cuadrado	D _{4d}
	8 ₂	Dodecaedro Triangular	D _{2d}
9	9 ₁	Antiprisma Cuadrado cofiado	C _{4v}
	9 ₂	Prisma Trigonal Tricofiado	D _{3h}
10	10 ₁	Esfenocorona	C _{2v}



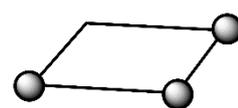
2_{1a}



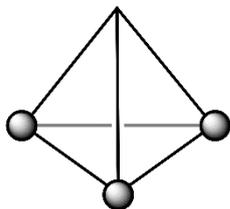
2_{2a}



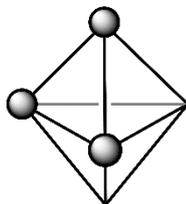
3_{1a}



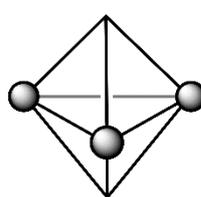
4_{1a}



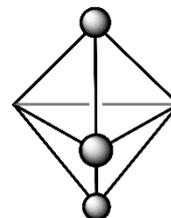
4_{2a}



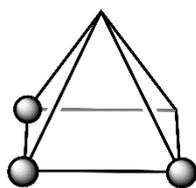
5_{1a}



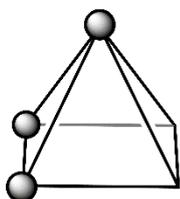
5_{1b}



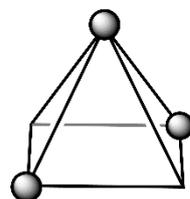
5_{1c}



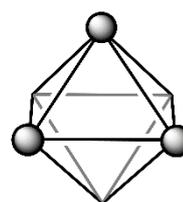
5_{2a}



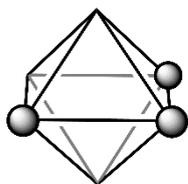
5_{2b}



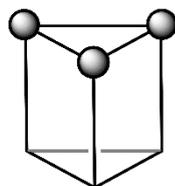
5_{2c}



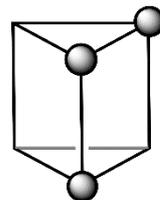
6_{1a}



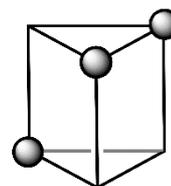
6_{2b}



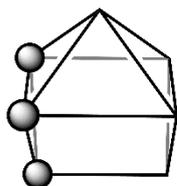
6_{2a}



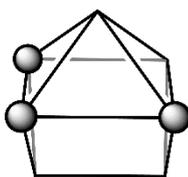
6_{2b}



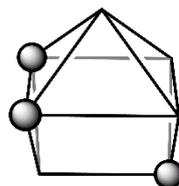
6_{3c}



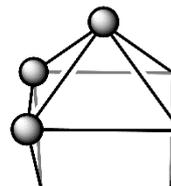
7_{1a}



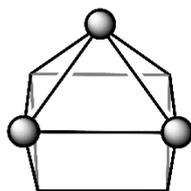
7_{1b}



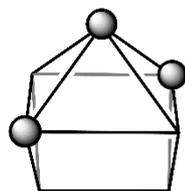
7_{1c}



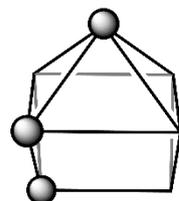
7_{1d}



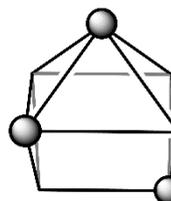
7_{1e}



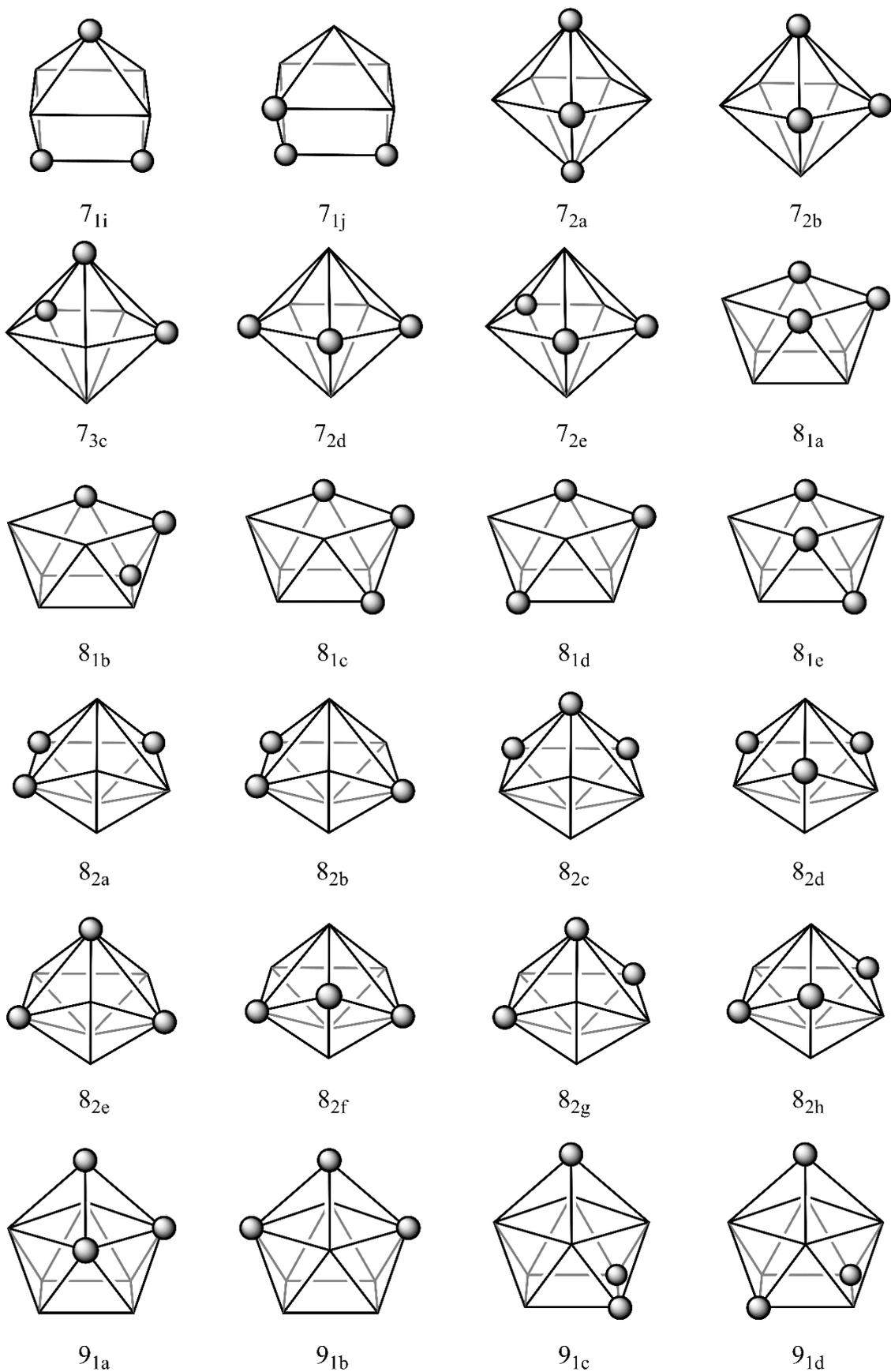
7_{1f}

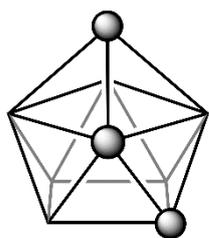


7_{1g}

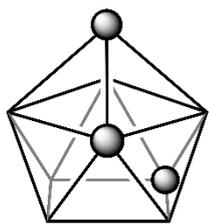


7_{1h}

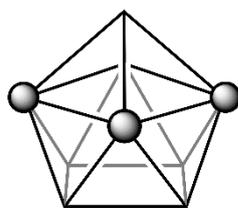




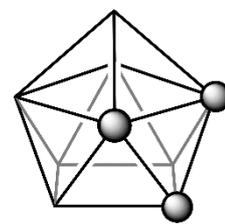
9_{1e}



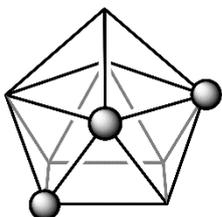
9_{1f}



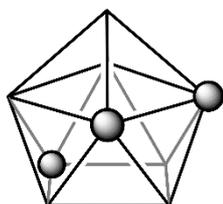
9_{1g}



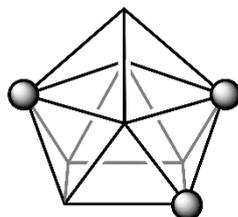
9_{1h}



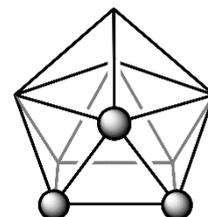
9_{1i}



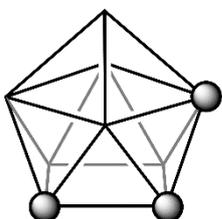
9_{1j}



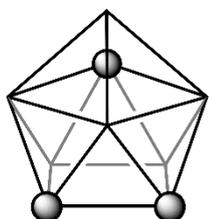
9_{1k}



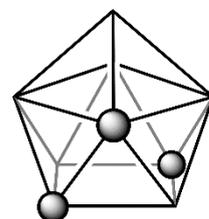
9_{1l}



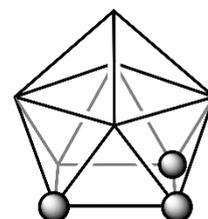
9_{1m}



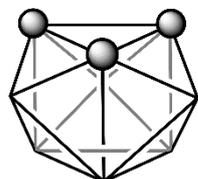
9_{1n}



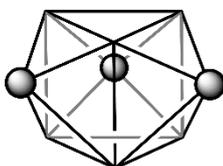
9_{1o}



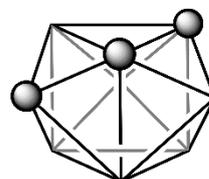
9_{1p}



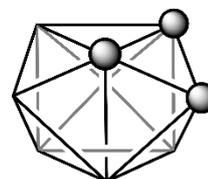
9_{2a}



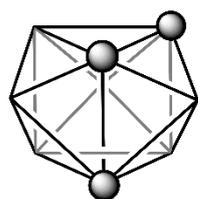
9_{2b}



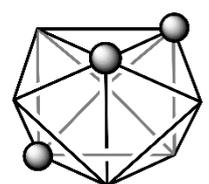
9_{2c}



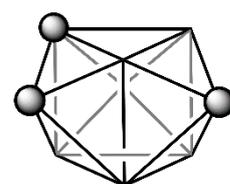
9_{2d}



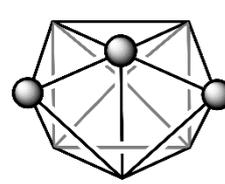
9_{2e}



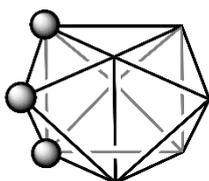
9_{2f}



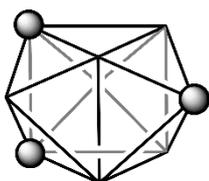
9_{2g}



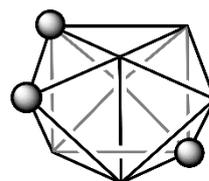
9_{2h}



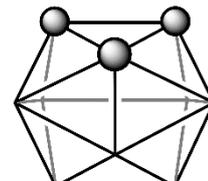
9_{2i}



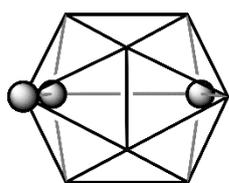
9_{2j}



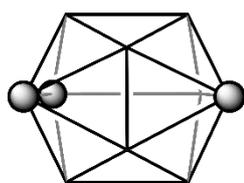
9_{2k}



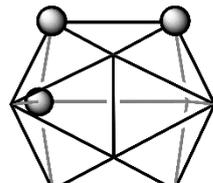
10_{1a}



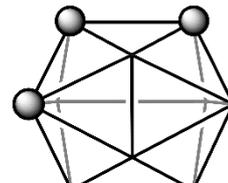
10_{1b}



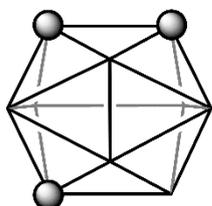
10_{1c}



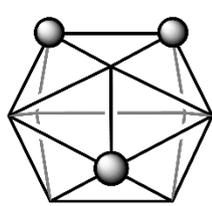
10_{1d}



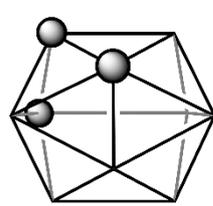
10_{1e}



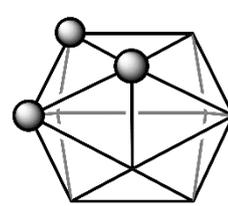
10_{1f}



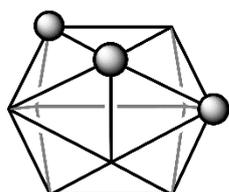
10_{1g}



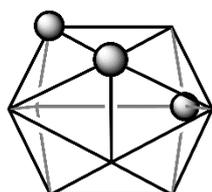
10_{1h}



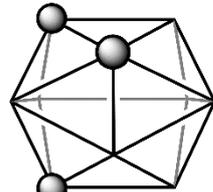
10_{1i}



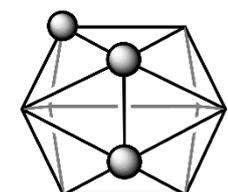
10_{1j}



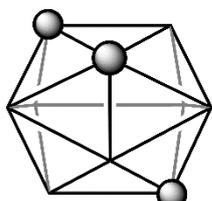
10_{1k}



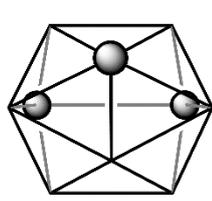
10_{1l}



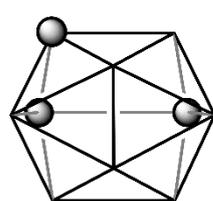
10_{1m}



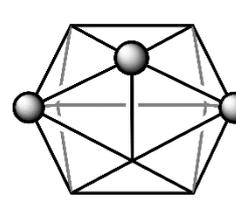
10_{1n}



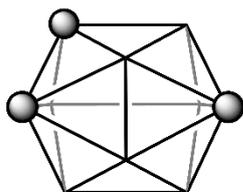
10_{1o}



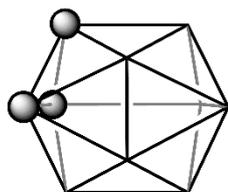
10_{1p}



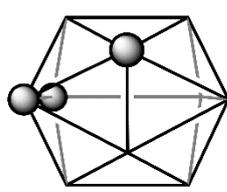
10_{1q}



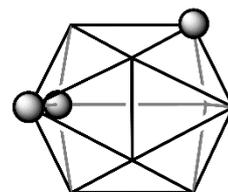
10_{1r}



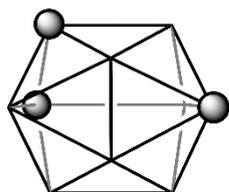
10_{1s}



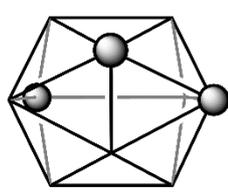
10_{1t}



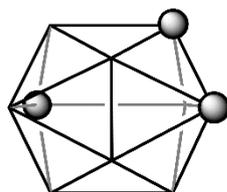
10_{1u}



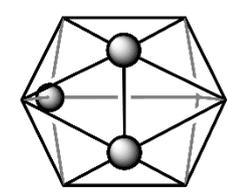
10_{1v}



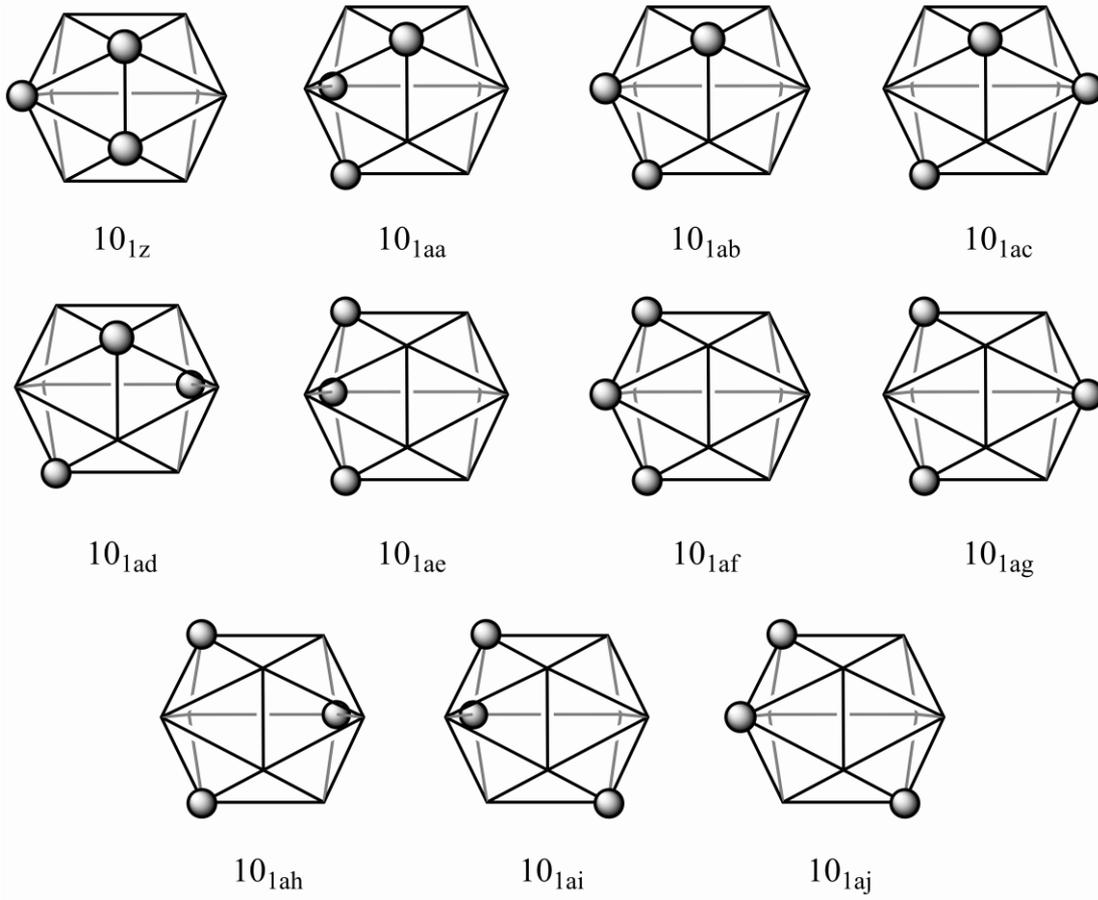
10_{1w}



10_{1x}



10_{1y}



Anexos

Tabla A.20. Resultados para los modelos $[\text{Yb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$. Se muestran los valores de las distintas componentes del tensor g y el tanto por ciento del estado $M_J = 7/2$ del estado fundamental y los valores obtenidos para la relajación de la magnetización a través de efecto túnel en el estado fundamental (estado 0) y Orbach a través del primer estado excitado (estado 1). Valores superiores a 0.10 indican que el camino de relajación es relevante.

Modelo	Nº	g_{\perp}	g_{\parallel}	$M_J 7/2$ (%)	Túnel estado 0	Orbach estado 1
Lineal-2	2 ₁	6.51	1.17	0	1.52	0.06
Tetraedro vacante-2	2 ₂	0.56	7.38	88	0.13	0.87
Trigonal Plano-3	3 ₁	0.42	7.96	100	0.10	0.12
Plano Cuadrado-4	4 ₁	0.07	7.92	99	0.01	0.02
Tetraedro-4	4 ₂	3.20	5.53	66	0.75	0.98
Bipirámide Trigonal-5	5 ₁	3.36	5.82	69	0.71	1.07
Pirámide Base Cuadrada-5	5 ₂	0.18	7.84	98	0.04	0.08
Octaedro-6	6 ₁	2.21	4.89	65	0.51	1.00
Prisma Trigonal-6	6 ₂	0.74	7.56	96	0.16	0.82
Prisma Trigonal Cofiado-7	7 ₂	0.30	7.53	91	0.06	0.72
Bipirámide pentagonal-7	7 ₃	0.14	7.97	100	0.03	0.17
Antiprisma Cuadrado-8	8 ₁	0.10	7.84	97	0.02	0.09
Dodecaedro Triangular-8	8 ₂	2.62	5.88	67	0.53	0.80
Antiprisma Cuadrado Cofiado-9	9 ₁	1.35	6.27	83	0.30	0.54
Prisma Trigonal Tricofiado-9	9 ₂	1.06	6.24	73	0.24	1.16
Esfenocorona-10	10 ₁	2.04	7.11	90	0.47	0.65

Anexos

Tabla A.21. Resultados para los modelos neutros de coordinación 2 a 7 con ligando OH^- y H_2O , $[\text{Yb}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{n-3}]$. Se muestran los valores de las distintas componentes del tensor g y el tanto por ciento del estado $M_J = 7/2$ del estado fundamental y los valores obtenidos para la relajación de la magnetización a través de efecto túnel en el estado fundamental (estado 0) y el primer estado excitado (estado 1) y Orbach a través del primer estado excitado (estado 1). Valores superiores a 0.10 indican que el camino de relajación es relevante.

Modelo	Nº	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	$M_J 7/2$ (%)	Túnel estado 0	Orbach estado 1	Túnel estado 1
Lineal-2	1a	1.11	3.27	5.77	68	0.73	1.08	0.41
Tetraedro vacante-2	2a	0.98	2.64	6.24	74	0.60	1.06	0.62
Trigonal Plano-3	1a	0.15	0.16	7.98	100	0.05	0.06	0.07
Plano Cuadrado-4	1a	0.16	0.25	7.88	98	0.07	0.11	0.71
Tetraedro-4	2a	0.25	0.28	7.91	99	0.09	0.12	0.10
Bipirámide Trigonal-5	1a	0.23	0.34	7.86	98	0.10	0.23	1.03
	1b	0.18	0.19	7.97	100	0.06	0.09	0.18
	1c	0.60	1.14	7.38	90	0.29	0.44	1.02
Pirámide Base Cuadrada-5	2a	0.37	0.60	7.72	96	0.16	0.32	1.06
	2b	0.16	0.30	7.82	98	0.08	0.24	0.50
	2c	0.63	1.36	7.15	87	0.33	0.91	0.88
Octaedro-6	1a	0.29	2.32	5.61	70	0.44	0.94	0.47
	1b	0.35	0.67	7.61	94	0.17	0.71	1.01
	2a	0.22	1.91	5.71	65	0.36	1.27	0.60
Prisma Trigonal-6	2b	0.50	0.89	7.57	94	0.23	1.03	1.02
	2c	0.22	0.38	7.54	91	0.10	0.86	1.33
	1a	0.64	0.69	6.87	79	0.22	0.79	1.53
Prisma Trigonal Cofiado-7	1b	0.88	2.24	6.60	81	0.52	0.62	1.19
	1c	0.61	1.58	6.90	83	0.37	1.05	1.02
	1d	0.35	0.60	7.14	84	0.16	0.72	1.60
	1e	0.04	0.08	7.72	95	0.02	0.14	0.12
	1f	0.25	0.37	7.83	98	0.10	0.19	0.75
	1g	0.37	0.62	7.65	94	0.16	0.34	0.91
	1h	0.23	0.34	7.71	95	0.10	0.27	0.86
	1i	0.05	0.09	7.73	95	0.02	1.06	0.52
	1j	0.17	0.19	7.92	99	0.06	0.16	0.52
	2a	0.79	1.67	7.09	88	0.41	0.92	1.02
Bipirámide pentagonal-7	2b	0.07	0.21	7.65	94	0.05	0.76	0.09
	2c	0.63	1.42	7.16	89	0.34	1.02	0.72
	2d	0.33	0.47	7.84	98	0.13	0.78	1.27
	2e	0.24	0.36	7.81	97	0.10	0.74	0.94

Anexos

Tabla A.22. Resultados para los modelos neutros de coordinación 8 y 9 con ligando OH⁻ y H₂O, [Yb(OH)₃(H₂O)_{n-3}]. Se muestran los valores de las distintas componentes del tensor g y el tanto por ciento del estado MJ = 7/2 del estado fundamental y los valores obtenidos para la relajación de la magnetización a través de efecto túnel en el estado fundamental (estado 0) y el primer estado excitado (estado 1) y Orbach a través del primer estado excitado (estado 1). Valores superiores a 0.10 indican que el camino de relajación es relevante.

Modelo	Nº	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	M _J 7/2 (%)	Túnel estado 0	Orbach estado 1	Túnel estado 1
Antiprisma Cuadrado-8	1a	0.20	0.24	7.87	98	0.07	0.56	0.85
	1b	0.14	0.25	7.60	93	0.06	0.13	0.35
	1c	0.23	0.36	7.77	96	0.10	0.20	0.82
	1d	0.13	0.20	7.72	94	0.06	0.09	0.63
	1e	0.34	0.63	7.60	93	0.16	0.80	0.90
Dodecaedro Triangular-8	2a	0.47	0.72	7.68	96	0.20	0.35	0.86
	2b	0.15	0.22	7.75	95	0.06	0.11	0.78
	2c	0.27	1.16	6.50	78	0.24	0.92	0.80
	2d	0.27	0.50	7.71	95	0.13	0.77	0.77
	2e	0.35	0.73	7.33	88	0.18	0.38	0.96
	2f	0.07	0.15	7.84	97	0.04	0.06	0.57
	2g	1.06	2.83	6.17	76	0.65	1.04	0.65
	2h	0.34	0.66	7.54	92	0.17	0.47	0.96
Antiprisma Cuadrado Cofiado-9	1a	0.87	1.47	7.18	91	0.39	0.61	0.59
	1b	0.32	0.58	7.66	95	0.15	1.03	0.47
	1c	0.16	0.36	7.65	94	0.09	0.90	1.51
	1d	0.43	0.53	7.87	99	0.16	0.20	0.29
	1e	0.07	0.18	7.82	98	0.04	0.15	0.66
	1f	0.41	0.75	7.55	92	0.19	0.74	1.03
	1g	0.64	1.10	7.51	94	0.29	0.67	1.00
	1h	0.37	0.77	7.36	91	0.19	0.39	0.50
	1i	0.52	0.79	7.68	96	0.22	0.82	1.38
	1j	0.31	0.53	7.67	94	0.14	0.25	0.90
	1k	0.29	0.48	7.50	91	0.13	0.92	1.07
	1l	4.95	3.21	0.80	1	1.36	1.37	1.46
	1m	0.13	0.20	7.85	98	0.06	0.12	0.43
	1n	0.43	0.87	7.25	86	0.22	0.90	0.91
	1o	1.12	2.96	6.06	77	0.68	1.06	0.58
	1p	0.22	0.39	7.76	98	0.10	0.26	0.45
	2a	1.60	2.48	5.30	68	0.68	1.03	0.63
	2b	0.62	0.66	7.84	99	0.21	0.25	0.38
	2c	0.20	0.26	7.84	98	0.08	0.13	0.79
	2d	0.59	2.69	5.80	93	0.55	0.97	0.63
2e	0.67	1.02	7.58	96	0.28	0.46	0.84	
Prisma Trigonal Tricofiado-9	2f	0.37	0.66	7.43	94	0.17	0.86	1.12
	2g	0.62	1.32	7.15	93	0.32	0.96	0.96
	2h	0.43	0.60	7.72	96	0.17	0.70	1.52
	2i	0.65	0.73	7.67	95	0.23	0.38	0.45
	2j	0.37	0.48	7.86	78	0.14	0.18	0.17
	2k	0.65	1.43	7.15	95	0.35	1.02	1.00

Anexos

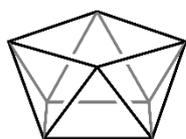
Tabla A.23. Resultados para los modelos neutros de coordinación 10 con ligando OH^- y H_2O , $[\text{Yb}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{n-3}]$. Se muestran los valores de las distintas componentes del tensor g y el tanto por ciento del estado $M_J = 7/2$ del estado fundamental y los valores obtenidos para la relajación de la magnetización a través de efecto túnel en el estado fundamental (estado 0) y el primer estado excitado (estado 1) y Orbach a través del primer estado excitado (estado 1). Valores superiores a 0.10 indican que el camino de relajación es relevante.

Modelo	Nº	g_{xx}	g_{yy}	g_{zz}	$M_J 7/2$ (%)	Túnel estado 0	Orbach estado 1	Túnel estado 1
Esfenocorona-10	1a	0.84	1.82	6.96	86	0.44	0.77	0.82
	1b	0.54	1.08	7.35	90	0.27	0.79	0.76
	1c	0.46	0.86	7.31	87	0.22	0.77	0.60
	1d	0.85	1.23	7.45	94	0.35	0.46	0.34
	1e	0.70	0.87	7.69	97	0.26	0.31	0.29
	1f	0.84	1.70	7.10	88	0.42	0.92	0.89
	1g	0.45	0.75	7.44	91	0.20	0.72	1.51
	1h	0.35	0.41	7.80	98	0.13	0.24	0.22
	1i	1.06	1.46	7.25	94	0.42	0.91	0.38
	1j	0.54	0.74	7.72	97	0.21	0.31	0.23
	1k	0.10	0.36	6.86	82	0.08	0.78	1.33
	1l	0.77	1.79	6.91	85	0.43	0.89	0.93
	1m	0.45	0.79	7.47	92	0.21	0.57	1.57
	1n	0.87	2.00	6.78	82	0.48	0.88	1.46
	1o	0.23	0.46	7.50	91	0.11	0.31	0.44
	1p	5.00	3.66	1.14	3	1.44	1.07	0.41
	1q	0.34	0.52	7.74	96	0.14	1.02	0.21
	1r	0.82	1.32	7.42	94	0.36	0.87	0.84
	1s	1.09	1.96	6.79	88	0.51	0.59	0.45
	1t	0.49	0.74	7.68	96	0.21	0.40	0.85
	1u	0.87	1.86	6.70	81	0.46	0.82	0.71
	1v	0.84	1.42	7.33	92	0.38	0.92	1.38
	1w	0.65	1.28	7.16	86	0.32	0.72	1.43
	1x	0.84	1.25	7.47	94	0.35	0.88	0.98
	1y	0.30	0.55	7.55	93	0.14	0.41	0.97
	1z	1.13	1.33	6.89	89	0.41	0.85	1.30
	1aa	0.67	1.19	7.08	87	0.31	0.83	0.98
	1ab	0.35	0.53	7.69	96	0.15	1.00	0.56
	1ac	0.63	1.13	7.41	93	0.29	0.57	0.76
	1ad	0.42	0.56	7.82	98	0.16	0.23	0.75
1ae	0.67	1.03	7.54	95	0.28	0.44	0.44	
1af	0.68	0.86	7.69	97	0.26	0.28	0.51	
1ag	0.72	0.82	7.75	98	0.26	0.28	0.24	
1ah	0.77	1.24	7.41	93	0.34	0.57	0.87	
1ai	0.93	1.84	7.01	87	0.46	0.99	1.21	
1aj	0.78	1.36	7.35	92	0.36	0.90	1.43	

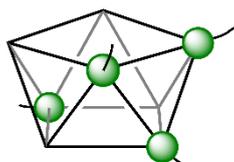
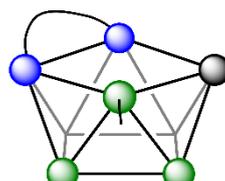
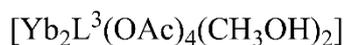
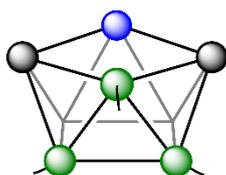
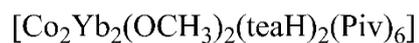
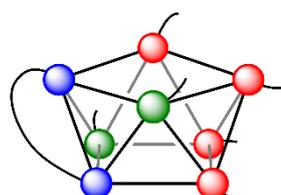
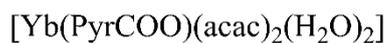
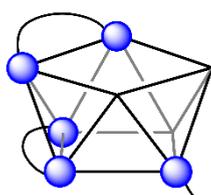
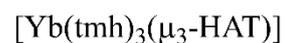
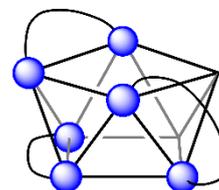
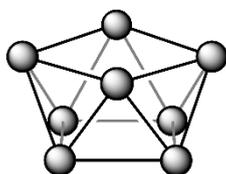
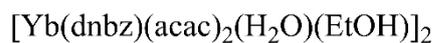
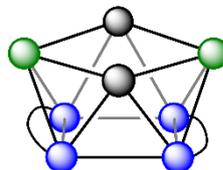
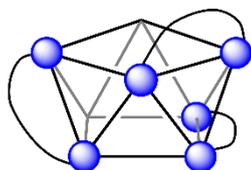
Tabla A.24. Resultados destacados de los modelos de Yb^{III} con distintas distribuciones de OH^- . Se muestran los valores de las distintas componentes del tensor g y los valores obtenidos para la relajación de la magnetización a través de efecto túnel en el estado fundamental (estado 0) y el primer estado excitado (estado 1) y Orbach a través del primer estado excitado (estado 1). Valores superiores a 0.10 indican que el camino de relajación es relevante. También se incluye la energía del primer estado (en cm^{-1}) excitado que correspondería con la barrera del sistema en el caso de producirse la relajación del espín a través del primer estado excitado.

Modelo	g_{\perp}	g_{\parallel}	Túnel estado 0	Orbach estado 1	Túnel estado 1	E 1 ^{er} exc
Trigonal Plano	0.22	7.98	0.05	0.06	0.07	969
Bipirámide Trigonal (2)	0.26	7.97	0.06	0.09	0.18	562
Antiprisma Cuadrado (4)	0.24	7.72	0.06	0.09	0.63	625
Dodecaedro Triangular (6)	0.16	7.84	0.04	0.06	0.57	667
Octaedro (carga -1)	0.14	7.88	0.03	0.06	0.88	809
Bipirámide Pentagonal (carga -2)	0.15	7.98	0.04	0.05	0.04	1094
Plano Cuadrado (carga -1)	0.13	7.94	0.03	1.02	0.58	1180

Figura A.20. Vista esquemática de la distribución de carga de los ligandos en los SMM de Yb^{III} encontrados en la bibliografía indicados en la Tabla 3.6.1. Los vértices indican la posición de un ligando dador de ligando: (vértice vacío) sin carga; (esfera gris) carga 1-; (esfera roja) carga 1- compartida entre centros; (esfera azul) carga 1- deslocalizada sin compartir entre centros; (esfera verde) carga 1- deslocalizada compartida entre centros.

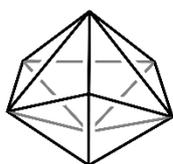
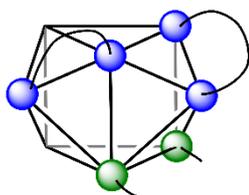
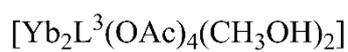
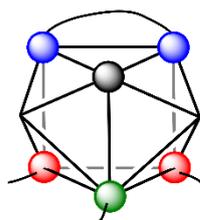
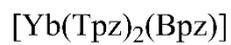
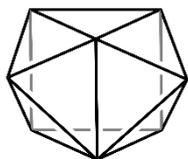


Antiprisma
Cuadrado
SAPR-8

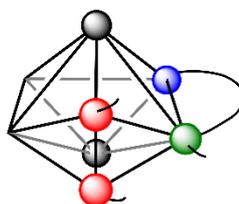
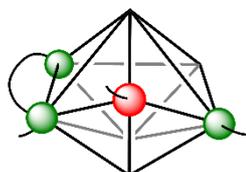
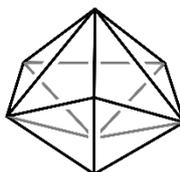
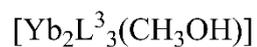
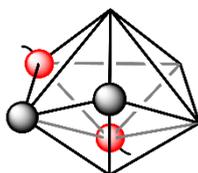
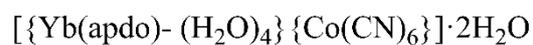
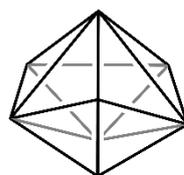
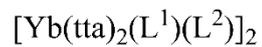
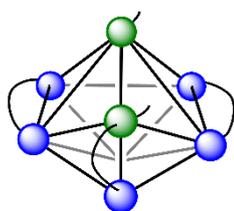


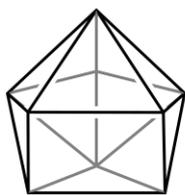


Prisma Trigonal
Biaumentado
BTPR-8

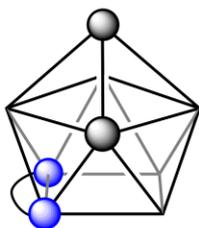
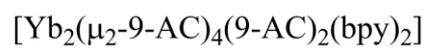
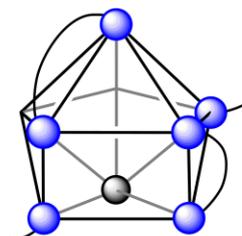
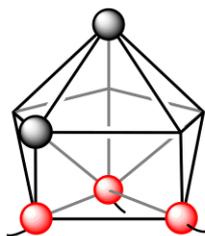


Dodecaedro
Triangular
TDD-8

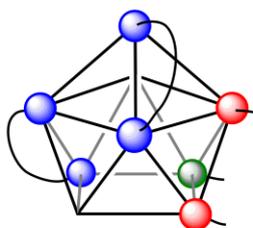
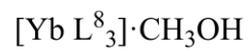
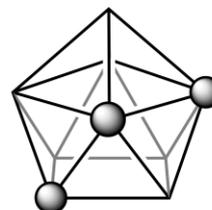
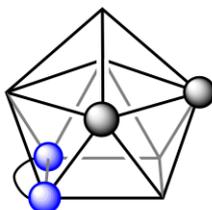




Muffin
MFF-9



Antiprisma
Cuadrado Cofiado
CSAPR-9



*LIGANDOS COMPUESTOS EXPERIMENTALES***DBP** 2,6-di-t-butil-fenóxido**Hna** ácido 1-Naftoico**Hpyzc** ácido Piracinoico**H₃Trensai** 2,2',2''-tris(salicilimino)trietilamina**BcrCOO** (μ_6 -C₆H₅)Cr(CO)₃**tta** 4,4,4-Trifluoro-1-(2-tienyl)-1,3-butanodiona**L¹** 4,5-bis(tiometil)-4'-carboxiltetratiofulvaleno**L²** 4,5-bis(tiometil)-4'-orto-piridil-N-oxido-carbamoil-tetratiofulvaleno**H₂L³** N,N'-bis(2-oxi-3-metoxibencilideno)-1.2-fenilendiamina**L⁴** N,N'-bis(piridin-2-ilmetilen)etano-1.2-diamina**DBM** 3-oxo-1,3-difenilprop-1en-1-olato**Tpz** Hidrotris(priazolil)borato**Bpz** Dihidrobis(pirazolil)borato**Dnbz** 3,5-dinitrobenzoato**DAD** [2,6-Me₂C₆H₃NCH=CHNC₆H₃Me₂-2,6]²⁻**H-2-FBz** ácido 2-fluorobenzoico**2-qpH₂** ácido 2-quinolinofosfónico**apdo** 4,4'-azopiridin-1,1'-dioxido**terpy** 2,2',6',2''-terpiridina**tmh** 2,2,6,6-tetrametilheptanoato**HAT** 1,4,5,8,9,12-hexaazatrifenileno**PyrCOO** ácido Piracinoico**teaH₃** Trietanolamina**Piv** Trimetilacetato**HL⁵** 2-(2'-hidroxi-3'-metiloxifenil)-bencimidazol**HL⁶** 3-metoxisalicilaldehido**H₂L⁷** 4,5-bis(carboxílico)-4',5'-metilditiotetratiafulveno**HL⁸** 2-(tetrazol-5-il)-1,10-fenantrolina**HAC** ácido 9-antrancenocarboxílico**H₂L⁹** N,N'-bis(2-hidroxi-3-formil-5-bromobencil)etilendiamina

