

XVII Escuela Nacional de Materiales Moleculares
Torremolinos, del 11 al 16 de febrero de 2018

Rational Design and Modelling of *f*-block molecular nanomagnets
(2º Accésit Premio NanoMatMol)

José J. Baldoví,^{1,2} Alejandro Gaita-Ariño,¹ Juan M. Clemente-Juan,¹ Eugenio Coronado¹

1 Instituto de Ciencia Molecular (ICMol), Universidad de Valencia, Catedrático José Beltrán 2, 46980 Paterna, Valencia, Spain. E-mail: j.jaime.baldovi@uv.es

*2 Max Planck Institute for the Structure and Dynamics of Matter, Luruper Chaussee 149, D-22761 Hamburg, Germany
E-mail: jose.baldovi@mpsd.mpg.de*

Los imanes monomoleculares o moléculas imán, por sus siglas en inglés SMMs, han suscitado una gran atención en los últimos años debido a sus extraordinarias propiedades físicas. Los cristales de este tipo de moléculas se caracterizan por presentar relajación lenta de la magnetización a baja temperatura, así como curvas de histeresis magnética. Estas moléculas se encuentran entre las entidades con comportamiento magnético más complejas, mostrando fenómenos cuánticos tales como efecto túnel en la magnetización, coherencia cuántica o interferencia cuántica. Por esto, se han postulado como candidatos prometedores para el diseño de bits cuánticos (qubits) de espín en computación cuántica. La primera generación de estos imanes monomoleculares estaba basada en complejos polinucleares formados por clusters magnéticos metálicos con estados fundamentales de alto espín, siendo el más conocido el complejo formado por doce núcleos de manganeso, cuya fórmula es $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$. La posibilidad de sintetizar SMMs usando un solo centro magnético (ion lantánido) fue demostrada por Ishikawa en 2003, a partir de complejos ftalocianinato-lantánido (LnPc_2). Éstos presentan una estructura de dos pisos donde dos ligandos planos π conjugados (dianión de ftalocianina), girados 45° respecto al otro, encapsulan el centro metálico de la tierra rara, generando una simetría de campo de ligando D_{4d} alrededor del lantánido. Por otro lado, en 2008 en nuestro grupo se caracterizó la segunda familia de SIMs de lantánido a partir de polioxometalatos. Las diferencias en el comportamiento magnético de ambas familias se pudieron relacionar con pequeñas diferencias en las estructuras cristalográficas. Dicho estudio abrió las puertas al diseño racional de estos sistemas teniendo en cuenta las diferencias en anisotropía magnética, que está condicionada por la geometría molecular.

La primera parte de esta investigación está centrada en el desarrollo del marco teórico y computacional que se ha utilizado a lo largo de toda la tesis. Cuando se empezó esta investigación, tan solo unos pocos ejemplos de SIMs se habían publicado, por lo que era de imperativa necesidad

proporcionar a la comunidad de magnetismo molecular un programa que ayudase a racionalizar qué condiciones debía satisfacer una molécula para exhibir relajación lenta de la magnetización. En este contexto, se desarrolló la principal herramienta de esta tesis, el programa SIMPRE (Single-Ion Magnet PRediction), que se ha presentado y descrito en el Capítulo 2. En dicho capítulo se ha explicado a manera de tutorial la organización del mismo y se ha puesto como ejemplo un sistema sencillo (un cubo ideal) para ilustrar su uso. El programa está basado en un modelo electrostático de cargas puntuales a partir del cuál se pueden calcular las propiedades espectroscópicas y magnéticas. Esta herramienta es clave para predecir las propiedades estáticas a partir de una estructura molecular determinada, lo cual nos va a permitir guiar la síntesis de nuevos sistemas. En el Capítulo 3 nos enfrentamos por primera vez al gran reto del diseño racional de SIMs. Por supuesto en aquel momento no se podía ofrecer una descripción realista de las propiedades espectroscópicas y magnéticas de sistemas reales, debido a las limitaciones inherentes del PCEM. No obstante, sí que pudimos diferenciar entre la influencia que tiene el lantánido y la del entorno de coordinación a partir de estudios en sistemas ideales. En este contexto, se evaluaron a modo de ejemplo las consecuencias de un entorno puramente axial y otro puramente ecuatorial en sistemas basados en Dy^{3+} y Er^{3+} , plasmando de una forma más cuantitativa el análisis realizado por Long *et al.* prácticamente en paralelo. Posteriormente, el modelo de cargas puntuales se aplicó a las geometrías más típicas de lantánidos y se estudió la variación de parámetros de campo cristalino al pasar de una geometría ideal a otra, así como la variación de los niveles de energía, lo cual está íntimamente relacionado con las propiedades magnéticas. A continuación se tuvo una primera toma de contacto con medidas de fotoluminiscencia en hexacloroelpasolitas, lo cuál permitió completar los cimientos de esta tesis a partir del desarrollo de dos nuevos modelos electrostáticos que mejoran notablemente el potencial del PCEM, manteniendo su simplicidad. Estos modelos son el modelo de carga efectiva radial (REC) y el modelo de carga efectiva del par solitario (LPEC). La capacidad predictiva de ambos modelos se basa en la posibilidad de asociar dos parámetros para cada tipo de ligando. En el modelo LPEC se introduce un parámetro extra que representa la dirección del par solitario en sistemas con ligandos rígidos, en los que la densidad electrónica del par solitario no apunta directamente al lantánido. La obtención, por medio de ajustes fenomenológicos, y el posterior almacenamiento de estos parámetros en una librería general de ligandos nos va a permitir utilizarlos para predecir el comportamiento de sistemas en el futuro.

En la segunda parte de la tesis se han aplicado dichos modelos electrostáticos de carga efectiva a diferentes compuestos coordinados por un mismo tipo de átomo dador. En primer lugar, se realizó un estudio sistemático de cuatro familias isoestructurales que se encuentran coordinadas por halógenos (Capítulo 5). Para completar esta tarea se utilizaron datos espectroscópicos de alta calidad, que nos permitieron estimar los parámetros REC para cada átomo dador (flúor o cloro) en

función del número de coordinación. Un estudio más profundo de los resultados obtenidos permitió relacionar dichos parámetros con conceptos químicos como la electronegatividad de Pauling y el número de coordinación a través de una expresión sencilla. Esta ecuación nos va a proporcionar un buen punto de partida para análisis fenomenológicos más sofisticados en los que se tenga en cuenta un conjunto de medidas espectroscópicas y termodinámicas. Posteriormente, nos adentramos en el Capítulo 6, que es el más extenso de esta tesis. El capítulo está enfocado a complejos coordinados por átomos de oxígeno. Un tipo de sistemas de este tipo particularmente interesantes son los polioxometalatos. A este respecto, se ha descrito el estudio de cinco series (LnW_{10} , LnW_{22} , LnMo_{16} , LnMo_{10} y LnPd_{12}) de POMs octacoordinados que presentan un interés en magnetismo molecular y computación cuántica. Por otro lado, se predijeron los niveles de energía producidos por el desdoblamiento de campo cristalino y las propiedades magnéticas de una familia de oxidiacetato coordinada por nueve átomos de oxígeno (LnODA). La aproximación a esta familia permitió predecir el comportamiento como SMM en los derivados de disprosio y erbio, proponiendo su síntesis experimental y su caracterización magnética. La recolección de estos nuevos datos, junto a los espectros de fotoluminiscencia medidos en la década de los años 90 en estos sistemas, nos proporcionó una oportunidad ideal para testear las capacidades del modelo REC y compararlo a cálculos más sofisticados basados en primeros principios (CASSCF y CASPT2). Como se ha visto, en el caso de DyODA y ErODA el modelo REC ofreció mejores resultados que los calculados por *ab initio*. Por otro lado, el modelo se utilizó para interpretar las propiedades de dos hidróxidos de disprosio organizados en capas, donde se identificaron los diferentes procesos de relajación a partir de los diferentes resultados para cada centro individual. Además, el modelo jugó un papel clave en el diseño racional del primer ejemplo de un metal-organic framework (MOF) con nodos que se comportan como SMM usando SIMs lantánidos. La estructura fue analizada previamente con el programa, lo que sirvió para predecir dicho comportamiento antes de entrar en el laboratorio. Tras los oxígenos, el siguiente paso natural fue el explorar el siguiente átomo dador en términos de relevancia práctica: el nitrógeno. En el capítulo 7, el modelo LPEC se utiliza por primera vez en la tesis para describir las propiedades magnéticas y espectroscópicas de la primera familia de SIMs, cuyos ligandos son ftalocianinato, en los que la densidad de electrones no está apuntando directamente al lantánido. Asimismo, dos complejos de coordinación con ligandos derivados de pirazol fueron analizados en términos del modelo de REC. Dichos estudios completaron la trilogía presentada en esta parte de la tesis, demostrando el gran potencial de estos modelos semiempíricos, especialmente cuando se tratan sistemas con enlaces iónicos, pero también ofreciendo resultados prometedores en sistemas en los que la covalencia juega un papel importante.

La parte final del trabajo se centra en los retos actuales que tienen las herramientas desarrolladas durante la tesis. En el Capítulo 8 se han analizado las capacidades tanto del programa,

como del modelo REC, para hacer frente a la comprensión de los imanes monomoleculares de uranio, que son la siguiente frontera en nanomagnetismo. Las limitaciones que tiene SIMPRE al no contar con estados excitados se complementan con el uso del programa CONDON, que usa el Hamiltoniano completo. Un segundo desafío que se ha estudiado es la modelización de la anisotropía magnética molecular (Capítulo 9). Para ello, se predijeron usando el modelo LPEC dos rotaciones perpendiculares realizadas por magnetometría con un único cristal de Cp*ErCOT. Posteriormente, los parámetros obtenidos para los ligandos Cp* y COT se utilizaron para predecir y comparar los resultados con las medidas experimentales en dos sistemas relacionados. En el Capítulo 10, el modelo REC se utiliza para investigar el tratamiento de complejos heterolépticos coordinados por átomos de oxígeno y nitrógeno. La determinación de la estructura química a diferentes temperaturas nos permitió cuantificar, por primera vez, los efectos que tiene la evolución térmica de la estructura molecular en la estructura electrónica y la anisotropía magnética. Finalmente, el Capítulo 11 ofrece algunas ideas para el diseño racional de bits cuánticos (qubits) moleculares basados en complejos mononucleares de lantánidos y uranio. A través de dos ejemplos (HoPd₁₂ y GdW₃₀), en el capítulo también se han descrito las principales características que hacen a los polioxometalatos particularmente interesantes para información cuántica.

[1] J.J. Baldoví, Rational Design and Modelling of f-block Molecular Nanomagnets. *Tesis doctoral, Universitat de València*, **2016**, 313 págs.