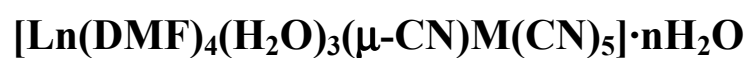

CAPÍTOL II

COMPOSTOS DINUCLEARS MIXTOS *d-f*



$\text{Ln}^{3+} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb}$

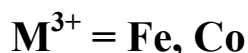
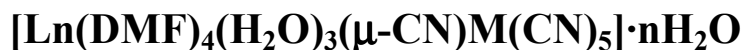
$\text{M}^{3+} = \text{Fe, Co}$

CONTINGUTS

1. Antecedents bibliogràfics	59
2. Síntesi dels compostos dinuclears [Ln(DMF)₄(H₂O)₃(μ-CN)M(CN)₅]·nH₂O	62
3. Caracterització dels compostos dinuclears [Ln(DMF)₄(H₂O)₃(μ-CN)M(CN)₅] ·nH₂O.....	63
3.1. Espectroscòpia d'infraroig.....	63
3.2. Difracció de raigs X de monocristall.....	66
3.3. Difracció de raigs X en pols: estudi d'isoestructuralitat.....	71
4. Estudi dels compostos dinuclears [Ln(DMF)₄(H₂O)₃(μ-CN)Co(CN)₅] ·nH₂O per ¹³C-RMN.....	76
5. Estudi magnètic dels compostos dinuclears [Ln(DMF)₄(H₂O)₃(μ-CN)Fe(CN)₅]· ·nH₂O	79
5.1. Resultats obtinguts.....	79
5.2. Discussió dels resultats	89
5.3. Estudi magnètic de mostres monocristal·lines.....	99
5.4. Propietats magnètiques fotoinduïdes	105
6. Estudi dels compostos dinuclears per ressonància paramagnètica electrònica (rpe).....	108
6.1. Estudi dels sistemes [LaFe], [CeCo] i [CeFe] per rpe de mostres en pols i monocristal·lines.....	110
6.1.1. Resultats experimentals	110
6.1.2. Discussió dels resultats	126
6.2. Estudi de sistemes [LnFe] i [LnCo] per rpe de mostres en pols	132
6.2.1. Resultats experimentals	132
6.2.2. Discussió dels resultats	137
ABSTRACT and Publication (in English)	141

CAPÍTOL II

COMPOSTOS DINUCLEARS MIXTOS *d-f*



1. Antecedents bibliogràfics

L'associació d'ions *3d-4f* mitjançant pont cianur ha donat lloc a diversos compostos de diferent dimensionalitat. En aquest Apartat es comenten tan sols aquells amb caràcter discret. Se citaran en primer lloc els compostos descrits amb ions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ i $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. Finalment es comentaran alguns exemples de compostos moleculars amb $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Chen et al. van publicar al 2001 dos compostos moleculars de diferent nuclearitat amb unitats $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Es tracta del compost trinuclear $[(\text{Gd}(\text{DMA})_3(\text{H}_2\text{O})_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i del dinuclear $[\text{Ho}(\text{DMA})_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (DMA = *N,N'*-dimetilacetamida).¹ Ambdós presenten una estructura ròmbica amb grup espacial $P2_12_12_1$. Es van realitzar les mesures magnètiques i la seva interpretació es va fer en base a una llei de Curie-Weiss del tipus $\chi_M = C / (T - \theta)$. A partir de l'ajust de les corbes de susceptibilitat molar (χ_M) d'aquests compostos van poder determinar els valors negatius de θ que interpretaren com a prova d'una interacció intramolecular antiferromagnètica. Aquesta llei no contempla l'acoblament entre el moment angular d'espín i l'orbital de cap dels ions metàl·lics presents a les molècules, ni tampoc l'efecte del camp cristal·lí sobre aquests. Totes aquestes contribucions queden incloses en el terme θ de la llei de Curie-Weiss. Per tant, en aquest tipus de compostos, el terme θ no

¹ Yan, B.; Chen, Z.; *Helvetica Chim. Acta*, **2001**; *84*; 817.

és únicament representatiu de la interacció magnètica a través del pont cianur i pot donar lloc a confusions o interpretacions errònies.

Al 1999 Gao et al. presentaren un compost dinuclear de fórmula molecular $[\text{Ln}(\text{dpdo})_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}, \text{Y}$; $\text{dpdo} = 2,2'$ -dipiridil-*N,N'*-diòxid),² que cristal·litza en el sistema triclínic amb grup espacial *P-1*. El compost de Gd^{3+} presenta un acoblament intramolecular dèbilment ferromagnètic, mentre que la interacció entre unitats dinuclears sembla ser lleugerament antiferromagnètica a jutjar pels resultats obtinguts de l'ajust de la corba del producte de la susceptibilitat molar per la temperatura enfront de la temperatura ($\chi_M T$ vs. T). Per a l'ajust s'ha utilitzat un hamiltonià d'espín isotrop per a compostos dinuclears amb un terme per a la interacció intramolecular i un altre per a la intermolecular.

Altres compostos dinuclears amb $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ serien els publicats l'any 2002 també per Gao et al. amb fórmula $[\text{Ln}(\text{L})_4(\text{H}_2\text{O})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$; $\text{L} = 2$ -pirrolidinona),³ tots tres isoestructurals, pertanyents al sistema triclínic amb grup espacial *P-1*. Per al compost de Gd^{3+} es va realitzar novament l'ajust de la corba de $\chi_M T$ enfront de la temperatura i obtingueren els mateixos resultats que per al cas anterior: acoblament intramolecular dèbilment ferromagnètic i intermolecular antiferromagnètic. Es van preparar també els compostos amb Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} i Er^{3+} sense caracteritzar-los per difracció de raigs X (DRX). El seu estudi magnètic s'ha realitzat de nou amb una llei de Curie-Weiss i per tant els resultats no són del tot fiables.

L'estructura d'alguns altres compostos *3d-4f* amb $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ també ha estat resolta. És el cas del compost tetranuclear $[\text{La}\{\text{Fe}(\text{CN})_6\}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$,⁴ on els dos ions La^{3+} estan connectats mitjançant molècules de glicina i les unitats $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ actuen

² Gao, S.; Ma, B.; Wang, Z.; Yi, T.; Liao, C.; Yan, C.; Xu, G.; *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*; **1999**; 335; 201.

³ Sun, X.-R.; Chen, Z.-D.; Yan, F.; Gao, S.; Cheung, K.-K.; Che, C.-M.; Zhang, X.-X.; *Journal of Cluster Science*; **2002**; 13; 103.

⁴ Dago Morales, A.; Novoa de Armas, H.; *Acta Cryst.*; **2002**; E58; m157-m158.

com a lligands terminals, o dels compostos trinuclears {[Gd(DMA)₃(H₂O)₄]₂Fe(CN)₆} Fe(CN)₆·3H₂O⁵ i [FeNd₂(CN)₆(C₁₀H₈N₂)₄(H₂O)₈] [Fe(CN)₆]·8H₂O.⁶

Alguns compostos isoestructurals als compostos dinuclears presentats en aquest Capítol es van publicar fa pocs anys. Amb l'anió [Fe(CN)₆]³⁻ s'han caracteritzat els compostos de fórmula [Ln(DMF)₄(H₂O)_nFe(CN)₆]·H₂O (Ln³⁺ = La, Ce, Eu amb n = 3; Ln³⁺ = Sm amb n = 4; DMF = *N,N'*-dimetilformamida)^{7, 8, 9} (Ln³⁺ = Er, Yb i Lu amb n = 3)¹⁰ per als quals resta pendent l'estudi magnètic. Amb l'anió [Co(CN)₆]³⁻ i [Cr(CN)₆]³⁻ s'han caracteritzat també els dinuclears isoestructurals [Lu(DMF)₄(H₂O)₃Co(CN)₆]·H₂O,¹¹ i [Pr(DMF)₄(H₂O)₃Cr(CN)₆]·H₂O.¹² Per a aquest últim tampoc s'ha realitzat encara l'estudi magnètic.

S'han publicat d'altres compostos amb [Cr(CN)₆]³⁻: Kou et al. van presentar al 2002 l'estructura d'un nou compost dinuclear amb fórmula [Dy(pyr)₄(H₂O)₃Cr(CN)₆]·2H₂O¹³ (pyr = 2-pirrolidona) i el mateix any també varen publicar l'estructura i estudi magnètic del compost tetranuclear de fórmula [Gd(urea)₄(H₂O)₂]₂[Cr(CN)₆]₂.¹⁴ En aquest últim cas l'acoblament Gd³⁺-Cr³⁺ és antiferromagnètic.

⁵ Yan, B.; Chen, Z.-D.; *Chemistry Letters*; **2000**; *11*; 1244.

⁶ Yi, T.; Gao, S.; Chen, X.-W.; Yan, C.-H.; Li, B.-G.; *Acta Cryst.*; **1998**; *C54*; 41.

⁷ Kautz, J.A.; Mullica, D.F.; Cunningham, B.P.; Combs, R.A.; Farmer, J.M.; *J. Mol. Struct.*; **2000**; *523*; 175.

⁸ Kou, H.Z.; Yang, G.M.; Liao, D.Z.; Cheng, P.; Jiang, Z.H.; Yan, S.P.; Huang, X.Y.; Wang, G.L.; *J. Chem. Crystallogr.*; **1998**; *28*; 303.

⁹ Li, J.-R.; Cai, L.-Z.; Zou, R.-Q.; Zhou, G.-W.; Guo, G.-C.; Bu, X.-H.; Huang, J.-S.; *Acta Cryst.*; **2002**; *E58*; m686-m687.

¹⁰ Mullica, D.F.; Farmer, J.M.; Cunningham, B.P.; Kautz, J.A.; *J. Coord. Chem.*; **2000**; *49*; 239.

¹¹ Cunningham, B.P.; Kautz, J.A.; *J. Chem. Crystallogr.*; **2000**; *30*; 671.

¹² Combs, R.A.; Farmer, J.M.; Kautz, J.A.; *Acta Cryst.*; **2000**; *C56*; 1420.

¹³ Kou, H.-Z.; Gao, S.; Wang, R.-J.; *Acta Cryst.*; **2002**; *C58*; m325.

¹⁴ Kou, H.-Z.; Gao, S.; Li, C.-H.; Liao, D.-Z.; Zhou, B.-C.; Wang, R.-J.; Li, Y.; *Inorg. Chem.*; **2002**; *41*; 4756-4762.

2. Síntesi dels compostos dinuclears $[\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{M}(\text{CN})_5]\cdot n\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Fe}(\text{CN})_5]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($1 \leq n \leq 1,5$)

[LaFe], [CeFe], [PrFe], [NdFe], [SmFe], [EuFe], [GdFe], [TbFe], [DyFe], [HoFe], [ErFe] [TmFe] i [YbFe]

La sèrie de compostos dinuclears amb Fe^{3+} s'obté dissolent 2,2 mmol del nitrat del lantànid corresponent en 50 ml de DMF i 2,2 mmol d'hexacianoferrat(III) de potassi, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, en 50 ml d'aigua. Es mesclen les dues solucions i es manté la dissolució resultant en agitació durant uns 20 minuts. A mesura que el dissolvent es va evaporant a temperatura ambient van creixent els cristalls del compost dinuclear desitjat. S'han obtingut monocristalls per a tots ells i s'han resolt per difracció de raigs X de monocristall les estructures dels compostos [LaFe], [CeFe], [PrFe], [SmFe], [TmFe] i [YbFe]. La resolució cristal·logràfica s'ha fet a baixa temperatura donat que són inestables fora de la solució. Per a la resta de compostos s'ha realitzat l'estudi d'isoestructuralitat per difracció de raigs X en pols. El rendiment calculat en la síntesi d'aquests productes està comprès entre el 60 i el 70%. Els resultats de les anàlisis elementals de C, H i N de tots aquests productes junt amb els percentatges teòrics d'aquests elements es mostren a l'Annex 1 de la Memòria. Per a aquells compostos dinuclears per als quals no s'ha resolt l'estructura cristal·lina, els resultats teòrics s'han calculat a partir d'una fórmula empírica $\text{LnFeC}_{18}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{H}_{36}$ (en la que s'ha considerat una molècula d'aigua de cristal·lització). Aquest conjunt de compostos s'abreviaran com [LnFe].

$[\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Co}(\text{CN})_5]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($1 \leq n \leq 1,5$)

[CeCo], [PrCo], [NdCo], [SmCo], [EuCo], [GdCo], [TbCo], [DyCo], [HoCo], [ErCo], [TmCo] i [YbCo]

La sèrie de compostos dinuclears amb Co^{3+} s'obté dissolent 2,2 mmol del nitrat del lantànid corresponent en 50 ml de DMF i 2,2 mmol d'hexacianocobaltat (III) de potassi, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, en 75 ml d'aigua. Es mesclen les dues solucions i es manté la dissolució

resultant en agitació durant uns 20 minuts. A mesura que el dissolvent es va evaporant a temperatura ambient van creixent els cristalls del compost dinuclear desitjat. S'han obtingut monocristalls en tots els casos i s'ha resolt l'estructura per difracció de raigs X de monocristall dels compostos [CeCo], [NdCo], [SmCo] i [YbCo] a baixa temperatura donat que són inestables fora de la solució. Per a la resta de compostos s'ha realitzat l'estudi d'isoestructuralitat per difracció de raigs X en pols. El rendiment calculat en la síntesi d'aquests productes està comprès entre el 60 i el 70%. Els resultats de les anàlisis elementals de C, H i N de tots aquests productes junt amb els percentatges teòrics d'aquests elements es mostren a l'Annex 1 de la Memòria. Per a aquells compostos dinuclears per als quals no s'ha resolt l'estructura cristal·lina, els resultats teòrics s'han calculat a partir d'una fórmula empírica $\text{LnCoC}_{18}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{H}_{36}$ (en la que s'ha considerat una molècula d'aigua de cristal·lització). Aquest conjunt de compostos s'abreviaran com [LnCo].

3. Caracterització dels compostos dinuclears $[\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{M}(\text{CN})_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

3.1. Espectroscòpia d'infraroig



[LaFe], [CeFe], [PrFe], [NdFe], [SmFe], [EuFe], [GdFe], [TbFe], [DyFe], [HoFe], [ErFe] [TmFe] i [YbFe]



[CeCo], [PrCo], [NdCo], [SmCo], [EuCo], [GdCo], [TbCo], [DyCo], [HoCo], [ErCo], [TmCo] i [YbCo]

Els espectres d'infraroig han estat enregistrats en l'interval de freqüències comprès entre 4000 i 400 cm^{-1} . En aquest Apartat es presenten els espectres d'infraroig corresponents als compostos dinuclears preparats tant amb $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ com amb $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$. En substituir qualsevol dels dos metalls presents (el lantànid o el metall de transició) l'espectre es manté pràcticament invariable i només es poden apreciar lleugeres variacions d'intensitat en les bandes.

Algunes de les bandes de vibració corresponents a l'anió $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$, on $\text{M}^{3+} = \text{Fe}$ o Co , són clarament observables en tots els espectres i estan d'acord amb les dades bibliogràfiques que es presenten per als compostos $\text{K}_3[\text{M}(\text{CN})_6]$ on $\text{M}^{3+} = \text{Fe}$ o Co (Taula II. 1).¹⁵

Taula II. 1. Freqüències i modes de vibració dels ions $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{Co}$).

BANDA		$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (cm^{-1})	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (cm^{-1})
v (CN):	A _{1g}	2135	2150
	E _g	2130	2137
	F _{1u}	2118	2129
v (MC):	A _{1g}	390	408
	F _{1u}	511	564
δ (MCN):	F _{1g}	-	358
	F _{1u}	387	416
	F _{2g}	-	480
	F _{2u}	-	440

Per efecte de la coordinació del lantànid a l'ió $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ les freqüències $\nu(\text{CN})$ es desplacen cap a freqüències majors, encara que sempre en l'interval de 2100 a 2200 cm^{-1} , i varien les seves intensitats relatives. Quan el grup CN^- actua com a lligand, la seva freqüència de vibració $\nu(\text{CN})$ augmenta respecte de la del grup cianur lliure, al contrari del que succeeix per exemple amb la freqüència de vibració del lligand carbonil $\nu(\text{CO})$. El lligand cianur presenta un orbital σ -donador amb un lleuger caràcter antienllaçant que, en coordinar-se al metall, cedeix densitat electrònica i per tant enforteix l'enllaç C-N. A diferència del cianur, el lligand CO té un caràcter π -acceptor molt més fort. El seu orbital π -acceptor també és antienllaçant i per tant en coordinar-se

¹⁵ Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds; Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*; 5a edició; 1997; John Wiley & Sons Inc.; pag 105.

al metall rep densitat electrònica provinent d'aquest i s'enflebeix l'enllaç C-O. En el cas del lligand CN⁻, el desplaçament cap a freqüències majors és encara més acusat quan actua com a pont tal i com succeeix en els compostos dinuclears presentats en aquest Capítol en coordinar-se la unitat [M(CN)₆]³⁻ a l'ió Ln³⁺.

En referència a la banda $\nu(\text{MC})$, només la de simetria F_{1u} entra dins de l'interval de freqüències estudiat. Presenta una intensitat moderada i és visible en la major part dels espectres. Les bandes $\delta(\text{MCN})$ indicades a la taula anterior no han estat observades en tots els casos possiblement degut a la seva poca intensitat.

Els compostos dinuclears preparats presenten, a més de les bandes de l'ió [M(CN)₆]³⁻, les de la *N,N'*-dimetilformamida (Taula II. 2).¹⁶ L'amplitud i intensitat de la banda $\nu(\text{C=O})$ de la dimetilformamida oculta el bending $\delta(\text{HOH})$ característic de les molècules d'aigua coordinades al lantànid.

Taula II. 2. Freqüències de vibració de la *N,N'*-dimetilformamida.

Freqüència(cm⁻¹)	Banda
1600-1700	$\nu(\text{C=O})$ Ample i intensa
1350-1500	3 bandes intenses
≅ 1250	1 banda intensa
≅ 1100	1 banda intensa
≅ 1050	1 banda intensa
850-900	1 banda solapada
650-700	1 banda intensa

A la zona compresa entre 500 i 900 cm⁻¹ apareixen noves bandes degudes a la coordinació dels lligands a l'ió Ln³⁺. A la Figura II. 1 es mostra com a exemple l'espectre d'infraroig del compost dinuclear [CeFe].

¹⁶ *The Aldrich Library of Infrared Spectra*; Aldrich Chemical Company, Inc.; **1981**; Volume I.

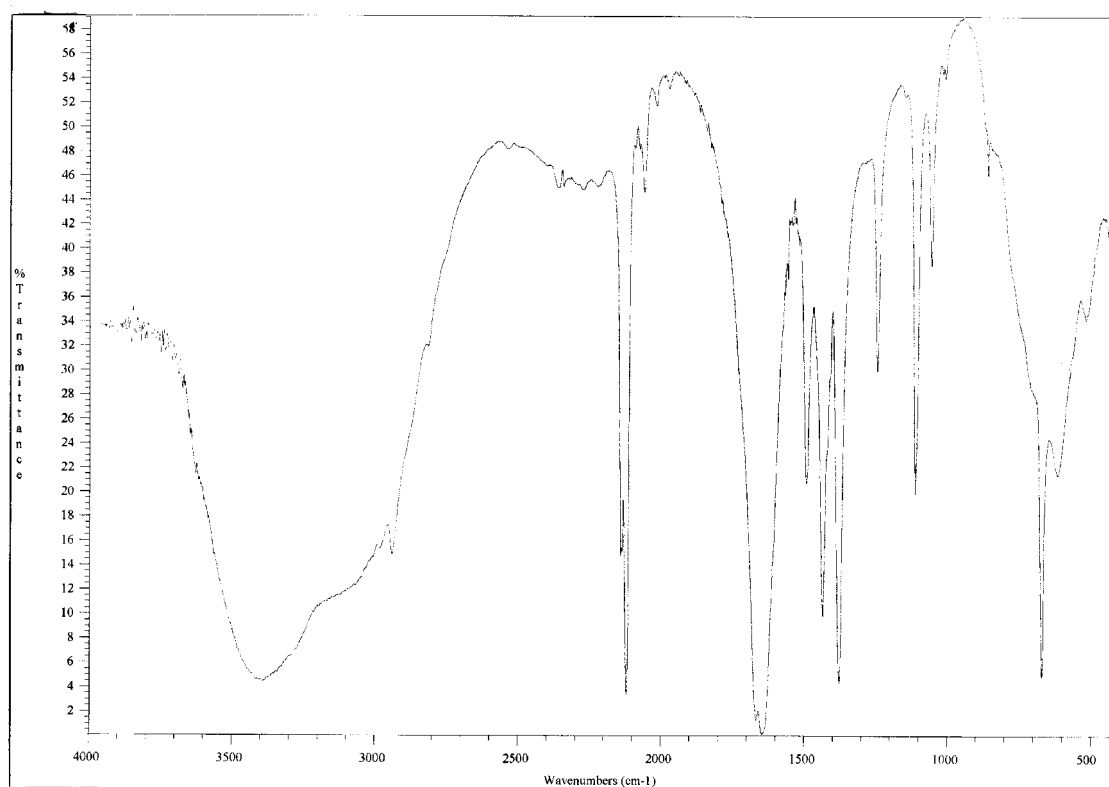
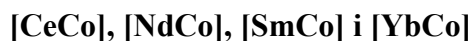
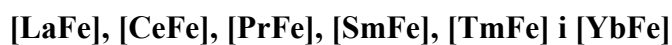


Figura II. 1. Espectre d'infraroig del compost dinuclear [CeFe] des de 400 fins a 4000 cm^{-1} .

3.2. Difracció de raigs X de monocristall



S'ha dut a terme la resolució de les estructures dels compostos dinuclears [LaFe], [CeFe], [PrFe], [SmFe], [TmFe], [YbFe], [CeCo], [NdCo], [SmCo] i [YbCo]. Totes elles han estat resoltes mitjançant la tècnica de difracció de raigs X de monocristall. Les reflexions han estat preses a baixa temperatura (173 K) donat que els cristalls són inestables fora de la dissolució. Es tracta de compostos isoestructurals que cristal·litzen en el sistema monoclínic amb grup espacial $P2_1/c$ o amb l'equivalent $P2_1/n$. Les dades

crystal·logràfiques per a les estructures dels compostos dinuclears [LnFe] estan recollides a la Taula II. 3. Les dades crystal·logràfiques per a les estructures dels compostos dinuclears [LnCo] estan recollides a la Taula II. 4.

La unitat estructural bàsica d'aquests sistemes consisteix en l'associació de fragments [M(CN)₆] (M³⁺ = Fe o Co) i [Ln(DMF)₄(H₂O)₃] (Ln³⁺ = La, Ce, Pr, Sm, Tm, Yb) units per un dels lligands cianur donant lloc a entitats heterobimetàl·liques discretes. Una representació gràfica d'aquesta unitat per al compost [CeCo] es mostra a la Figura II.2.

L'ió Ln³⁺ presenta un nombre de coordinació 8. Aquest elevat nombre de coordinació és propi dels ions lantànid(III) ja que aquests presenten volums superiors a la majoria de metalls de transició. Set àtoms d'oxigen (tres molècules d'aigua i quatre de *N,N'*-dimetilformamida) i l'àtom de nitrogen del lligand pont cianur formen la seva esfera de coordinació. Les distàncies Ln-O estan compreses entre 2,31 i 2,50 Å, essent més curtes per a les molècules de *N,N'*-dimetilformamida, i la distància Ln-lligand més llarga correspon a l'àtom de nitrogen del lligand cianur pont: entre 2,377 i 2,600 Å. Aquests valors sempre són inferiors per als compostos de Tm³⁺ i Yb³⁺ en concordança amb la variació del radi atòmic dels lantànids al llarg de la sèrie.

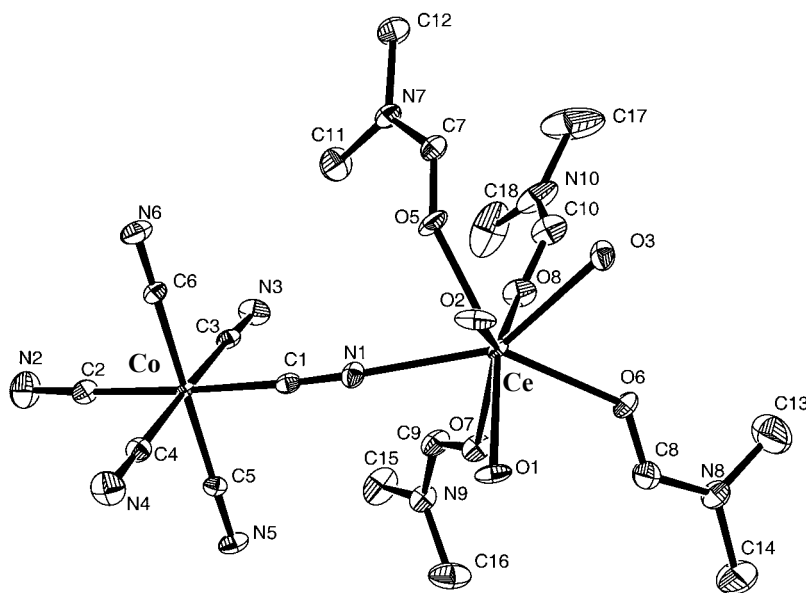


Figura II. 2. Unitat dinuclear del compost [CeCo].

Taula II. 3. Dades cristal·logràfiques dels compostos dinuclears [LnFe].

	[LaFe]	[CeFe]	[PrFe]	[SmFe]	[TmFe]	[YbFe]
Fórmula empírica	C ₁₈ H ₃₆ FeLaN ₁₀ O ₈	C ₁₈ CeH ₃₆ FeN ₁₀ O ₈	C ₁₈ H ₃₆ FeN ₁₀ O ₈ Pr	C ₁₈ H ₃₆ FeN ₁₀ O ₈ Sm	C ₁₈ H _{36,5} FeN ₁₀ O _{8,25} Tm	C ₁₈ H ₃₆ FeN ₁₀ O ₈ Yb
Pes molecular	715,33	716,54	717,33	726,77	749,85	749,46
Sistema cristal·lí	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic
Grup espacial	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Z	4	4	4	4	4	4
a (Å)	17,5743(16)	17,50760(10)	17,532(1)	17,583(3)	13,888(1)	13,88340(10)
b (Å)	8,9260(8)	8,89260(10)	8,881(1)	8,853(2)	8,842(1)	8,83170(10)
c (Å)	19,9364(17)	19,8602(3)	19,834(1)	19,776(3)	24,747(1)	24,6842(3)
β (°)	95,703(5)	95,9050(10)	95,795(1)	95,947(3)	96,695(1)	96,66
V (Å³)	3111,9(5)	3075,59(6)	3072,9(1)	3061,9(9)	3018,3(1)	3006,23(5)
Radiació (Mo Kα), Å	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
ρ(calc) (g/cm³)	1,527	1,547	1,551	1,577	1,650	1,656
μ_{calc} (mm⁻¹)	14,667	1,987	2,093	2,427	3,457	3,629
T (K)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
F(000)	1444	1448	1452	1464	1502	1496
Interval de θ (recol·lecció dades)	3,21 – 56,66	1,48 - 28,37	1,5 - 28,3	1,48 - 28,35	1,5 - 28,3	1,48 - 28,33
Total reflexes mesurats	10776	16585	16540	21152	19939	16252
Reflexes independents [R(int)]	3975 [0,0532]	7626 [0,0163]	7514 [0,0435]	7594 [0,0320]	7432 [0,0201]	7430 [0,0304]
Assoliment de θ_{màx} (%)	-	-	98,1	99,4	99,5	99,2
Afinament paràmetres, restriccions	421, 0	359, 0	359, 0	391, 0	352, 0	351, 0
Índex R finals^a [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0425	R1 = 0,0215	R1 = 0,0313	R1 = 0,0233	R1 = 0,0262	R1 = 0,0304
	wR2 = 0,1018	wR2 = 0,0492	wR2 = 0,0655	wR2 = 0,0513	wR2 = 0,0575	wR2 = 0,0609
Índex R totals^a	R1 = 0,0399	R1 = 0,0280	R1 = 0,0477	R1 = 0,0343	R1 = 0,0293	R1 = 0,0414
	wR2 = 0,0998	wR2 = 0,0516	wR2 = 0,0710	wR2 = 0,0538	wR2 = 0,0585	wR2 = 0,0638
Goodness-of-fit on F²	1,077	1,054	0,953	1,033	1,199	1,135

$$^a R1 = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o| \text{ and } wR2 = \{\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$$

Taula II. 4. Dades cristal·logràfiques dels compostos dinuclears [LnCo].

	[CeCo]	[NdCo]	[SmCo]	[YbCo]
Fórmula molecular	C ₁₈ H ₃₆ CeCoN ₁₀ O ₈	C ₁₈ H ₃₆ CoN ₁₀ NdO ₈	C ₁₈ H ₃₈ CoN ₁₀ O ₆ Sm	C ₁₈ H ₃₇ CoN ₁₀ O ₈ Yb
Pes molecular	719,62	723,74	747,86	761,55
Sistema cristal·lí	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic	Monoclínic
Grup espacial	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
Z	4	4	4	4
a (Å)	17,385(1)	17,417(3)	17,437(1)	13,836(1)
b (Å)	8,880(1)	8,8497(14)	8,841(1)	8,812(1)
c (Å)	19,893(1)	19,841(3)	19,812(2)	24,588(1)
β (°)	95,957(1)	95,921(3)	96,031(1)	96,811(1)
V (Å³)	3054,51(1)	3041,9(8)	3037,3(4)	2976,5(1)
Radiació (Mo K_α) (Å)	0,71073	0,71073	0,71073	0,71073
ρ(calc) (g/cm³)	1,565	1,580	1,635	1,699
μ_{calc} (mm⁻¹)	2,068	2,287	2,519	3,738
T (K)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
F(000)	1452	1460	1508	1520
Interval de θ (recol·lecció dades)	1,5 – 28,3	2,06 – 26,39	1,48 - 28,30	1,5 - 28,3
Total reflexes mesurats	20583	17116	20841	19416
Reflexes independents [R(int)]	7533 [0,0372]	6196 [0,0280]	7499 [0,0325]	7317 [0,0414]
Assoliment de θ_{màx} (%)	99,2	99,4	99,5	99,1
Afinament paràmetres, restriccions	351, 0	359, 0	382, 36	360, 0
Índex R finals^a [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0322 wR2 = 0,0820	R1 = 0,0224 wR2 = 0,0531	R1 = 0,0330 wR2 = 0,0925	R1 = 0,0388 wR2 = 0,0932
Índex R totals^a	R1 = 0,0368 wR2 = 0,0846	R1 = 0,0303 wR2 = 0,0555	R1 = 0,0455 wR2 = 0,1010	R1 = 0,0432 wR2 = 0,0951
Goodness-of-fit on F²	1,001	1,035	1,110	1,144

$$^a R1 = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o| \text{ and } wR2 = \{ \Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2] \}^{1/2}$$

L'entorn de l'ió M^{3+} consta de sis lligands cianur disposats geomètricament formant un octàedre irregular. Els valors de les distàncies M-C se situen entre els 1,88 i 1,95 Å i són inferiors en els compostos de Co^{3+} .

L'interval de valors de les distàncies Ln-M intramoleculars és el següent: 5,622 Å per al compost [LaFe]; 5,396 Å per al compost [YbFe]; 5,539 Å per al compost [CeCo] i 5,352 Å per al compost [YbCo].

Les unitats dinuclears s'agrupen una al costat de l'altra amb una disposició alternada dels metalls. Una projecció de l'empaquetament cristal·lí d'aquests compostos en el pla xz es mostra a la Figura II. 3 per al compost dinuclear [CeCo].

Aquestes unitats dinuclears s'enllacen mitjançant ponts d'hidrogen formant una xarxa tridimensional. Els ponts d'hidrogen s'estableixen entre els cinc cianurs terminals del fragment $[M(CN)_6]$, els tres àtoms d'oxigen de les molècules d'aigua del fragment $[Ln(DMF)_4(H_2O)_3]$ i les molècules d'aigua de cristal·lització. Com a exemple, una projecció de l'empaquetament del compost [PrFe] en els plans yz i xy es mostra a les Figures II. 4 i II. 5 respectivament.

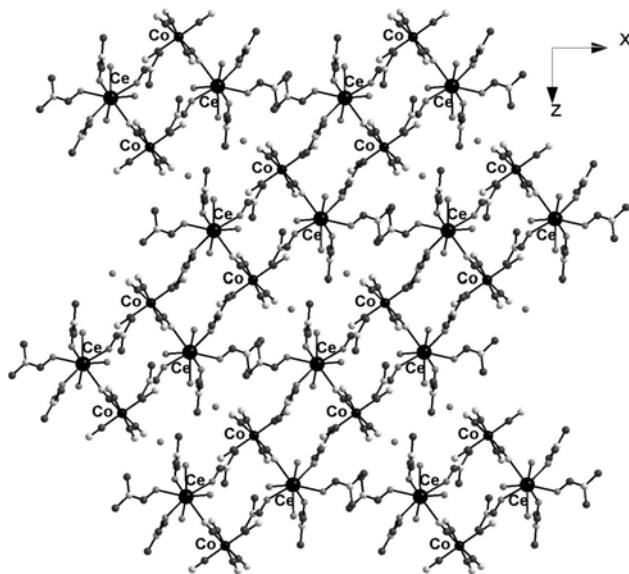


Figura II. 3. Empaquetament cristal·lí en el pla xz per al compost dinuclear [CeCo].

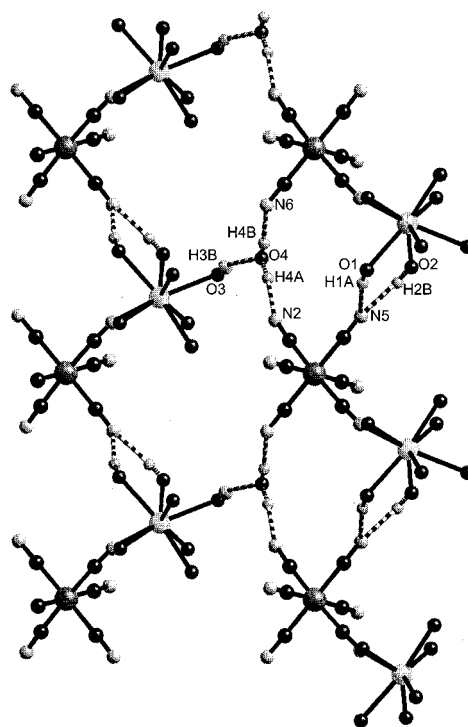


Figura II. 4. Empaquetament cristal·lí en el pla yz per al compost dinuclear [PrFe].

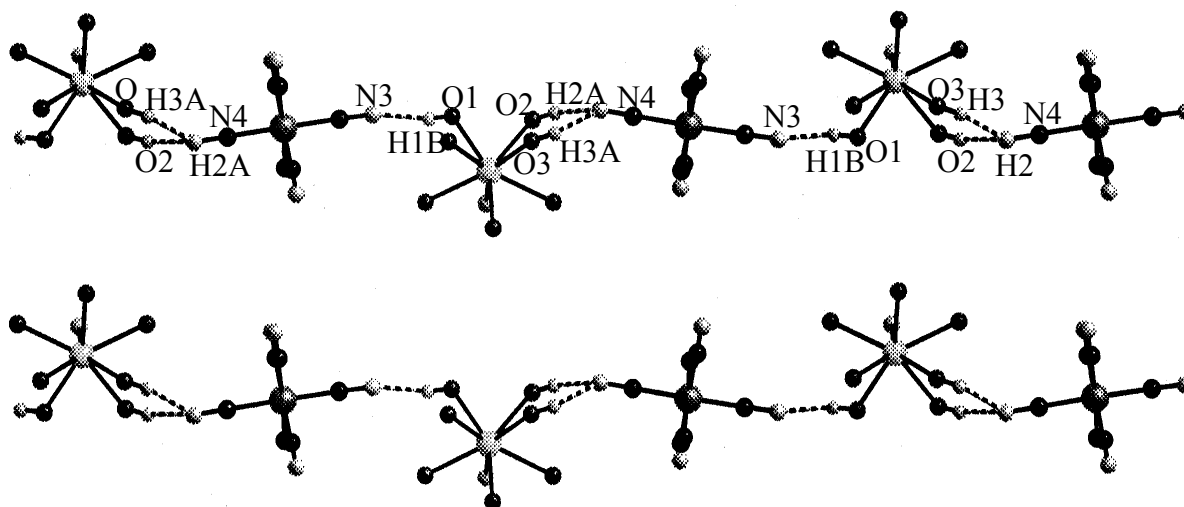


Figura II. 5. Empaquetament cristal·lí en el pla xy per al compost dinuclear [PrFe].

3.3. Difracció de raigs X en pols: estudi d'isoestructuralitat



[CeFe], [PrFe], [NdFe], [SmFe], [EuFe], [GdFe], [TbFe], [DyFe], [HoFe], [ErFe]
[TmFe] i [YbFe]



[CeCo], [PrCo], [NdCo], [SmCo], [EuCo], [GdCo], [TbCo], [DyCo], [HoCo],
[ErCo], [TmCo] i [YbCo]

L'anàlisi de la isoestructuralitat de les dues sèries de compostos dinuclears de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ i $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ amb ions Ln^{3+} s'ha dut a terme mitjançant la tècnica de difracció de raigs X en pols a temperatura ambient. Els difractograms enregistrats han estat 24, 12 de cada sèrie, i l'estudi d'isoestructuralitat i la determinació dels paràmetres de cel·la en cada cas s'ha efectuat mitjançant ajustos pel mètode de Rietveld¹⁷ utilitzant el programa FULLPROF¹⁸.

¹⁷ Rietveld, M.H.; *J. Applied Cryst.*; **1969**; 2; 65.

¹⁸ Rodríguez-Carvajal, J.; *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, Toulouse, France; **1990**; 127.

Els models estructurals dels quals s'ha partit per a l'estudi corresponen, tant en els compostos de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ com en els de $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, a una estructura cristal·lina d'un compost dinuclear amb un element del principi o un del final de la sèrie dels lantànids. En el cas de la sèrie amb $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ els models són els compostos de Pr^{3+} i Tm^{3+} i en la sèrie de $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ els de Ce^{3+} i Yb^{3+} . Per a tots s'ha considerat el grup puntual $P2_1/c$. Cal recordar que aquestes quatre estructures han estat resoltes per difracció de raigs X de monocristall a 173 K a diferència dels difractogrames en pols que s'han enregistrat a temperatura ambient. S'han ajustat els difractogrames en el rang de 2θ entre 6 i 80° . Els paràmetres afinats han estat un total de 15 entre els que hi ha paràmetres d'asimetria de pics o de la seva funció d'amplada, paràmetres de tractament del fons del difractograma i evidentment els paràmetres de cel·la del cristall (a , b , c i β).

Després de la conversió en l'afinament de tots els paràmetres, els resultats obtinguts per als paràmetres de cel·la i el $V_{\text{cel·la}}$ per a la sèrie $[\text{LnFe}]$ es mostren a la Taula II. 5:

Taula II. 5. Paràmetres estructurals per als compostos $[\text{LnFe}]$ obtinguts a partir de la DRX de mostres en pols.

$[\text{LnFe}]$	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\beta(^\circ)$	$V_{\text{cel}}(\text{Å}^3)$
[CeFe]	13,969(2) 13,897*	8,928(1) 8,893	25,300(3) 25,088	97,103(6) 97,244	3130,9(7) 3075,6
[PrFe]	13,972(3) 13,885	8,919(2) 9,881	25,261(4) 25,113	97,052(10) 97,098	3124,0(10) 3072,9
[NdFe]	13,956(4)	8,895(2)	25,226(5)	96,982(14)	3108,2(14)
[SmFe]	13,951(3)	8,877(2)	25,124(4)	96,831(9)	3089,5(9)
[EuFe]	13,940(3)	8,870(2)	25,099(4)	96,746(9)	3081,8(10)
[GdFe]	13,945(5)	8,866(3)	25,024(6)	96,603(15)	3073,4(16)
[TbFe]	13,975(3)	8,886(2)	24,951(6)	96,248(12)	3080,2(12)
[DyFe]	13,970(4)	8,875(2)	24,914(7)	96,278(12)	3070,7(15)

[HoFe]	13,969(2)	8,881(1)	24,893(3)	96,228(6)	3070,0(6)
[ErFe]	13,958(3)	8,872(2)	24,848(5)	96,272(11)	3058,5(11)
[TmFe]	13,955(2) <i>13,888</i>	8,872(1) <i>8,842</i>	24,837(3) <i>24,747</i>	96,218(8) <i>96,695</i>	3057,2(6) <i>3018,3(1)</i>
[YbFe]	13,948(2) <i>13,883</i>	8,866(1) <i>8,832</i>	24,798(4) <i>24,684</i>	96,243(10) <i>96,66</i>	3048,3(9) <i>3006,2</i>

* Valors en cursiva referents a les dades cristal·logràfiques a 173 K.

Després de la conversió en l'afinament de tots els paràmetres, els resultats obtinguts per als paràmetres de cel·la i el $V_{\text{cel·la}}$ per a la sèrie [LnCo] es mostren a la Taula II. 6:

Taula II. 6. Paràmetres estructurals per als compostos [LnCo] obtinguts a partir de la DRX de mostres en pols.

[LnCo]	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	$V_{\text{cel·la}}$
[CeCo]	13,925(12) <i>13,872*</i>	8,894(7) <i>8,880</i>	25,166(15) <i>25,024</i>	97,474(56) <i>97,739</i>	3090,3(40) <i>3054,5</i>
[PrCo]	13,913(7)	8,887(4)	25,129(9)	97,290(31)	3081,8(23)
[NdCo]	13,886(2)	8,876(1)	25,062(2)	97,280(6)	3064,1(6)
[SmCo]	13,889(2)	8,850(1)	24,983(2)	97,176(5)	3046,9(5)
[EuCo]	13,895(2)	8,843(1)	24,965(2)	97,125(6)	3043,9(5)
[GdCo]	13,867(2)	8,836(1)	24,887(3)	97,041(10)	3026,4(8)
[TbCo]	13,901(1)	8,855(1)	24,779(2)	96,430(5)	3030,9(4)
[DyCo]	13,901(1)	8,852(1)	24,740(2)	96,450(5)	3025,0(4)
[HoCo]	13,877(1)	8,848(1)	24,682(3)	96,397(8)	3011,5(5)
[ErCo]	13,876(1)	8,847(0)	24,697(1)	96,382(4)	3012,9(3)
[TmCo]	13,882(1)	8,846(1)	24,675(2)	96,401(5)	3011,3(3)
[YbCo]	13,873(1) <i>13,836</i>	8,842(1) <i>8,812</i>	24,636(3) <i>24,588</i>	96,488(8) <i>96,811</i>	3002,4(5) <i>2976,5</i>

* Valors en cursiva referents a les dades cristal·logràfiques a 173 K.

Tots els pics presents al difractograma observat han estat indexats segons el difractograma calculat. Aquest fet i la lògica tendència dels resultats obtinguts permeten confirmar la isoestructuralitat al llarg de les dues sèries i també entre elles, tot i que els factors d'acord R_{Bragg} , R_P i R_{WP} no siguin gaire baixos.

El perfil dels difractogrames és molt similar al llarg de les sèries i entre una sèrie i l'altra en tots els casos. A la Figura II. 6 es mostra com a exemple el difractograma corresponent al compost dinuclear [TmFe].

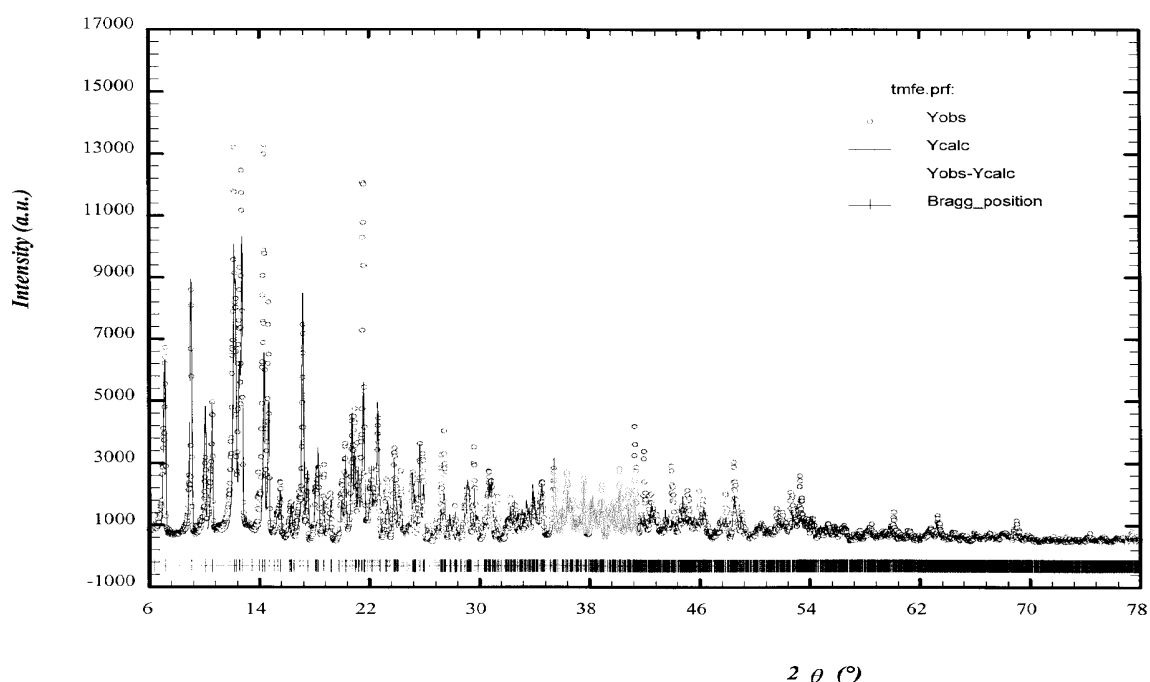


Figura II. 6. Difractograma en pols del compost dinuclear [TmFe].

Si es compara la variació dels paràmetres a , b i c al llarg de la sèrie dels lantànids per a les dues famílies de compostos, s'observa que aquesta és molt superior en el cas del paràmetre c , per tant aquest és el paràmetre de cel·la més significatiu. La tendència del paràmetre c , a l'igual que la del $V_{\text{cel·la}}$, coincideix amb l'esperada segons els radis dels lantànids. Aquests metalls es caracteritzen per una contracció del radi en avançar en la sèrie (Apartat 2.2 del Capítol I) i per això els paràmetres c i $V_{\text{cel·la}}$ disminueixen en el sentit $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. La variació d'aquests dos paràmetres en avançar al llarg de la sèrie es mostra a les Figures II. 7 i II. 8.

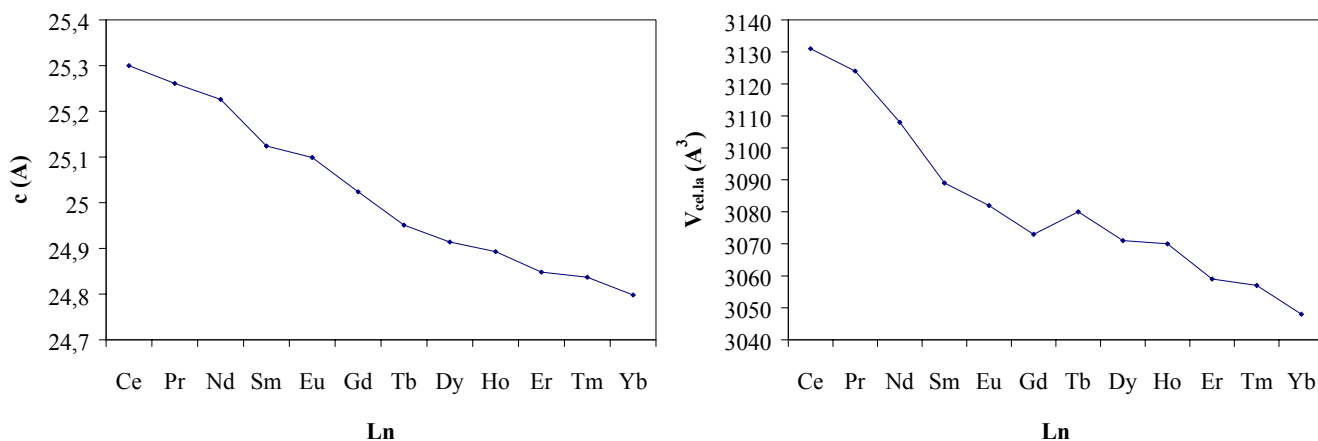


Figura II. 7. Valors dels paràmetres $c(\text{Å})$ i $V_{\text{cel·la}}(\text{Å}^3)$ per a la sèrie $[\text{LnFe}]$.

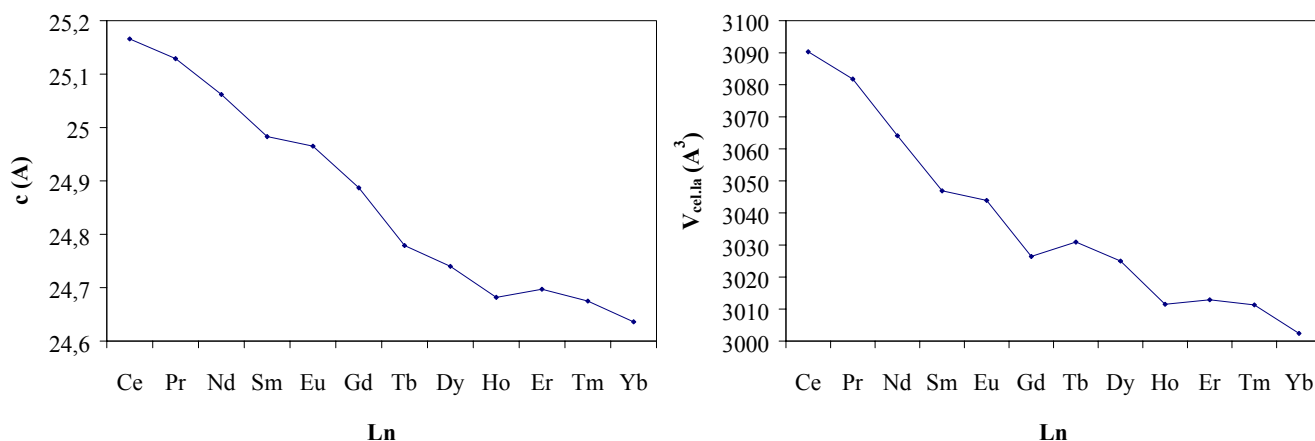


Figura II. 8. Valors dels paràmetres $c(\text{Å})$ i $V_{\text{cel·la}}(\text{Å}^3)$ per a la sèrie $[\text{LnCo}]$.

L'afinament dels paràmetres a temperatura ambient dels compostos dels que es té estructura cristal·lina proporciona per a aquests compostos unes dimensions de cel·la més grans degut a la dilatació tèrmica, ja que els paràmetres de cel·la obtinguts per difracció de raigs X de monocristall corresponen a les estructures resoltes a baixa temperatura.

La representació dels valors dels paràmetres de cel·la en funció del lantànid mostra, excepte en el cas del paràmetre a , que la variació de les dimensions de la cel·la és més

acusada en la primera meitat de la sèrie fins arribar al Gd^{3+} . El paràmetre c decreix de forma contínua a diferència del $V_{cel·la}$, que en passar de Gd^{3+} a Tb^{3+} augmenta lleugerament. Aquest augment ve donat pels paràmetres a i b que en aquest punt també pateixen un increment positiu. En el cas de l'angle β també s'observa una disminució en els seus valors en avançar al llarg de la sèrie. Curiosament és també en passar de Gd^{3+} a Tb^{3+} que el paràmetre pateix una variació més important, encara que ara en el mateix sentit que la resta de la sèrie. En el cas del paràmetre a l'evolució és molt més irregular que en els altres paràmetres.

4. Estudi dels compostos dinuclears $[Ln(DMF)_4(H_2O)_3(\mu-CN)Co(CN)_5] \cdot nH_2O$ per ^{13}C -RMN

$[Ln(DMF)_4(H_2O)_3(\mu-CN)Co(CN)_5] \cdot nH_2O$ ($1 \leq n \leq 1,5$)

[CeCo], [PrCo], [NdCo], [SmCo], [EuCo], [GdCo], [TbCo], [DyCo], [HoCo], [ErCo], [TmCo], [YbCo]

Les mesures de ressonància magnètica nuclear (RMN) que es presenten en aquesta Memòria es van dur a terme per tal de completar la caracterització dels productes i també amb la intenció d'observar l'efecte dels ions paramagnètics lantànid(III) davant d'aquesta tècnica. Tot i així només es van fer mesures per als compostos de $[Co(CN)_6]^{3-}$ per tal d'evitar la influència d'un segon ió paramagnètic i anisòtrop com és l'ió Fe^{3+} d'espín baix en la unitat $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

Inicialment les mesures de 1H -RMN es feren en mostres dissoltes en aigua deuterada però en aquestes condicions tan sols s'observaven els senyals deguts a la N,N' -dimetilformamida lliure. Cal dir que no és possible observar els senyals del lligand coordinat ni tan sols després d'afegir-hi unes gotes de dimetilformamida deuterada. Aquests fets demostren la gran labilitat d'aquests compostos en dissolució aquosa, fet que ja es podia preveure tenint en compte el caràcter marcadament iònic dels enllaços ió-lligand que formen els ions lantànid(III). (Apartat 2.2 del Capítol I)

Per aquesta raó es van realitzar experiments de ressonància magnètica nuclear de ^{13}C en fase sòlida CP-MAS (Cross-Polarization; Magic Angle Spinning), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-RMN, a una freqüència de 75,4MHz. L'espectre del compost diamagnètic [LaCo] mostra un senyal a 169,2 ppm degut al carboni del grup HCO i dos senyals corresponents als carbonis dels grups NMe_2 a $\delta = 36,2$ i 41,9 ppm, degut a les dues disposicions possibles d'aquests grups respecte al fragment $\text{C}=\text{O}$: en les estructures resoltes es pot observar com aquests grups metil poden situar-se en posició *sin* o *anti* respecte del grup carbonil.

Aquest doble senyal dels grups NMe_2 també es pot veure en els espectres dels dinuclears [CeCo] i [SmCo] amb els desplaçaments químics següents: 30,0 i 40,1 ppm pel compost de Ce^{3+} i 36,9 i 44,3 ppm pel de Sm^{3+} . Per altra banda aquest doble senyal es converteix en un únic senyal més ample quan es tracta dels compostos [PrCo] (41,5ppm), [NdCo] (40,0ppm) i [EuCo] (39,3 ppm). El senyal del carboni del grup HCO de la dimetilformamida només es pot observar en els espectres dels compostos [CeCo], [PrCo] i [NdCo] en forma de banda ampla situada entre 190 i 130 ppm.

Per altra banda no s'observa cap senyal pels compostos dels elements lantànids pesats, és a dir pels compostos de Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} i Tm^{3+} . Tan sols en el cas del complex [YbCo] s'observen tres senyals amples a 186,0, 115,5 i 30,2ppm. Els espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-RMN pels compostos [PrCo], [YbCo] i [SmCo] es mostren a les Figures II.9., II.10 i II.11 respectivament.

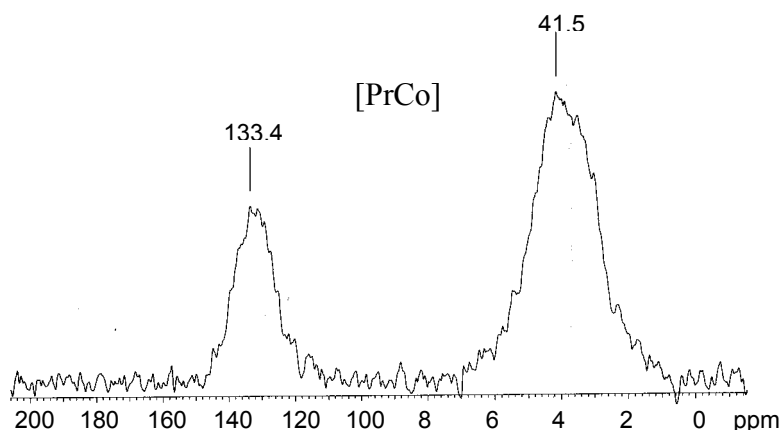


Figura II. 9. Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-RMN del compost dinuclear [PrCo].

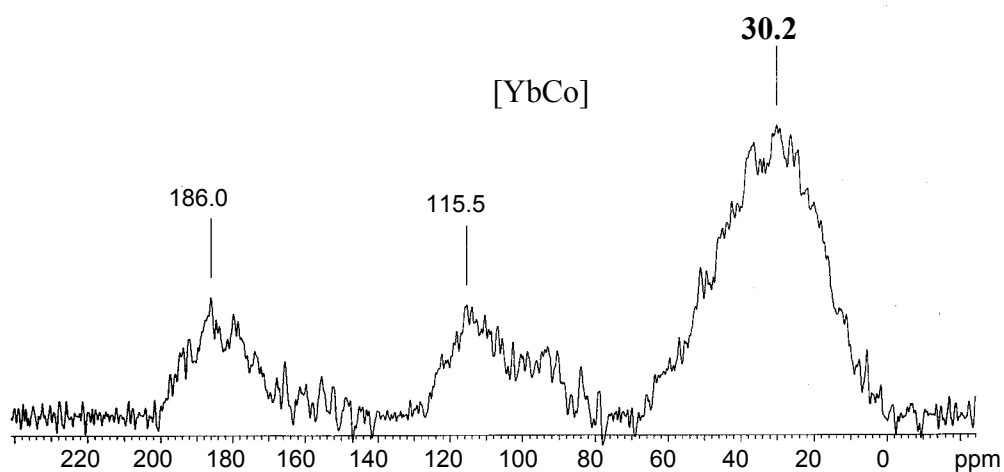


Figura II. 10. Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-RMN del compost dinuclear [YbCo].

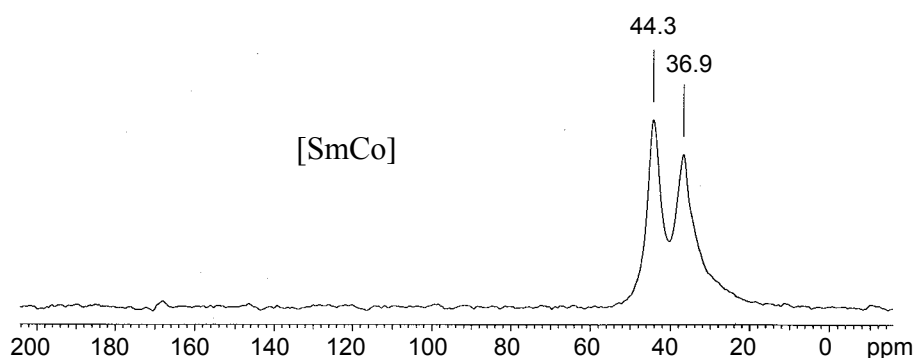


Figura II. 11. Espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-RMN del compost dinuclear [SmCo].

La família dels lantànids s'ha caracteritzat sovint per presentar dos comportaments diferents amb una divisió clara entre la primera i la segona meitat de la sèrie. Aquesta diferenciació queda perfectament palesa en els espectres de RMN. L'origen d'aquesta ruptura encara no s'ha pogut comprendre pero podria tractar-se de canvis estructurals, variacions en les constants d'acoblament hiperfí o canvis en les contribucions del desplaçament per pseudo-contacte no-axial^{19,20}.

¹⁹ Peters, J.A.; *J. Magn. Reson.*; **1986**; 68; 240.

²⁰ Bertini, I.; Luchinat, C.; *Coord. Chem. Rev.*; **1996**; 150; 1.

5. Estudi magnètic dels compostos dinuclears $[\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Fe}(\text{CN})_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Ln}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Fe}(\text{CN})_5] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($1 \leq n \leq 1,5$)

[LaFe], [CeFe], [PrFe], [NdFe], [SmFe], [EuFe], [GdFe], [TbFe], [DyFe], [HoFe], [ErFe] [TmFe] i [YbFe]

L'estudi de la interacció magnètica a través del lligand pont cianur entre els ions Ln^{3+} i Fe^{3+} dels compostos dinuclears [LnFe] s'abordarà de forma qualitativa emprant el mètode empíric descrit a l'Apartat 4 del Capítol I. La família de compostos isoestructurals [LnCo] permetrà aïllar la contribució de l'acoblament espín-òrbita i del camp lligand per a cadascun dels ions lantànid(III) de la sèrie. La desviació de l'ió Fe^{3+} respecte de la llei de Curie serà aïllada i estudiada a partir del compost dinuclear també isoestructural [LaFe]. Totes les mesures presentades a l'Apartat 5.1. han estat enregistrades a un camp magnètic de 1000 G.

5.1. Resultats obtinguts.

Es poden observar tres tipus d'acoblament magnètic diferent: negligible, antiferromagnètic i ferromagnètic.

Interacció negligible

Aquest és el cas dels compostos [LnFe] on $\text{Ln}^{3+} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Er}$ i Yb . Per al compost de [ErFe] (Figura II. 12.a) els valors calculats de $\Delta(\chi_M T)$ són completament superposables als de $\chi_M^{\text{LaFe}} T$ al llarg de tot el rang de temperatures estudiat. Aquesta superposició de corbes indica que la interacció magnètica entre els ions Er^{3+} i Fe^{3+} és negligible. Pel que fa a les magnetitzacions en funció del camp a una temperatura constant de 2 K (Figura II. 12.b) es pot veure que la suma dels valors obtinguts per als compostos [ErCo] i [LaFe] coincideix amb els valors experimentals mesurats per al

dinuclear [ErFe]; això corrobora la hipòtesi plantejada a partir de les mesures de susceptibilitat i permet afirmar que la interacció magnètica és negligible.

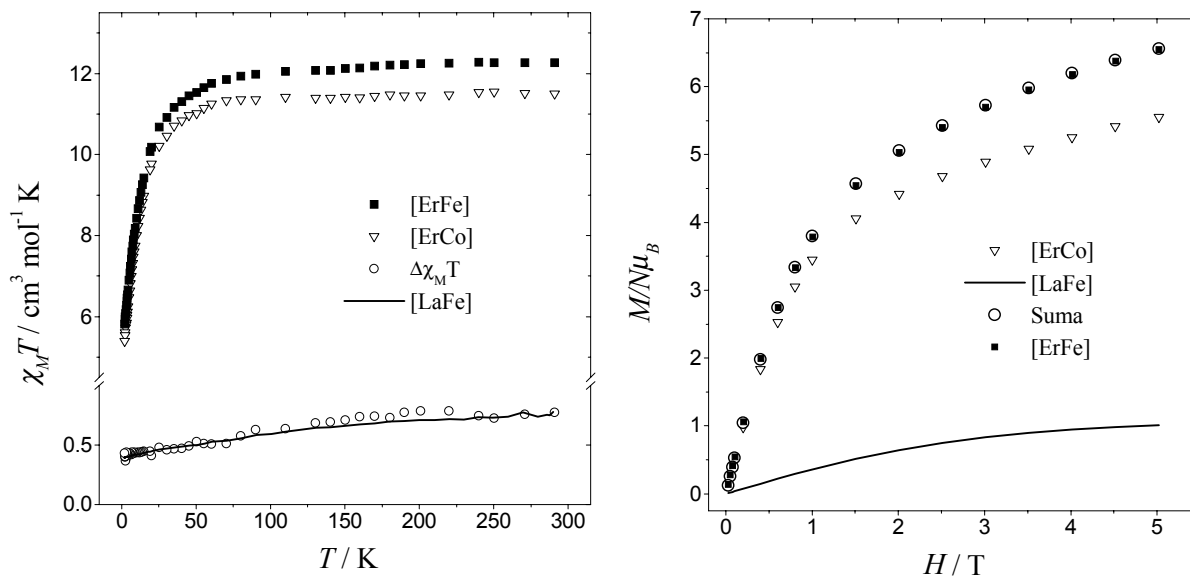


Figura II. 12. a) Valors de $\chi_M^{\text{ErFe}}T$, $\chi_M^{\text{ErCo}}T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{\text{ErFe}}T - \chi_M^{\text{ErCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LaFe}}T$ en funció de la temperatura i b) Valors de M^{ErCo} , M^{LaFe} , Suma = $M^{\text{ErCo}} + M^{\text{LaFe}}$ i M^{ErFe} en funció del camp magnètic aplicat.

El mateix succeeix per als compostos [EuFe] i [PrFe] (Figura II. 13 i Figura II.14 respectivament).

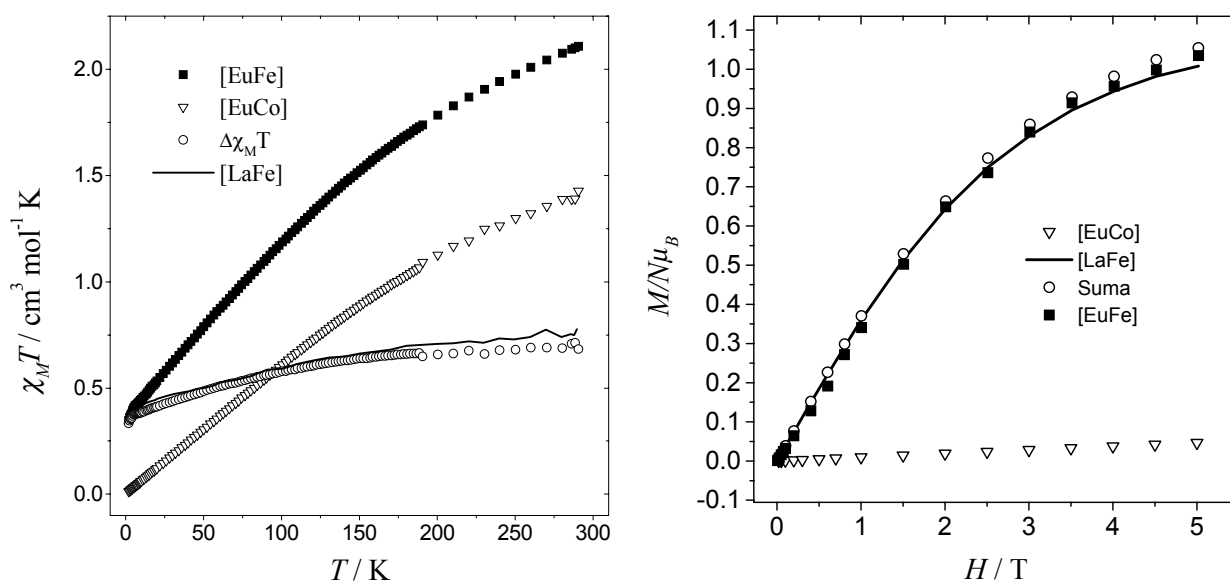


Figura II. 13. a) Valors de $\chi_M^{\text{EuFe}}T$, $\chi_M^{\text{EuCo}}T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{\text{EuFe}}T - \chi_M^{\text{EuCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LaFe}}T$ en funció de la temperatura i b) Valors de M^{EuCo} , M^{LaFe} , Suma = $M^{\text{EuCo}} + M^{\text{LaFe}}$ i M^{EuFe} en funció del camp magnètic aplicat.

Els valors de $\chi_M T = 0$ a baixa temperatura dels compostos [EuCo] i [PrCo] s'expliquen si es té present que l'ió Eu^{3+} té un nivell fonamental no-magnètic (7F_0) i que en el cas de l'ió Pr^{3+} , el seu nivell fonamental 3H_4 , amb valor del nombre quàntic J enter, dóna lloc a un sub-nivell fonamental singlet.

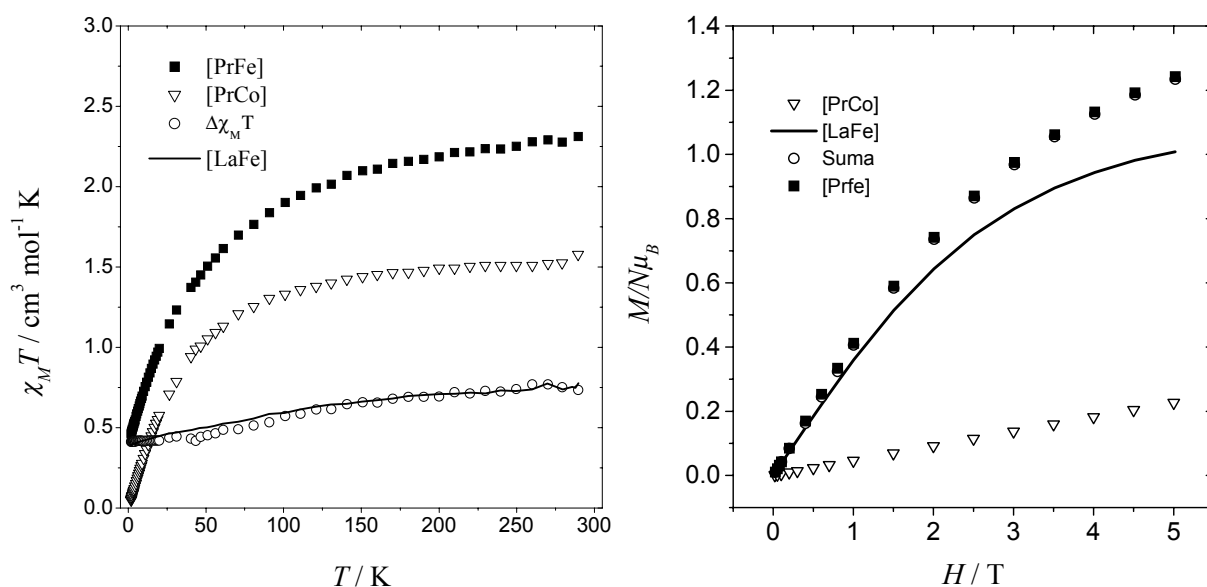


Figura II. 14. a) Valors de $\chi_M^{\text{PrFe}}T$, $\chi_M^{\text{PrCo}}T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{\text{PrFe}}T - \chi_M^{\text{PrCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LaFe}}T$ en funció de la temperatura i b) Valors de M^{PrCo} , M^{LaFe} , Suma = $M^{\text{PrCo}} + M^{\text{LaFe}}$ i M^{PrFe} en funció del camp magnètic aplicat.

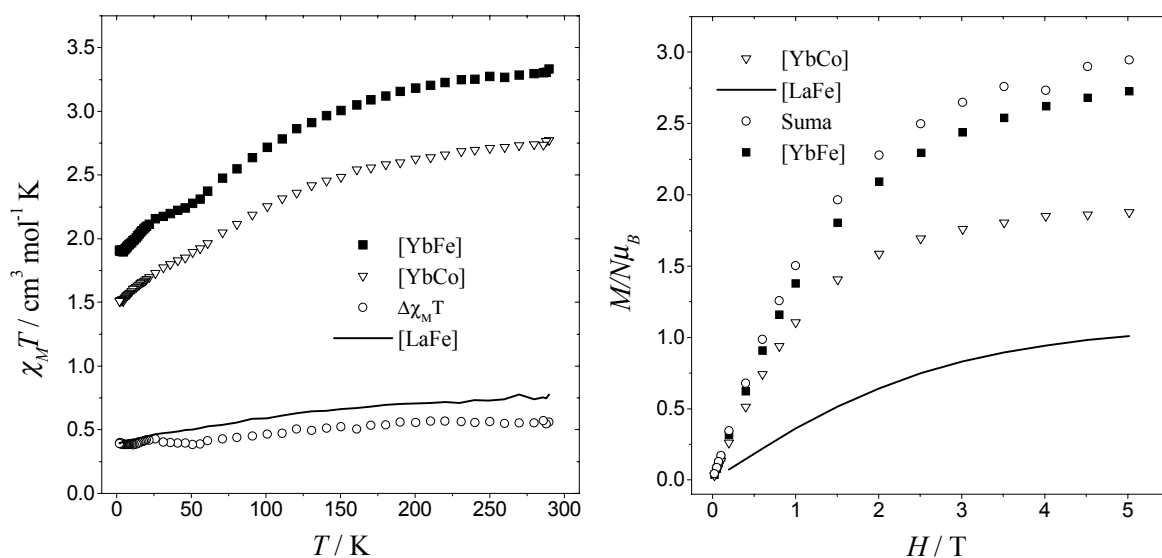


Figura II. 15. a) Valors de $\chi_M^{\text{YbFe}}T$, $\chi_M^{\text{YbCo}}T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{\text{YbFe}}T - \chi_M^{\text{YbCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LaFe}}T$ en funció de la temperatura i b) Valors de M^{YbCo} , M^{LaFe} , Suma = $M^{\text{YbCo}} + M^{\text{LaFe}}$ i M^{YbFe} en funció del camp magnètic aplicat.

Per al compost [YbFe] (Figura II. 15 a i b) la diferència entre les dues corbes $\Delta(\chi_M T)$ i $\chi_M^{LaFe} T$ es manté pràcticament constant des de temperatura ambient. Aquesta diferència està compresa dins de l'error experimental i per tant no respon a la presència d'acoblament magnètic, sobretot considerant que l'aproximació pot funcionar tan sols a nivell qualitatiu. Per tant es pot afirmar que una disposició paral·lela de les corbes també és indicativa d'una interacció negligible. En aquest cas les mesures de magnetització en funció del camp semblen indicar la presència d'una interacció de caràcter antiferromagnètic entre l'ió Yb^{3+} i el Fe^{3+} . De totes maneres la feblesa d'aquesta interacció junt amb la poca informació que faciliten les mesures de susceptibilitat en funció de la temperatura, no permeten confirmar llur presència.

El complex [SmFe] presenta una peculiaritat en relació amb els anteriors. Les corbes $\Delta(\chi_M T)$ i $\chi_M^{LaFe} T$ també són paral·leles des de temperatura ambient fins a 7 K. Per tant sembla que la interacció magnètica intramolecular continua essent negligible com en els casos anteriors (Figura II. 16.a). Tot i així, a partir de 7 K i fins a 2 K la corba $\Delta(\chi_M T)$ pateix un sobtat creixement. La baixa temperatura a que s'observa aquest creixement i la brusquedat d'aquest fan pensar que podria ser degut a interaccions de caràcter intermolecular que es propagarien a través d'una xarxa de nombrosos ponts d'hidrogen entre unitats moleculars i que farien augmentar el valor de $\chi_M T$ del compost en guanyar intensitat amb la disminució de la temperatura.

Les mesures de magnetització respecte del camp magnètic confirmen la presència d'aquesta interacció, ja que a 2 K el dinuclear [SmFe] presenta valors de magnetització superiors als de la suma dels dos sistemes paramagnètics aïllats, tendint al valor de saturació de la corba més ràpidament que el sistema d'ions no acoblats. (Figura II.16.b).

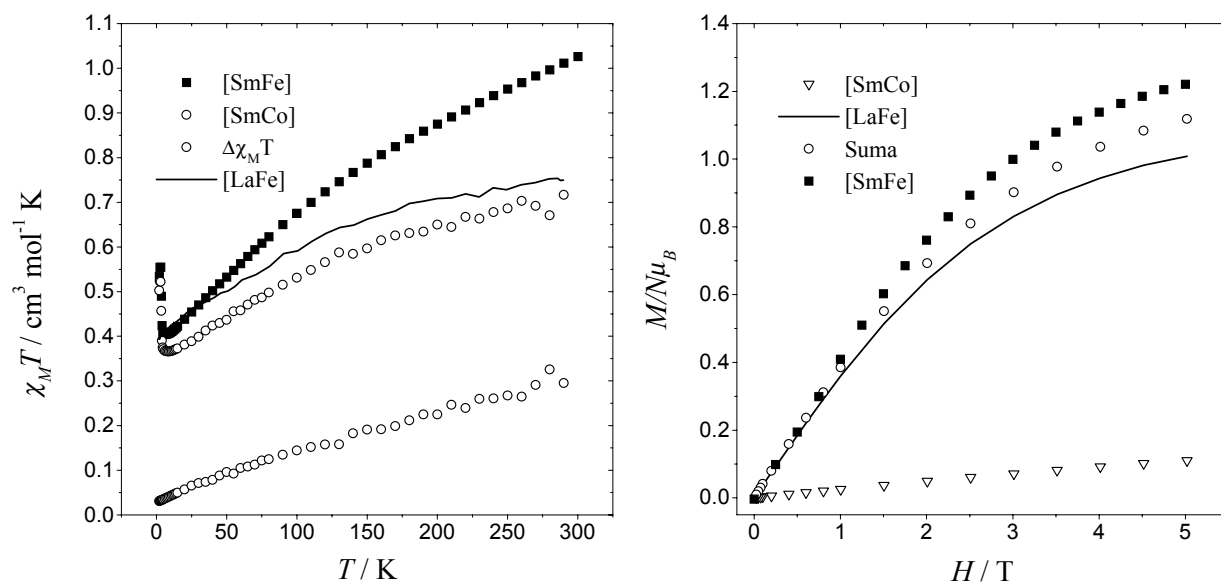


Figura II. 16. a) Valors de $\chi_M^{SmFe}T$, $\chi_M^{SmCo}T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{SmFe}T - \chi_M^{SmCo}T$ i $\chi_M^{LaFe}T$ en funció de la temperatura i b) Valors de M^{SmCo} , M^{LaFe} , $\text{Suma} = M^{SmCo} + M^{LaFe}$ i M^{SmFe} en funció del camp magnètic aplicat.

Interacció antiferromagnètica

La interacció observada és antiferromagnètica per als compostos [LnFe] on $\text{Ln}^{3+} = \text{Ce}$, Nd, Gd i Dy. La variació de $\chi_M T$ amb la temperatura per al compost [DyFe], juntament amb els valors de $\chi_M^{LaFe}T$, $\chi_M^{DyCo}T$ i $\Delta(\chi_M T)$ es mostren a la Figura II. 17.a. A la gràfica es pot observar com la corba $\Delta(\chi_M T)$ comença a desviar-se respecte del comportament del compost [LaFe] a partir de 150 K aproximadament. Aquesta desviació consisteix en un decreixement més pronunciat de la corba $\Delta(\chi_M T)$ i això permet pensar en un dèbil acoblament antiferromagnètic. El canvi de pendent en la corba $\Delta(\chi_M T)$ podria ser indicatiu de la presència d'interaccions tant de caràcter intra com intermoleculars. A més a més, les mesures de magnetització semblen indicar el mateix ja que la magnetització experimental del complex [DyFe] a 2 K és inferior a la suma dels sistemes desacoblat (Figura II. 17.b). El cas del compost dinuclear [CeFe] és anàleg a l'anterior (Figura II. 18.a i b).

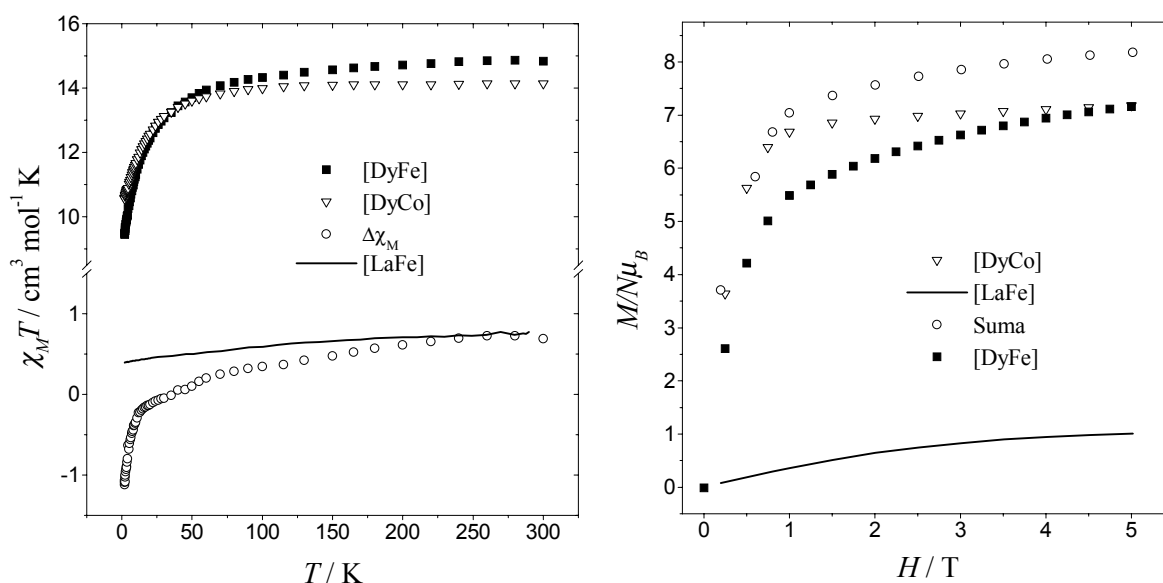


Figura II. 17. a) Valors de $\chi_M^{\text{DyFe}}T$, $\chi_M^{\text{DyCo}}T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{\text{DyFe}}T - \chi_M^{\text{DyCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LaFe}}T$ en funció de la temperatura i b) Valors de M^{DyCo} , M^{LaFe} , Suma = $M^{\text{DyCo}} + M^{\text{LaFe}}$ i M^{DyFe} en funció del camp magnètic aplicat.

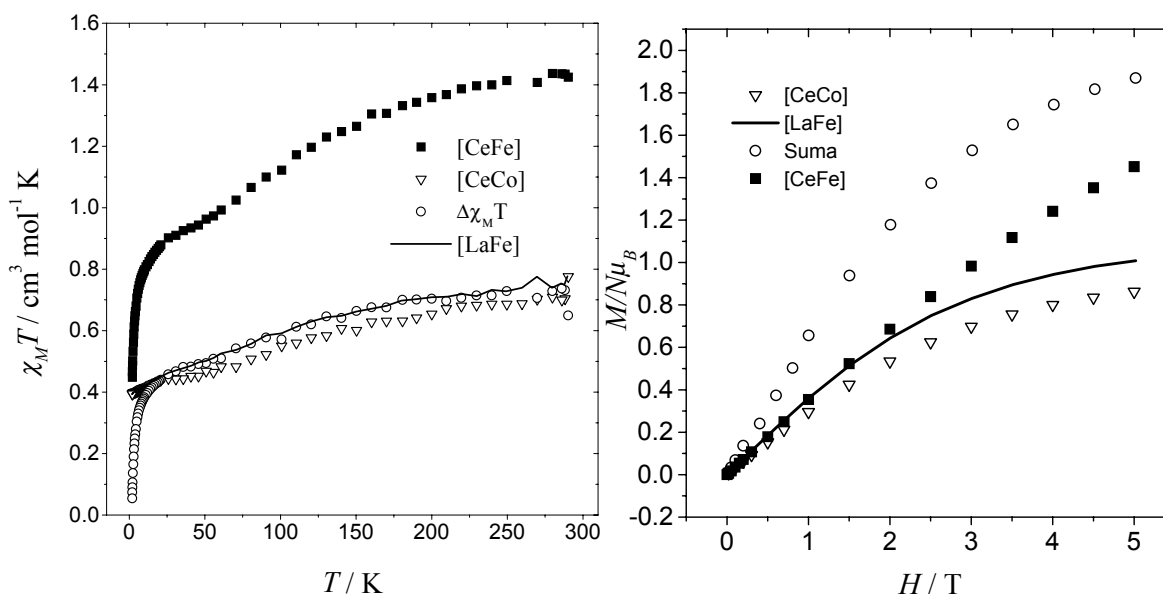


Figura II. 18. a) Valors de $\chi_M^{\text{CeFe}}T$, $\chi_M^{\text{CeCo}}T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{\text{CeFe}}T - \chi_M^{\text{CeCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LaFe}}T$ en funció de la temperatura i b) Valors de M^{CeCo} , M^{LaFe} , Suma = $M^{\text{CeCo}} + M^{\text{LaFe}}$ i M^{CeFe} en funció del camp magnètic aplicat.

El sistema [NdFe] presenta un perfil magnètic molt similar als dos exemples previs (Figura II. 19.a i b): la corba $\Delta(\chi_M T)$ pren valors lleugerament inferiors als de $\chi_M^{\text{LaFe}}T$ a partir de 50 K aproximadament. La diferència entre les dues corbes és molt petita i no permet assegurar que l'acoblament entre els dos ions sigui antiferromagnètic. Per això

és necessari recórrer a les mesures de magnetització on s'observa que experimentalment el compost dinuclear [NdFe] presenta valors inferiors als esperats a partir de la suma de les contribucions dels dos centres paramagnètics aïllats i independents. Sembla doncs que les conclusions extretes de les mesures de susceptibilitat són correctes i per tant aquest compost presenta un acoblament dèbilment antiferromagnètic.

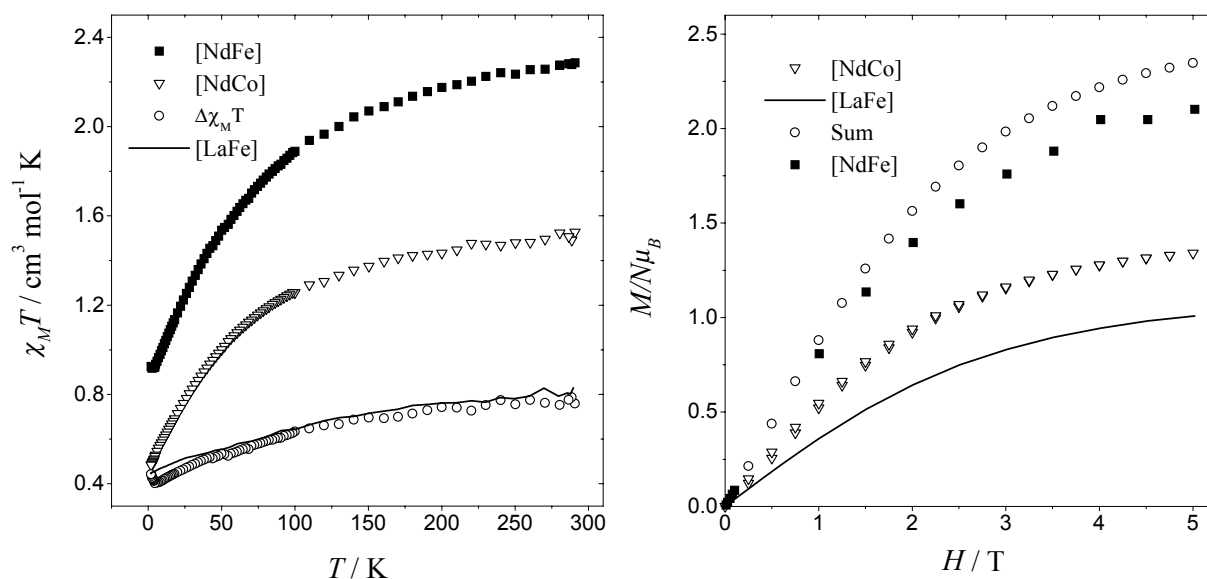


Figura II. 19. a) Valors de $\chi_M^{\text{NdFe}}T$, $\chi_M^{\text{NdCo}}T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{\text{NdFe}}T - \chi_M^{\text{NdCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LaFe}}T$ en funció de la temperatura i b) Valors de M^{NdCo} , M^{LaFe} , Suma = $M^{\text{NdCo}} + M^{\text{LaFe}}$ i M^{NdFe} en funció del camp magnètic aplicat.

La corba de $\chi_M T$ vs. T per al compost dinuclear [GdFe] es mostra a la Figura II. 20. El valor de $\chi_M T$ a temperatura ambient és de $8,5 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$. Aquest valor es manté aproximadament constant fins a 60 K, temperatura a partir de la qual la corba comença a decreixer fins a un valor de $8,0 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 4 K. A temperatures més baixes la corba de $\chi_M T$ vs. T creix dràsticament fins a mostrar un valor de $8,8 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$ a 2 K. Aquest comportament indica clarament que la interacció $\text{Gd}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ és antiferromagnètica tot i que per sota de 4 K les interaccions intermoleculares augmenten de nou el valor de $\chi_M T$. La naturalesa isòtropa de l'ió Gd^{3+} ha permès estudiar la corba de $\chi_M T$ vs. T del compost

[GdFe] des de 300 fins a 4,5 K (per tal d'evitar les interaccions intermoleculares) mitjançant el seu ajust²¹ a partir del hamiltonià d'espín següent:

$$\hat{H} = JS_1S_2 + \sum_{i=1-2} H\beta g_i S_i$$

Els valors del paràmetre g per a l'ió Fe^{3+} s'han pres com a constants i s'han obtingut de l'espectre de ressonància paramagnètica electrònica en banda X d'una mostra en pols del compost [LaFe] a 4 K i són $g_x = 2,04$; $g_y = 0,72$; $g_z = 2,47$ (Figura II. 35 de l'Apartat 6.1.1). El resultat de l'ajust es mostra a la Figura II. 20 junt amb la corba experimental. El valor del paràmetre g isòtrop de l'ió Gd^{3+} és de 2,03, mentre que la constant d'interacció magnètica entre l'ió Gd^{3+} i l'ió Fe^{3+} segons aquest ajust és de $0,46 \text{ cm}^{-1}$, demostrant així l'existència d'interacció antiferromagnètica entre ions.

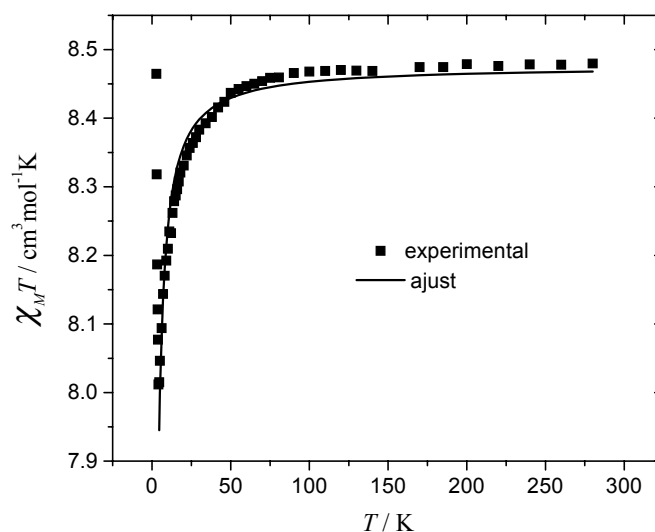


Figura II. 20. Dependència tèrmica a 0,1 T de $\chi_M T$ per al compost [GdFe] i ajust de la corba.

La corba de la magnetització a 2 K per al compost [GdFe] presenta valors inferiors als calculats a partir de les contribucions dels dos ions aïllats (Suma). Aquest fet confirma

²¹ Programa Fortran dissenyat a partir de tècniques de diagonalització *brute force* pòveit pel Dr. Vassilis Tangoulis (Department of Materials Sciences; University of Patras).

que a aquesta temperatura la interacció dominant és encara la intramolecular de caràcter antiferromagnètic. (Figura II. 21)

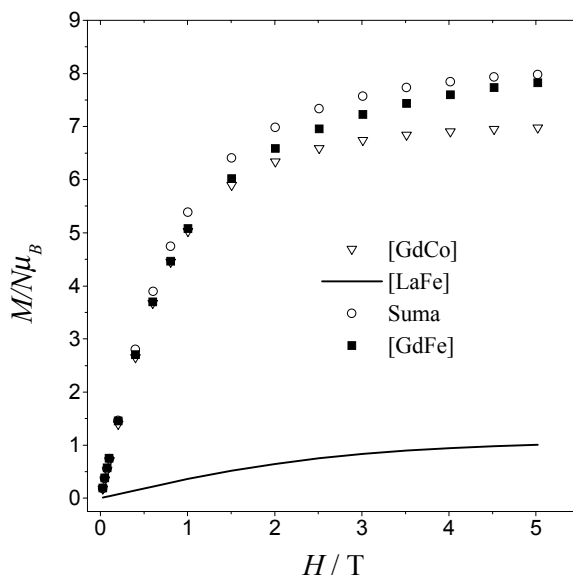


Figura II. 21. Valors de M^{GdCo} , M^{LaFe} , $\text{Suma} = M^{GdCo} + M^{LaFe}$ i M^{GdFe} en funció del camp magnètic aplicat.

Interacció ferromagnètica

Aquest estudi sembla indicar que la interacció és ferromagnètica per als compostos [LnFe] on $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}, \text{Ho}$ i Tm . S'estudiarà en primer lloc el cas del [TbFe] (Figura II. 22.a i b). La corba de $\Delta(\chi_M T)$ vs. T és pràcticament superposable als valors de $\chi_M^{LaFe} T$ des de temperatura ambient fins a 55 K aproximadament. A baixa temperatura la corba comença a augmentar des d'un valor de $0,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 55 K fins a $1,26 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 3 K. Una interacció ferromagnètica entre l'ió Tb^{3+} i el Fe^{3+} podria ser la causa d'aquesta resposta magnètica i també ens permetria interpretar els resultats obtinguts a partir de les mesures de magnetització de la mostra en funció del camp magnètic a una temperatura constant de 2 K: la magnetització del compost dinuclear [TbFe] s'aproxima al valor de saturació de magnetització més ràpidament que el suposat sistema dinuclear amb els dos ions metàl·lics magnèticament aïllats.

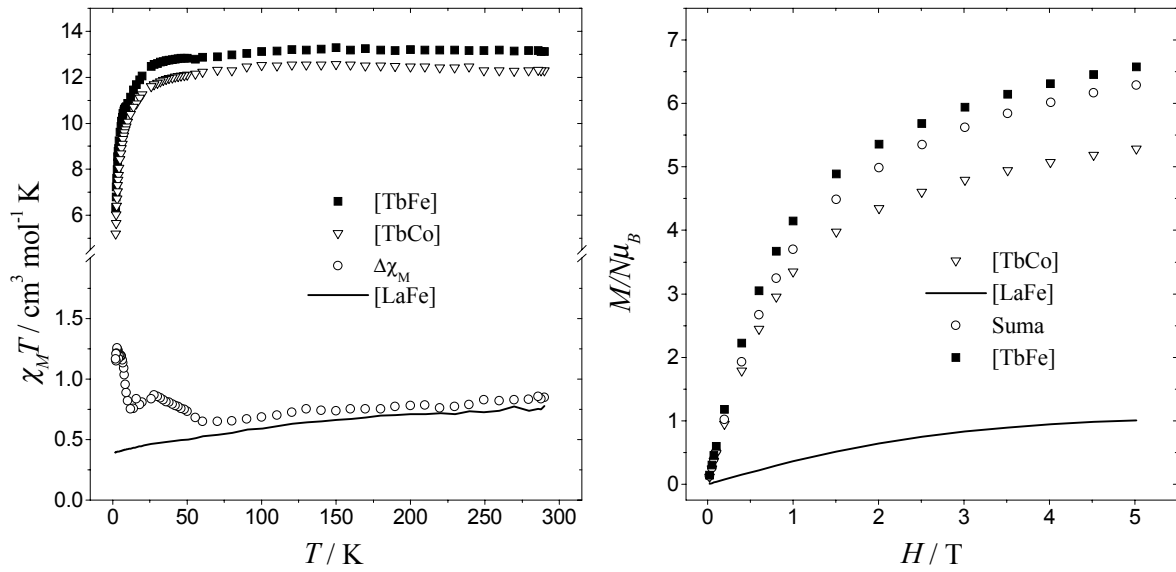


Figura II. 22. a) Valors de $\chi_M^{TbFe}T$, $\chi_M^{TbCo}T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{TbFe}T - \chi_M^{TbCo}T$ i $\chi_M^{LaFe}T$ en funció de la temperatura i
b) Valors de M^{TbCo} , M^{LaFe} , Suma = $M^{TbCo} + M^{LaFe}$ i M^{TbFe} en funció del camp magnètic aplicat.

El comportament magnètic del compost dinuclear [TmFe] es pot explicar a partir dels mateixos raonaments que el compost anterior (Figura II. 23).

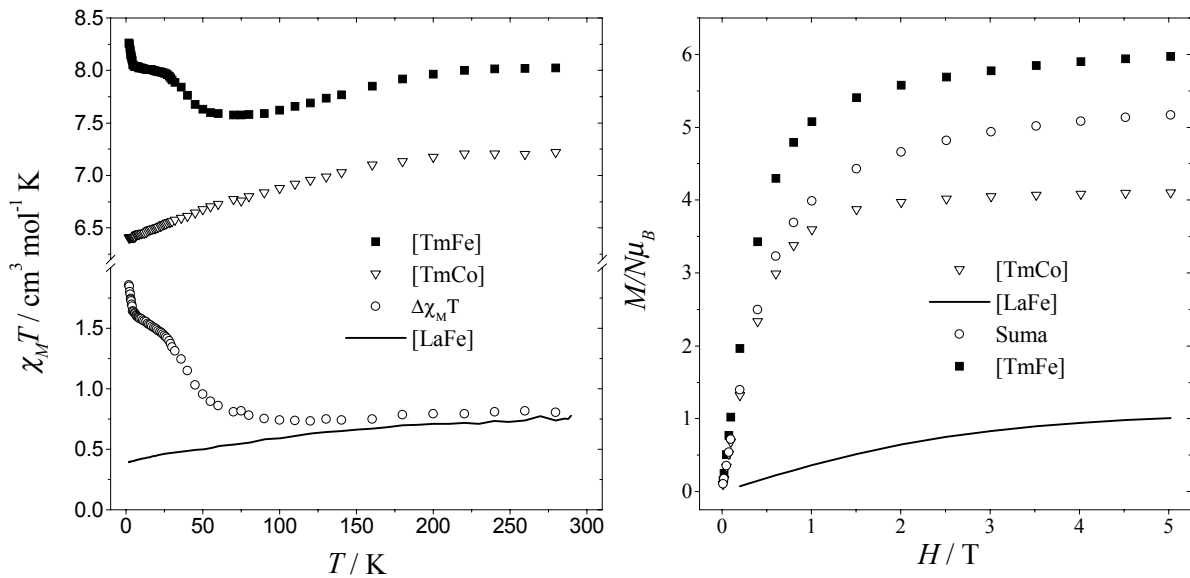


Figura II. 23. a) Valors de $\chi_M^{TmFe}T$, $\chi_M^{TmCo}T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{TmFe}T - \chi_M^{TmCo}T$ i $\chi_M^{LaFe}T$ en funció de la temperatura i
b) Valors de M^{TmCo} , M^{LaFe} , Suma = $M^{TmCo} + M^{LaFe}$ i M^{TmFe} en funció del camp magnètic aplicat.

En últim lloc tenim el cas del compost amb l'ió Ho^{3+} (Figura II. 24). El perfil de la corba $\Delta(\chi_M T)$ vs. T des de temperatura ambient fins a 25 K sembla indicar novament la presència d'un acoblament ferromagnètic entre ambdós ions metàl·lics ja que aquesta augmenta inversament amb la temperatura al llarg d'aquest interval. Per sota de 25 K la corba decreix sobtadament fins a un valor pràcticament nul a 2 K. Aquest canvi podria reflectir l'efecte de les interaccions intermoleculares de caràcter antiferromagnètic que també explicarien les mesures de magnetització on, a 2 K, la corba experimental del compost dinuclear $[\text{HoFe}]$ és inferior a l'obtinguda a partir dels sistemes desacoblat.

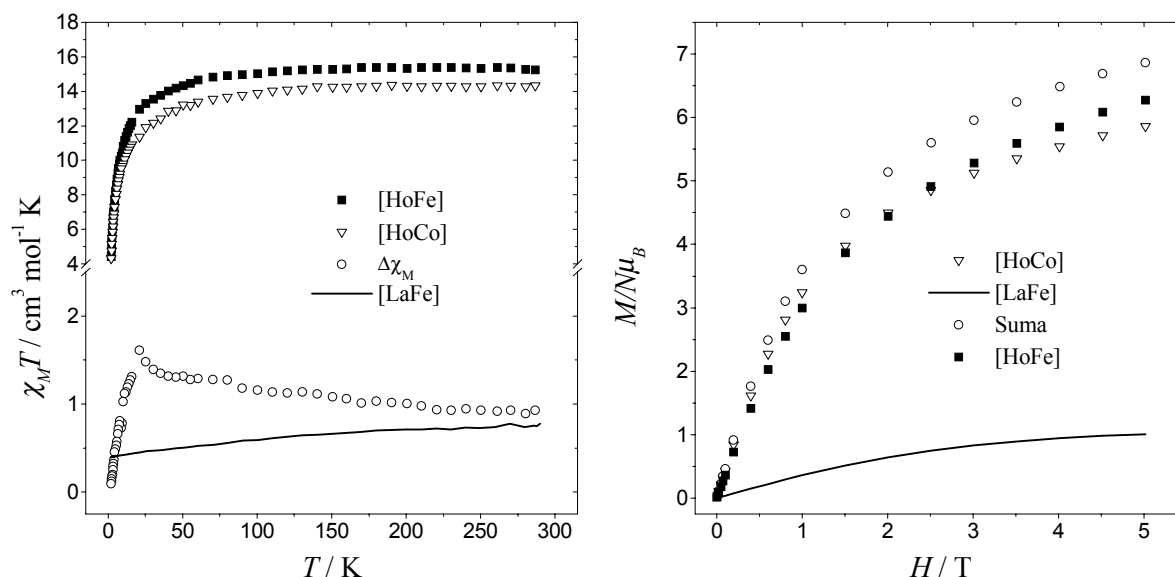


Figura II. 24. a) Valors de $\chi_M^{\text{HoFe}}T$, $\chi_M^{\text{HoCo}}T$, $\Delta\chi_M T = \chi_M^{\text{HoFe}}T - \chi_M^{\text{HoCo}}T$ i $\chi_M^{\text{LaFe}}T$ en funció de la temperatura i b) Valors de M^{HoCo} , M^{LaFe} , Suma = $M^{\text{HoCo}} + M^{\text{LaFe}}$ i M^{HoFe} en funció del camp magnètic aplicat.

5.2. Discussió dels resultats

Amb l'aplicació d'aquest mètode i d'acord amb els resultats descrits a l'Apartat anterior, la interacció magnètica $\text{Ln}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ és antiferromagnètica per als casos en què l'ió lantànid(III) és el Ce, Nd, Gd i Dy, mentre que és ferromagnètica quan es tracta de Tb, Ho i Tm. Per a la resta d'ions Ln^{3+} no s'ha observat cap interacció magnètica apreciable entre ions metàl·lics. L'escassetat de famílies de compostos de base molecular 3d - 4f ha impossibilitat durant molt de temps l'estudi de l'evolució de la

interacció magnètica entre aquests ions al llarg de la sèrie d'ions lantànid(III) emprant aquest mateix mètode qualitatiu. Alguns dels compostos d'aquest tipus preparats amb diversos ions Ln^{3+} pels que s'ha realitzat aquesta anàlisi són les famílies de compostos descrits a l'Apartat 4.2 del Capítol I. A continuació es mostren a la Taula II. 7 els resultats obtinguts en cadascun d'aquests casos junt amb els obtinguts per als compostos dinuclears $[\text{LnFe}]$ comentats en aquesta Memòria.

Taula II. 7. Naturalesa de l'acoblament magnètic Ln^{3+} - X en diferents famílies de compostos.

PAF = interacció antiferromagnètica proposada; AF = interacció antiferromagnètica;

F = interacció ferromagnètica; NI = interacció negligible; ? = interacció no resolta.

LnX	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
$[\text{LnCu}]^{22}$	AF	NI	AF	AF	NI	F	F	F	F	F	AF	AF
$[\text{Ln}_2\text{Cu}_3]^{23}$	PAF	PAF	PAF	PAF	PAF	F	F	F	?	?	F	?
$[\text{Ln}_2\text{Ni}_3]^{24}$	PAF	PAF	PAF	PAF	PAF	F	F	F	F	?	?	?
$[\text{LnRad}]^{25}$	AF	AF	AF	AF	NI	F	F	F	F	?	?	?
$[\text{LnSQ}]^{26}$?	?	?	NI	NI	AF	AF	AF	PAF	AF	?	AF
$[\text{LnFe}]^*$	AF	NI	AF	NI	NI	AF	F	AF	F	NI	F	NI

* Resultats obtinguts per als compostos dinuclears $[\text{LnFe}]$ d'aquesta Memòria.

El conjunt de resultats corresponents a les quatre primeres famílies de compostos presentades a la taula anterior semblen seguir una mateixa tendència tenint en compte que per a tots els lantànids de la primera meitat de la sèrie la interacció amb l'altra espècie paramagnètica sembla ser antiferromagnètica (en els casos en què ha estat possible desxifrar-ne la naturalesa) independentment de la naturalesa de la segona

²² Costes, J.P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; and Laurent, J.P., *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, No.9, 1616.

²³ Kahn, M.L.; Mathonière, C.; and Kahn, O., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3692.

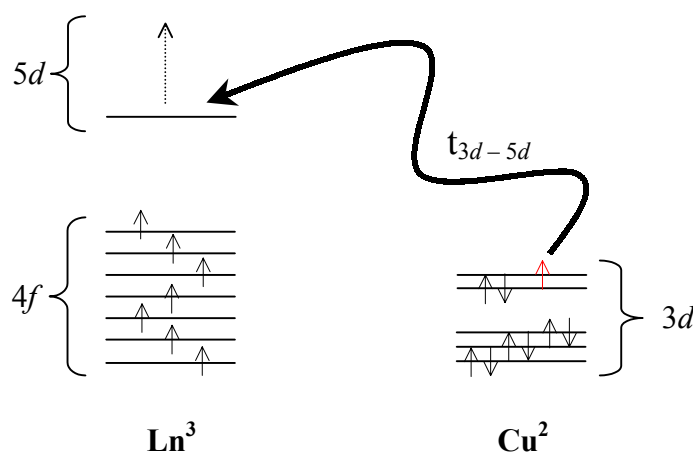
²⁴ M. L. Kahn, P. Lecante, M. Verelst, C. Mathoniere, O. Kahn, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3073.

²⁵ Kahn, M.L.; Sutter, J.P.; Golhen, S.; Guionneau, P.; Ouahab, L.; Kahn, O.; Chasseau, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3413.

²⁶ Caneschi, A.; Dei, A.; Gatteschi, D.; Poussereau, S.; Sorace, L.; *Dalton Trans.*; **2004**; 7; 1048-1055.

espècie paramagnètica. En canvi, la majoria de compostos amb Gd^{3+} o lantànids de la segona meitat de la sèrie presenten interacció de caràcter ferromagnètic, amb les dues úniques excepcions de Tm i Yb de la família de compostos [LnCu]. Els resultats obtinguts a partir d'aquestes famílies de compostos, junt amb alguns altres exemples aïllats de compostos $3d - 4f$ publicats a la literatura,²⁷ semblen estar d'acord amb la teoria plantejada per Olivier Kahn et al.²⁸ a partir d'una antiga proposta de mecanismes d'intercanvi magnètic de Goodenough²⁹ i basada en la **interacció de configuracions** electròniques degut a una transferència electrònica d'un metall a un altre.

Segons la proposta d'O. Kahn, per a un compost dinuclear $Gd^{3+} - Cu^{2+}$ l'estat fonamental amb configuració $4f^7 - 3d^9$ interaccionaria amb un estat excitat amb configuració $(4f^7 5d^1) - 3d^8$ degut a una transferència electrònica des d'un orbital $3d$ ocupat amb un sol electró de l'ió Cu^{2+} cap a un orbital $5d$ buit de l'ió Gd^{3+} tal i com indica l'Esquema II. 1.



Esquema II. 1. Representació esquemàtica del mecanisme de transferència electrònica entre l'ió Cu^{2+} i el Ln^{3+} .

²⁷ Bencini, A.; Benelli, C.; Caneschi, A.; Dei, A.; Gatteschi, D.; *Inorg. Chem.*; **1986**; 25; 572-575. / Benelli, C.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Guillou, O.; Pardi, L.; *Inorg. Chem.*; **1990**; 29; 1750-1755. / Sutter, J.-P.; Kahn, M.L.; Kahn, O.; *Adv. Mater.*; **1999**; 11; 863. / Sutter, J.-P.; Kahn, M.L.; Mörtl, K.P.; Ballou, R.; Porcher, P.; *Polyhedron*; **2001**; 20; 1593-1597.

²⁸ Andruh, M.; Ramade, I.; Codjovi, E.; Guillou, O.; Kahn, O.; Trombe, J.C.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1993**; 115; 1822-1829.

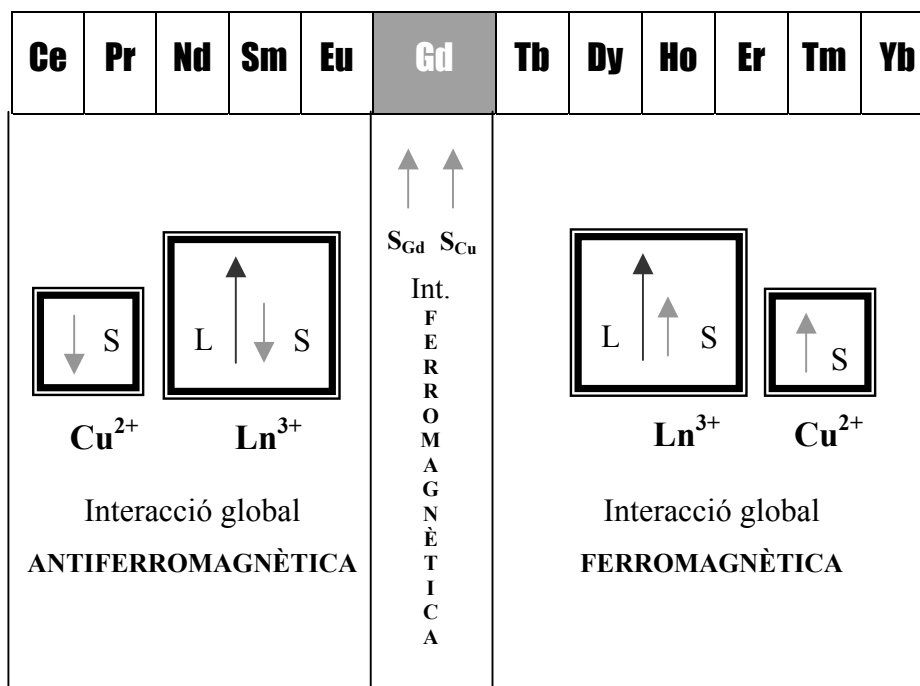
²⁹ Goodenough, J.B.; *Magnetism and Chemical Bond*; Interscience, New York, **1963**; p.165.

El caràcter més extern i difós dels orbitals $5d$ del Gd^{3+} en comparació amb els orbitals $4f$ més interns i contrets fan que mentre la integral de transferència electrònica $3d \rightarrow 4f$ és pràcticament nul·la, la integral de transferència $3d \rightarrow 5d$ sigui molt superior i per tant molt més favorable. Aquesta última transferència electrònica donaria lloc a dos nous estats amb $S = 3$ i $S = 4$ dels quals, segons la regla de Hund, el d'espín més alt serà el més estable. Per tant segons aquest mecanisme la interacció entre l'ió Gd^{3+} i el Cu^{2+} afavorirà en tots els casos un alineament paral·lel dels seus espins independentment del camp cristal·lí de l'ió lantànid(III).

A partir d'aquests resultats Kahn preveu també, en aquest mateix article, la interacció magnètica de la resta d'ions lantànid(III), que presenten una component orbital (L) diferent de 0, amb l'ió Cu^{2+} . La suposició de que el mateix mecanisme es manté per a tots els altres Ln^{3+} indicaria que l'alineament entre els moments d'espín de tots dos ions seria sempre paral·lel, de manera que la interacció global vindria determinada per la interacció entre el moment angular d'espín i l'orbital del propi ió Ln^{3+} ; dit amb d'altres paraules, aquesta interacció $Ln^{3+}-Cu^{2+}$ dependria única i exclusivament de les propietats intrínseques de l'ió lantànid(III) i no del seu entorn cristal·lí ni de les característiques del centre de Cu^{2+} . Aquesta proposta ve descrita a l'Esquema II. 2.

Anterior a aquesta hipòtesi ja existia una altra proposta de Gatteschi et al. per la qual s'explicava la interacció sempre ferromagnètica entre els ions Gd^{3+} i Cu^{2+} .³⁰ Es tracta del mecanisme de **polarització d'espín** que té lloc quan l'orbital magnètic $3d$ de l'ió Cu^{2+} se solapa amb l'orbital $6s$ buit de l'ió Gd^{3+} . La fracció de l'electró desaparellat de l'àtom de coure que és polaritzat per l'àtom de gadolini se situarà, seguint la regla de Hund, paral·lel a la resta d'electrons f de l'ió Gd^{3+} i per tant donarà lloc a un acoblament ferromagnètic entre els dos ions metàl·lics.

³⁰ Benelli, C.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Guillou, O.; Pardi, L.; *Inorg. Chem.*; 1990; 29; 1750-1755.



Esquema II. 2. Predicció de la naturalesa de la interacció magnètica entre ions Ln³⁺ i l'ió Cu²⁺ proposada per O. Kahn.

Tornant però a la Taula II. 7, destaquen els resultats obtinguts per als compostos de terres rares amb radical orgànic, [LnSQ]²⁶: mentre que per a la primera meitat de la sèrie d'ions lantànid(III), la interacció d'aquests amb el radical orgànic sembla ser negligible o bé no ha pogut ser resolta, els ions de la segona meitat de la sèrie mostren resultats que entren en contradicció amb els observats en les famílies de compostos anteriors, en ser antiferromagnètica la interacció per a quasi tots els ions Ln³⁺ (Gd, Tb, Dy, Er i Yb) amb el radical orgànic. Curiosament, dels compostos dinuclears [LnFe] presentats en aquesta Memòria també en destaquen dos degut a la desviació que presenten respecte de les propostes de Kahn i Gatteschi (suposant *a priori* que el mecanisme d'interacció fos vàlid també per a l'ió Fe³⁺): són els dinuclears de Gd³⁺ i Dy³⁺ que s'acoblen antiferromagnèticament amb l'ió Fe³⁺ enlloc de la interacció ferromagnètica que caldria esperar. Tot i així no són aquests els únics exemples a la literatura en què els resultats experimentals mostren certes desavinences amb la teoria plantejada per O. Kahn. Al 1999 es va publicar un compost mononuclear de Gd³⁺ amb un radical derivat de

nitròxids que presentava una interacció antiferromagnètica.³¹ També pel que fa a la interacció entre el Gd^{3+} i un radical orgànic, un any més tard Gatteschi et al. publicaren un altre compost mononuclear on les dues espècies paramagnètiques presentaven de nou una interacció antiferromagnètica.³² El mateix any Costes et al. publicaren dos compostos dinuclears de Gd^{3+} - Cu^{2+} amb intercanvi magnètic de naturalesa oposada entre ells: ferro i antiferromagnètica, demostrant així que la interacció no depèn d'una qualitat intrínseca a l'ió Ln^{3+} .³³ I la substitució del metall de transició Cu^{2+} per l'ió Fe^{3+} també ha donat lloc a certs desacords amb les teories proposades. És el cas del compost bidimensional de Nd^{3+} i hexacianoferrat(III) publicat al 2001 per Gao et al. que presenta un intercanvi ferromagnètic entre ambdues espècies paramagnètiques.³⁴ Aquest compost no presenta acoblament antiferromagnètic com potser s'hagués pogut preveure, així com sí que ho fa el compost dinuclear $[NdFe]$ presentat en aquesta Memòria.

La varietat de resultats obtinguts, fins i tot en el cas de compostos amb Cu^{2+} , fa pensar que la teoria de Kahn no contempla tots els paràmetres que caldria. Per tal de donar una explicació a totes les "excepcions" anomenades anteriorment Rudra et al. van publicar al 2002 un nou estudi teòric de la interacció magnètica en complexos dinuclears de terres rares i ions Cu^{2+} .³⁵ En aquest estudi es comenta la necessitat d'avaluar les repulsions electròniques de qualsevol naturalesa existents en el compost així com l'efecte del camp cristal·lí del lantànid per tal d'interpretar correctament la interacció magnètica. Aquests dos factors no havien estat presos en consideració en la proposta d'O. Kahn. Així doncs, per tal d'estudiar la naturalesa de l'estat fonamental d'aquest tipus de compostos han utilitzat un hamiltonià format per diferents termes on es contemplen els següents factors:

³¹ Lescop, C.; Luneau, D.; Belorizky, E.; Fries P.; Guillot, M.; Rey, P.; *Inorg. Chem.*; **1999**; 38; 5472-5473.

³² Caneschi, A.; Dei, A.; Gatteschi, D.; Sorace, L.; Vostrikova, K.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2000**; 39; N°1; 246-248.

³³ Costes, J.-P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; Laurent, J.-P.; *Inorg. Chem.*; **2000**; 39; 169-173.

³⁴ Ma, B.-Q.; Gao, S.; Su, G.; Xu, G.-X.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2001**; 40; N°2; 434-437.

³⁵ Rudra, I.; Raghu, C.; Ramasesha, S.; *Physical Review B*; **2002**; 65; 224411.

- a. la *configuració electrònica* de l'ió lantànid(III): n_f .
- b. l'*efecte del camp cristal·lí*: la desdegeneració uniforme dels orbitals $4f$ degut a la presència d'un camp cristal·lí no simètric que dona lloc a diferents nivells amb un espaiat energètic constant Δ_f . Es contempla també un orbital $5d$ del lantànid i un $3d$ del Cu^{2+} que estan situats a energies Δ_{5d} i Δ_{3d} respectivament.
- c. l'*acoblament espín-òrbita* de l'ió lantànid(III): λ .
- d. terme de *transferència electrònica* entre els orbitals $3d$ del Cu i $4f$ del lantànid (t_{3d-4f}) i entre els $3d$ i el $5d$ del propi lantànid (t_{3d-5d}).
- e. termes de *repulsió electrònica intraorbital* pels orbitals $4f$ (U_f) i $5d$ (U_{5d}) del lantànid i $3d$ (U_{3d}) del Cu.
- f. termes de *repulsió electrònica interorbital* entre orbitals pertanyents al lantànid (U_{ff} i U_{fd}) i entre orbitals del lantànid i del Cu^{2+} (V_{3d-4f} i V_{3d-5d}).
- g. repulsions derivades de l'*itercanvi entre orbitals del lantànid* (J_{ff} i J_{fd}).

Després d'aplicar el hamiltonià corresponent per a diferents configuracions electròniques n_f amb diferents valors dins de l'espai tridimensional format pels paràmetres esmentats Δ_f , λ i U_{ff} , les conclusions han estat les següents:

- I) per a una configuració electrònica n_f determinada, les repulsions interorbitals entre orbitals f (U_{ff}) i el paràmetre d'energia del camp cristal·lí de l'ió lantànid (Δ_f) són els dos paràmetres clau involucrats en el control de la naturalesa de la interacció magnètica entre els ions Ln^{3+} i el Cu^{2+}
- II) la variació del paràmetre d'acoblament espín-òrbita λ no altera significativament les condicions descrites pels paràmetres n_f , U_{ff} i Δ_f .

Els resultats obtinguts a partir d'aquests càlculs indiquen que en el cas dels complexos de Gd^{3+} ($n_f = 7$) amb Cu^{2+} la transferència electrònica $3d-5d$ és la predominant i l'estat fonamental d'espín alt (interacció ferromagnètica) és el més afavorit per a repulsions electròniques interorbitals (U_{ff}) d'entre 1,5 i 4,5eV aprox. i per a valors baixos del camp cristal·lí (Δ_f). Per sobre d'un valor crític de Δ_f l'estat fonamental d'un compost dinuclear $\text{Gd}^{3+}-\text{Cu}^{2+}$ només pot ser d'espín baix tal i com es mostra a la Figura II. 25.

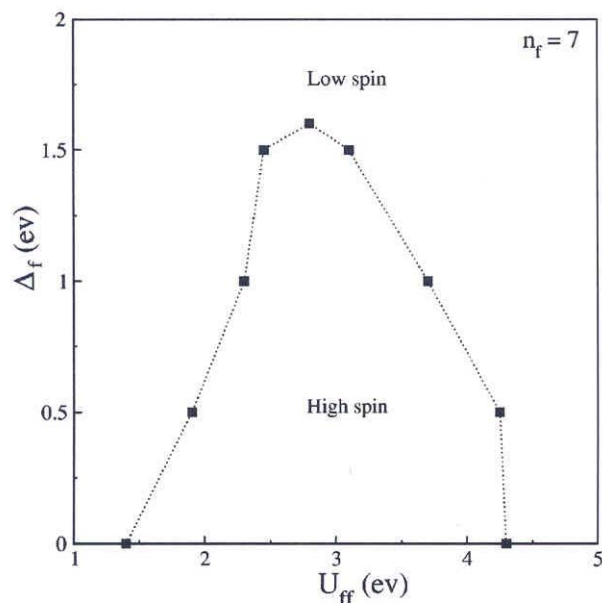


Figura II. 25. Diagrama de fases per a l'ió Gd^{3+} dins de l'espai format pels paràmetres de repulsió electrònica interorbital (U_{ff}) i l'energia del camp cristal·lí (Δ_f).

A diferència dels compostos de Gd^{3+} , en els complexos amb un ió lantànid(III) amb moment angular orbital (L) diferent de 0, el terme de la transferència electrònica entre l'orbital $3d$ del Cu i els $4f$ del lantànid (t_{3d-4f}) pren molta més importància que l'anterior t_{3d-5d} , quan el valor de les repulsions electròniques interorbitals és suficientment baix. La tendència de la interacció magnètica entre ambdós ions al llarg de la sèrie d'ions lantànid(III) en funció del valor de les repulsions U_{ff} , vàlida per a un interval de valors del camp cristal·lí $0 \leq \Delta_f \leq 1$ eV, es mostra a la Figura II. 26. Per a valors baixos de U_{ff} , l'estat fonamental serà d'espín alt per a lantànids amb $n_f < 7$ i d'espín baix si la configuració del lantànid és $n_f > 7$, mentre que per a valors elevats de U_{ff} la situació és justament la inversa i la interacció serà antiferromagnètica (espín baix) per a lantànids amb $n_f < 7$ i ferromagnètica (espín alt) per a aquells amb $n_f > 7$. En la regió del límit superior del paràmetre U_{ff} , on les repulsions electròniques interorbitals són majors, la transferència t_{3d-5d} torna a prendre el protagonisme.

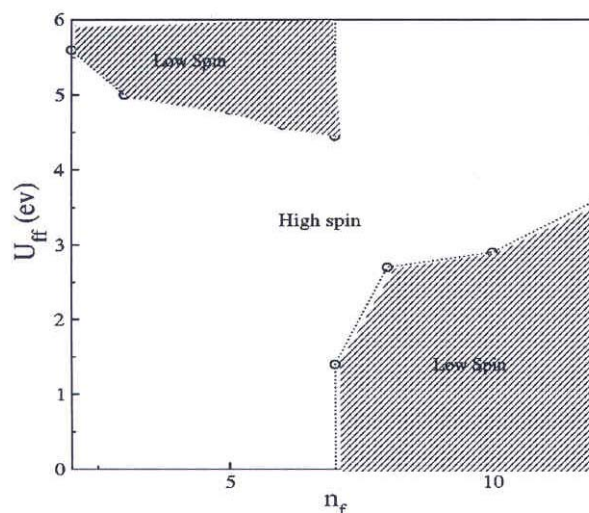


Figura II. 26. Diagrama de fases per a sistemes $\text{Ln}^{3+} - \text{Cu}^{2+}$ dins de l'espai format pels paràmetres de repulsió electrònica interorbital (U_{ff}) i de configuració electrònica de l'ió (n_f). L'energia del camp cristal·lí (Δ_f) es considera constant i igual a 0,1eV.

A la Figura II. 26 també es pot observar com el valor crític de U_{ff} que permet fer la transició de l'estat d'alt al de baix espín per $n_f < 7$ disminueix en augmentar l'ocupació dels orbitals $4f$ del lantànid (n_f), mentre que per a la transició de l'estat de baix al dalt espín per a $n_f > 7$ el valor crític de U_{ff} augmenta en augmentar n_f . Això concorda amb la tendència observada en la família de compostos dinuclears $[\text{LnCu}]$ preparada per Costes et al.²² i comentada a la Taula II. 7, on només els dos últims compostos de la sèrie (amb Tm i Yb) encara presenten un acoblament antiferromagnètic a diferència de la resta de compostos amb $n_f > 7$ on ja s'ha produït la transició cap a un estat d'espín alt.

La major part dels compostos publicats a la literatura i comentats en aquesta Memòria semblen pertànyer al límit superior de repulsions electròniques interorbitals U_{ff} , on els resultats coincideixen amb els que Kahn havia proposat uns anys abans. Tot i així aquest últim estudi sembla demostrar que en compostos on aquests paràmetres (U_{ff} i Δ_f) presenten valors propers als de les fronteres de fase, petits canvis en l'entorn cristal·lí del lantànid poden provocar canvis dramàtics en les propietats magnètiques del complex. Això permet entendre que existeixin compostos amb interacció magnètica diferent a l'esperada segons la teoria de Kahn. És important tenir present que aquest estudi ha estat realitzat per a compostos dinuclears amb l'ió Cu^{2+} . Per tant, en sistemes

on el Cu hagi estat substituït per qualsevol altre metall de transició o radical orgànic, com en els casos presentats en aquesta Memòria, molts dels paràmetres del hamiltonià que havien estat mantinguts constants en els càlculs s'haurien de modificar i els resultats finals es veurien alterats.

Apart de l'estudi de Rudra et al. comentat en els paràgrafs anteriors, existeixen un parell d'estudis més que encaren el problema del mecanisme d'interacció ferromagnètica centrat en els ions Gd^{3+} i Cu^{2+} . El primer d'ells, publicat al 2000 per Yan et al.³⁶, dona suport a la teoria plantejada per Gatteschi et al. en interpretar la interacció entre ions com una deslocalització d'espín des de l'àtom de coure i una polarització d'espín per part de l'àtom de gadolini. No es fa cap referència però als orbitals de l'ió Gd^{3+} involucrats en el mecanisme.

El segon i més recent estudi teòric sobre la interacció $Gd^{3+}-Cu^{2+}$ ha estat realitzat suposant una geometria molecular ideal C_{2v} , molt abundant en aquest tipus de compostos.³⁷ Segons aquest estudi la interacció ferromagnètica és inherent al parell Gd-Cu, quan la geometria de la molècula pertany al grup C_{2v} , i la presència d'un camp lligand simplement augmenta la magnitud de la interacció. Els càlculs realitzats en aquest treball confirmaren la validesa de la hipòtesi de Kahn basada en la transferència d'un electró de l'àtom de coure al de gadolini. Però matisa que la transferència no té lloc entre els orbitals $3d(Cu)$ i $5d(Gd)$ en estat pur, sinó entre dos orbitals, el primer dels quals és una mescla de diferents orbitals de l'àtom de coure, diferents orbitals del lligand i inclús orbitals de l'àtom de gadolini, i el segon és un orbital atòmic híbrid dels orbitals $4f$ i $5d$ del mateix ió Gd^{3+} . Afirmar, a més a més, que la hipòtesi de polarització d'espín proposada per Gatteschi et al. no és incompatible amb la de Kahn sinó fins i tot interconvertible mitjançant una transformació apropiada dels orbitals magnètics. El treball conclou indicant que una distorsió geomètrica de la simetria C_{2v} de la molècula podria ser la causant de les interaccions de tipus antiferromagnètic observades en compostos de Gd^{3+} i Cu^{2+} .

³⁶ Yan, F.; Chen, Z.D.; *J. Phys. Chem. A*; **2000**; *104*; 6295-6300.

³⁷ Paulovič, J.; Cimpoesu, F.; Ferbinteanu, M.; Hirao, K.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2004**; *126*; 3321-3331.

Per tant en extrapolar els resultats descrits fins ara per a sistemes Gd^{3+} - Cu^{2+} a sistemes amb d'altres lantànids o metalls de transició, sembla lògic pensar, segons els resultats obtinguts en els últims estudis i segons l'evidència experimental, que la interacció magnètica entre un ió lantànid i una altra unitat paramagnètica (metall de transició o radical orgànic) no és realment una propietat intrínseca del lantànid, com s'havia proposat inicialment, sinó una propietat que depèn, si més no, també del camp cristal·lí d'aquest.

Un altre aspecte molt important a tenir en compte en l'estudi de les dades magnètiques dels compostos dinuclears que es presenten a la Memòria és que, malauradament, la xarxa tridimensional de ponts d'hidrogen descrita a l'Apartat 3.2 pot donar lloc a diverses interaccions de caràcter intermolecular que, a baixa temperatura, podrien emascarar la interacció Ln^{3+} - Fe^{3+} intramolecular. L'anàlisi dels resultats de les mesures magnètiques requereix molta prudència ja que en algunes ocasions podria donar lloc a confusions o males interpretacions.

5.3. Estudi magnètic de mostres monocristal·lines

Per als compostos de Ce^{3+} de totes dues famílies ([CeCo] i [CeFe]) també s'ha dut a terme un estudi magnètic amb mostres monocristal·lines a baixa temperatura i a 1000 G.

La mesura del moment magnètic en funció de la temperatura no és capaç de diferenciar les contribucions de les diferents unitats moleculars magnèticament no equivalents a diferència de la ressonància paramagnètica electrònica que sí que pot. Aquesta pèrdua d'informació cal tenir-la present en l'estudi de les dades recollides, junt amb les següents consideracions per a un cristall amb simetria monoclínic i grup espacial $P2_1/n$:

En aquesta simetria existeixen dues unitats moleculars idèntiques relacionades per un eix binari de rotació paral·lel a l'eix b del cristall. Cadascuna d'elles presentarà els seus tres eixos d'anisotropia magnètica ($\chi_1^1; \chi_2^1; \chi_3^1$ i $\chi_1^2; \chi_2^2; \chi_3^2$) que òbviament també

estaran relacionats pel mateix eix binari de rotació. Aquests són els *eixos d'anisotropia magnètica molecular* que les mesures magnètiques no poden diferenciar.

Partint dels eixos d'anisotropia molecular de cadascuna de les unitats magnèticament no-equivalents del cristall es poden calcular el que es coneixen com a *eixos d'anisotropia magnètica cristal·lina* ($\chi_1; \chi_2; \chi_3$).³⁸ Geomètricament es pot demostrar que per a un cristall amb simetria monoclínic un d'aquests tres eixos d'anisotropia cristal·lina és paral·lel a l'eix *b* del cristall, mentre que els altres dos se situaran en el pla *ac* d'aquest, formant un angle α i un γ amb els eixos *a* i *c* respectivament (Figura II. 27).³⁹ Tant els eixos d'anisotropia molecular com cristal·lina formen bases ortogonals.

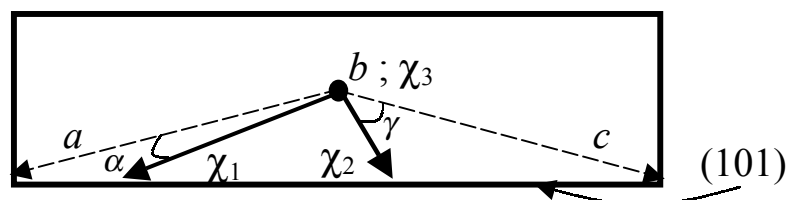


Figura II. 27. Disposició dels eixos d'anisotropia magnètica cristal·lina respecte dels eixos del cristall.

L'experiment ha consistit en dues rotacions del cristall [CeCo]: en la primera s'ha col·locat el cristall amb l'eix *b* paral·lel al camp magnètic aplicat i s'ha fet girar de manera que al cap de 90° tant l'eix *b* com la cara (101) del cristall fossin perpendiculars al camp magnètic (Rotació 1) (Figura II. 28). La segona rotació partia d'una posició on l'eix *b* del cristall era perpendicular al camp aplicat i es feia girar el cristall entorn a aquest eix de manera que per a qualsevol angle l'eix *b* es mantenia perpendicular al camp (Rotació 2) (Figura II. 28). L'experiment s'ha realitzat de forma anàloga per al compost dinuclear [CeFe]. S'ha mesurat doncs el moment magnètic del monocristall per a diferents angles (θ) i a diverses temperatures entre 2 i 25 K per a cadascuna de les dues rotacions i per a tots dos compostos.

³⁸ Lonsdale, K.; Prof. Krishnan, K.S.; *Proc. Roy. Soc. A*; **1936**; 156; 597.

³⁹ Horrocks, JR. W de W; Hall, D. de W.; *Coord. Chem. Rev.*; **1971**; 6; 147.

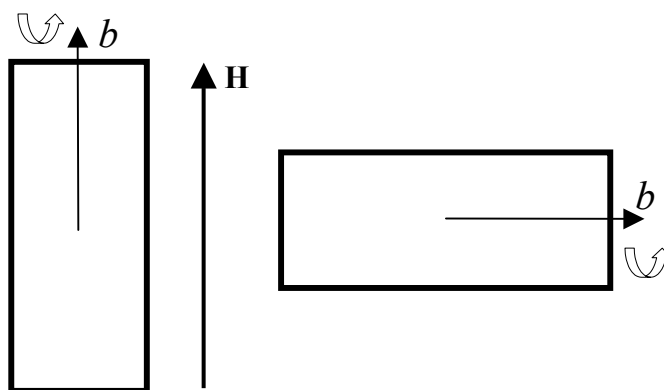
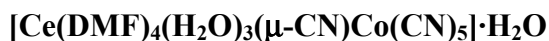


Figura II. 28. Rotacions del cristall respecte del camp magnètic extern H.
Rotació 1 (esquerra); Rotació 2 (dreta).



Els resultats obtinguts en la Rotació 1 per al dinuclear [CeCo] es mostren a la Figura II. 29 en valors de χ en funció de l'angle de rotació del cristall (θ).

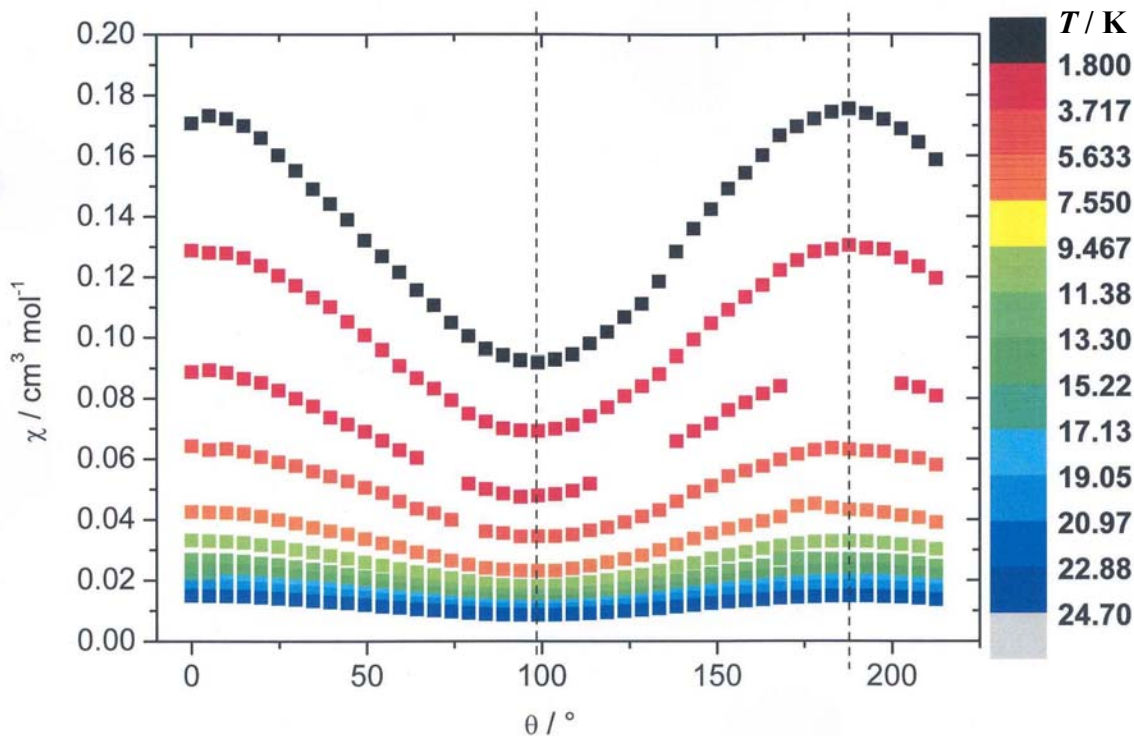


Figura II. 29. Mesures de χ_M d'una mostra monocristal·lina del compost dinuclear [CeCo] a diferents temperatures i per a diferents valors de l'angle de rotació (θ) del cristall respecte del camp magnètic extern (H). Rotació 1. A la dreta es mostra l'escala de temperatures en colors.

Com es pot observar en aquesta figura, la susceptibilitat del compost dinuclear [CeCo] en la Rotació 1 presenta un mínim i un màxim separats per 90° . En augmentar la temperatura el màxim i el mínim de la corba no es desplacen però sí que disminueix la diferència entre els seus valors. Encara que en augmentar la temperatura variïn les magnituds dels eixos d'anisotropia molecular, l'eix b del cristall seguirà sent sempre una de les direccions principals de l'anisotropia cristal·lina. I com que en aquesta rotació estem mesurant el moment magnètic del cristall en una direcció que conté una projecció d'aquest eix, s'observa que el valor màxim sempre coincidirà amb la posició en què l'eix b és paral·lel al camp magnètic, és a dir en la posició de $\theta = 0$ aprox.

La disminució de la diferència entre el valor màxim i mínim de la corba és indicativa de la desaparició de l'anisotropia de l'ió Ce^{3+} amb la temperatura. Aquesta observació era previsible tenint en compte que, en augmentar la temperatura, es poblaven nous estats excitats del Ce^{3+} fins al punt que l'efecte del camp cristal·lí de l'ió no és perceptible i per tant el comportament d'aquest és cada vegada més isòtrop. Pel que fa a la Rotació 2 entorn de l'eix b , els valors mesurats es mostren a la Figura II. 30.

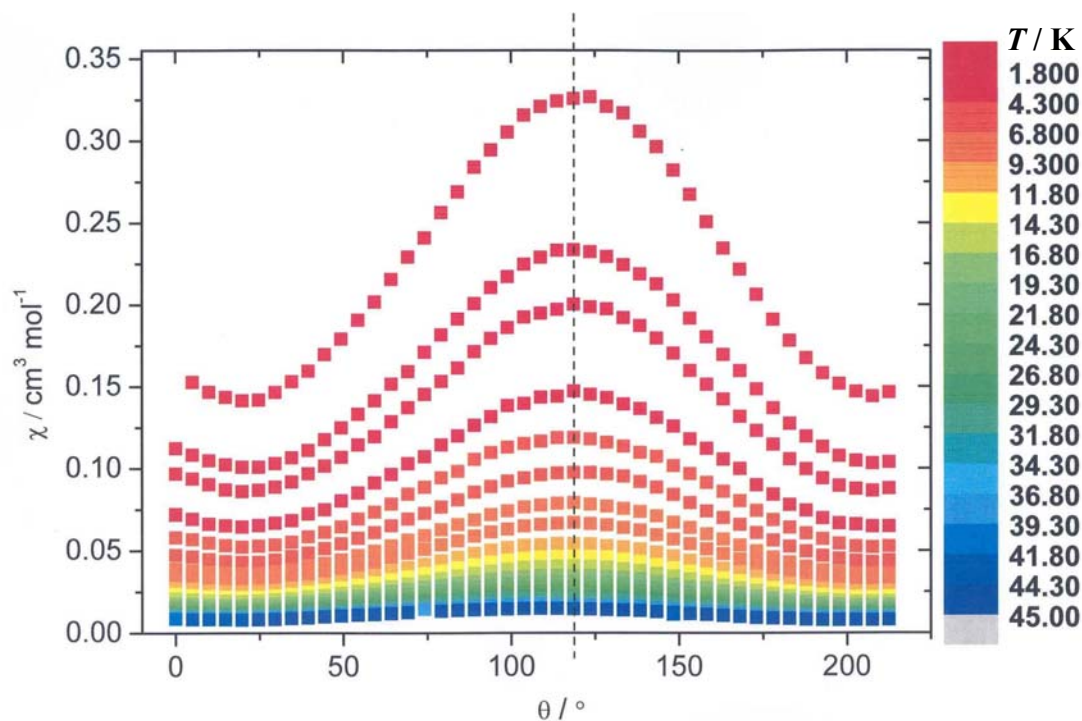


Figura II. 30. Mesures de χ_M d'una mostra monocristal·lina del compost dinuclear [CeCo] a diferents temperatures i per a diferents valors de l'angle de rotació (θ) del cristall respecte del camp magnètic extern (H). Rotació 2. A la dreta es mostra l'escala de temperatures en colors.

En aquest cas sembla apreciar-se un lleuger desplaçament del màxim de la corba d'aproximadament 10° en augmentar la temperatura des de 2 fins a 25 K. Aquest fet es pot explicar a partir de la suposició que el tensor \mathbf{g} de l'ió és colineal amb les direccions principals d'anisotropia molecular o, si més no, existeix una relació entre ells. Experimentalment s'ha observat que el tensor \mathbf{g} de l'ió Ce^{3+} en el dinuclear $[\text{CeCo}]$ no modifica les seves direccions amb la temperatura entre 5 i 20 K i, segons la suposició anterior, tampoc ho faran les direccions principals d'anisotropia molecular. Però, tenint en compte que en augmentar la temperatura es poblen estats excitats de l'ió, les magnituds de l'anisotropia molecular es veuran modificades i això provocarà un gir dels eixos principals d'anisotropia cristal·lina en el pla ac , que no en la direcció de χ_3 que sempre és paral·lela a l'eix b del cristall. Així doncs, en la Rotació 2, on el que s'observa és la projecció de les susceptibilitats principals χ_1 i χ_2 sobre la direcció del camp magnètic, és normal que el màxim i el mínim de la corba pateixin un desplaçament angular si aquests dos eixos giren en variar la temperatura.

$[\text{Ce}(\text{DMF})_4(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-CN})\text{Fe}(\text{CN})_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Els resultats obtinguts en la Rotació 1 per al compost dinuclear $[\text{CeFe}]$ es mostren a la Figura II. 31 en valors de χ en funció de l'angle de rotació del cristall (θ). Els valors mesurats en la Rotació 2 entorn de l'eix b per al mateix compost es mostren a la Figura II. 32.

A la Rotació 1 succeeix el mateix que en el compost anterior. Les corbes de χ en funció de l'angle θ de rotació del cristall mostren un màxim a 0° (posició corresponent a l'eix b del cristall paral·lel al camp magnètic) i un mínim a 90° . Com abans, les posicions del màxim i el mínim es mantenen fixes per a qualsevol temperatura i la diferència entre els seus valors disminueix fins que la χ es manté pràcticament constant amb l'angle a partir de 10 o 12 K.

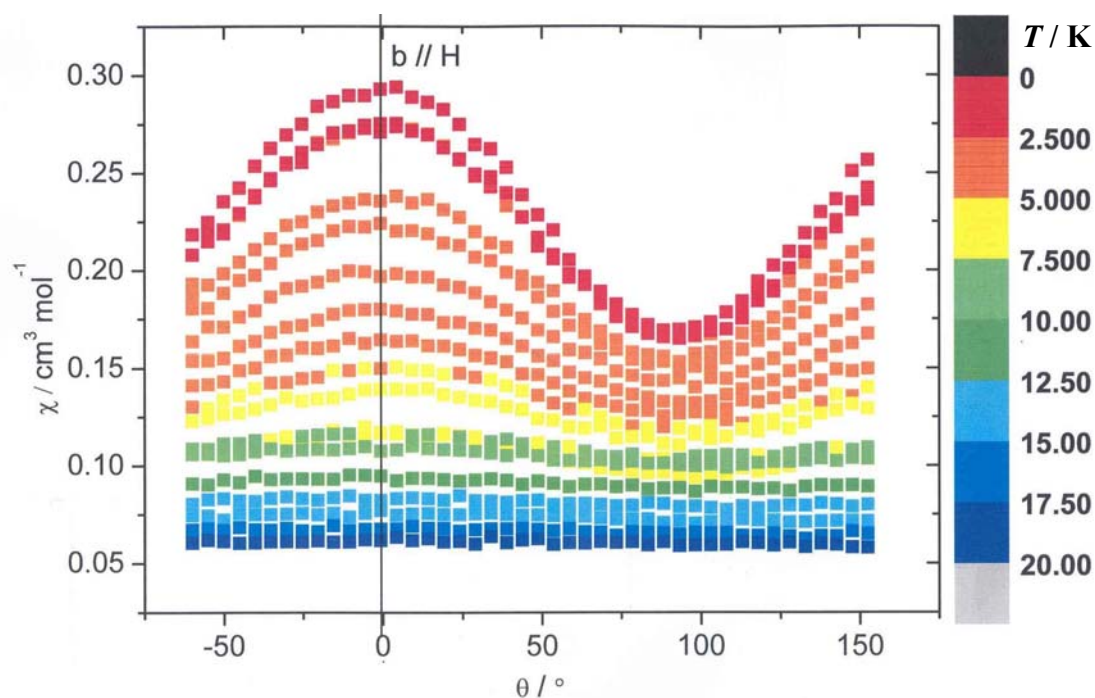


Figura II. 31. Mesures de χ_M d'una mostra monocristal·lina del compost dinuclear [CeFe] a diferents temperatures i per a diferents valors de l'angle de rotació (θ) del cristall respecte del camp magnètic extern (H). Rotació 1. L'angle zero correspon a la posició de l'eix b paral·lel al camp magnètic.

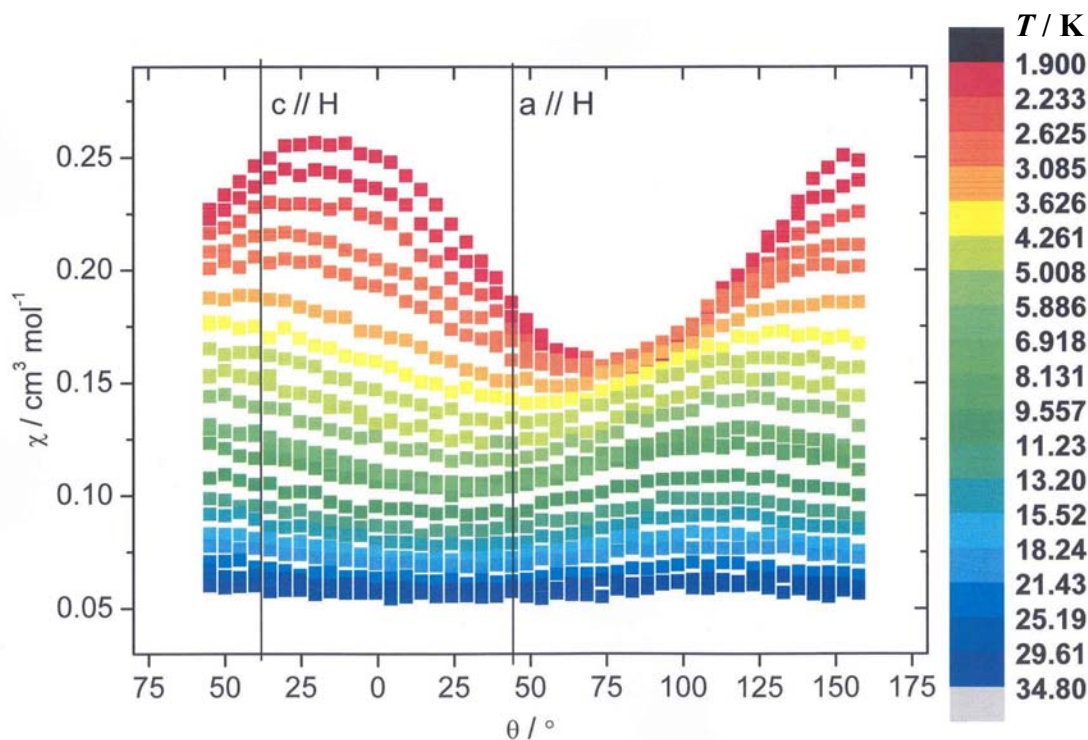


Figura II. 32. Mesures de χ_M d'una mostra monocristal·lina del compost dinuclear [CeFe] a diferents temperatures i per a diferents valors de l'angle de rotació (θ) del cristall respecte del camp magnètic extern (H). Rotació 2. L'angle zero correspon a la direcció (101) paral·lela al camp magnètic.

En canvi, com succeïa en el cas del compost [CeCo], a la Rotació 2 s'observa un desplaçament del màxim i el mínim de la corba amb la temperatura. Aquesta vegada però el desplaçament és molt més acusat: 50° aproximadament. Tenint en compte que l'anisotropia de l'ió Fe^{3+} és molt inferior a la del Ce^{3+} , sembla difícil pensar que sigui la població d'estats excitats del Fe^{3+} que provoqui aquest desplaçament en augmentar la temperatura, ja que el mateix efecte en el Ce^{3+} aïllat només provocava una diferència de 10° entre el màxim a 2 i a 25 K. Per a més seguretat caldrà estudiar també el magnetisme del monocristall isoestructural de Fe^{3+} , [LaFe], per veure quin desplaçament pateix el màxim de la seva corba; de totes maneres es pot pensar, *a priori*, que aquest marcat desplaçament de la corba del [CeFe] podria ser degut a la població de nous estats excitats derivats de l'acoblament magnètic entre tots dos ions paramagnètics a través del lligand pont cianur. És una indicació més de la presència d'intercanvi magnètic anisòtrop.

5.4. Propietats magnètiques fotoinduïdes

La irradiació d'una mostra paramagnètica amb llum d'una longitud d'ona determinada pot donar lloc a una absorció de llum per part d'aquesta. Aquesta absorció lumínica a baixa temperatura pot provocar, en alguns casos, la població d'estats magnètics excitats metaestables. Aquests nous estats donaran segurament una resposta magnètica diferent a aquella que s'obté en absència de llum davant la presència d'un camp magnètic extern. És el que s'anomenen propietats magnètiques fotoinduïdes. Aquestes propietats són habituals en compostos amb ions amb transició d'espín o susceptibles de transferència electrònica a través d'un lligand pont, en els que a baixa temperatura es pot fotoinduir un estat d'espín o d'oxidació determinat respectivament.

Molts compostos anàlegs al Blau de Prússia o amb estructures derivades d'aquest presenten una magnetització fotoinduïda a baixa temperatura gràcies a la transferència electrònica que té lloc entre dos metalls a través del lligand pont cianur.⁴⁰

⁴⁰ Sato, O.; *J. of Photochemistry and Photobiology*, **2004**; 5; 203-223.

És per aquesta raó que es va decidir realitzar un estudi amb caràcter preliminar per tal de veure si algun dels compostos mixtos *3d-4f* descrits en aquesta Memòria presentava propietats fotomagnètiques. L'estudi es va realitzar amb compostos de diferent estructura com són els dos compostos dinuclears [CeCo] i [EuFe] presentats en aquest Capítol, el compost trinuclear amb fórmula $[\{\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-CN})_2\text{Fe}(\text{CN})_4][\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ descrit al Capítol III d'aquesta Memòria, tres compostos monodimensionals amb fórmula *trans*- $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bpy})(\mu\text{-CN})_2\text{Fe}(\text{CN})_4]_n\cdot 4n\text{H}_2\text{O}\cdot 1,5nbpy$ on $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}, \text{Eu}$ i Gd descrits també al Capítol III de la Memòria, i dos compostos tridimensionals publicats per Hulliger et al. al 1976 amb fórmula $[\text{LnFe}(\text{CN})_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4$ o 5) amb $\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}$ i Eu .⁴¹ Les mostres van ser irradiades a diferents longituds d'ona des de l'infraroig ($\lambda = 830$ nm) fins a l'ultraviolat ($\lambda < 400$ nm) passant per diferents radiacions visibles ($\lambda = 749\text{-}799$ nm, 647 nm, $406\text{-}413$ nm). Desafortunadament cap de les mostres irradiades mostrava comportament fotomagnètic a cap de les longituds d'ona estudiades. Existeixen però compostos de coordinació mixtos *3d-4f* per als quals ja han estat publicades les seves propietats fotomagnètiques; dos d'ells són compostos dinuclears presentats en aquesta Memòria:

Sato et al. va publicar el comportament magnètic fotoinduït de dos dels compostos dinuclears presentats en aquest Capítol; es tracta dels dinuclears $[\text{NdFe}]^{42}$ i $[\text{NdCo}]$.⁴³ El mateix autor ha publicat aquest any 2005 la síntesi, caracterització i estudi fotomagnètic d'un nou compost bidimensional de fórmula $[\text{Nd}(\text{HP})_2(\text{H}_2\text{O})_3(\mu\text{-NC})_3\text{Fe}(\text{CN})_3]_n$ (HP = 4-hidroxipiridina) que s'abreviarà $[\text{NdFe}2\text{D}]$.⁴⁴

El mecanisme pel qual es possible fotoinduir aquestes noves propietats sembla ser el mateix per a tots tres compostos: es tracta d'una transferència o polarització de càrrega des del lantànid cap al metall de transició (Metal-Metal Charge Transfer, MMCT) i/o des del propi lligand cianur cap al metall de transició (Ligand-Metal Charge Transfer, LMCT). Aquesta polarització de la càrrega va acompanyada de petits canvis estructurals

⁴¹ Hulliger, F.; Landolt, M.; Vetsch, H.; *J. of Solid State Chem.*; **1976**; *18*; 283-291.

⁴² Li, G.; Akitsu, T.; Sato, O.; Einaga, Y.; *J. of the Am. Chem. Soc.*; **2003**; *125*; 12396-12397.

⁴³ Li, G.; Akitsu, T.; Sato, O.; Einaga, Y.; *J. of Solid State Chem.*; **2004**; *177*; 3835-3838.

⁴⁴ Li, G.; Akitsu, T.; Sato, O.; Einaga, Y.; *J. of Solid State Chem.*; **2005**; *178*; 36-40.

en les distàncies d'enllaç metall-ligand i també en la xarxa intermolecular, la qual s'encarrega de propagar aquests canvis a tot el sòlid. És també gràcies a la cooperativitat intermolecular que augmenta l'energia d'activació del procés de relaxació i és possible observar aquest estat magnètic metaestable. La flexibilitat de la xarxa intermolecular d'aquests compostos comporta una cooperativitat a nivell macroscòpic que condueix cap a un canvi magnètic fotoinduït en el sòlid. Aquest mecanisme ha estat comprovat mitjançant tècniques experimentals com espectroscòpia d'ultraviolat, espectroscòpia d'infraroig i difracció de raigs X en pols abans i després de la irradiació de la mostra a baixa temperatura. A la Figura II. 33 es mostra la dependència de la $\chi_M T$ enfront la temperatura per sota de 70 K per al compost dinuclear [NdFe] abans i durant la irradiació de la mostra amb una làmpara de llum UV.

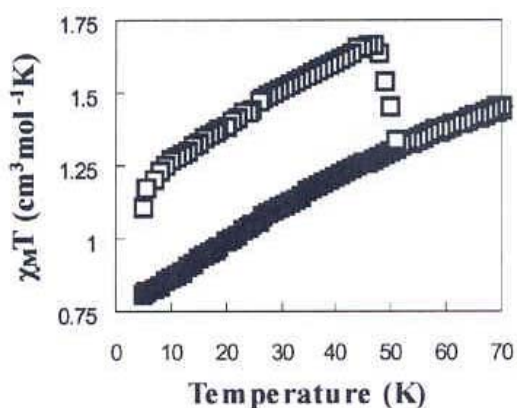


Figura II. 33. Valors de $\chi_M T$ en funció de la temperatura per al compost dinuclear [NdFe] abans (■) i durant (□) la irradiació de la mostra amb una làmpara de llum UV.

En aquesta figura es pot veure com el valor de $\chi_M T$ per a aquest compost es veu incrementat un 45% respecte del valor original quan la mostra és irradiada i que per sobre de 50 K l'efecte tèrmic guanya importància respecte del fotoinduït i el compost presenta de nou el valor de $\chi_M T$ que presentava abans de la irradiació. A la Taula II. 8 es mostren els valors del percentatge d'increment de $\chi_M T$ després de la irradiació i la temperatura de relaxació per a cadascun dels tres compostos *3d-4f* que s'han comentat en aquest Apartat.

Taula II. 8. Taula comparativa del comportament magnètic fotoinduït per a tres compostos de coordinació *3d-4f*.

	[NdFe]	[NdCo]	[NdFe2D]
% d'increment de $\chi_M T$	45	25	<<
$T_{\text{relaxació}}$ (K)	50	40	12

La raó per la qual el compost bidimensional [NdFe2D] presenta un efecte magnètic fotoinduït molt inferior al dels altres dos compostos té a veure amb la flexibilitat de la xarxa d'interaccions intermoleculares. Aquest compost presenta una estructura bidimensional rígida que no afavoreix la propagació dels canvis estructurals produïts per la llum i això es tradueix en un comportament fotomagnètic de caràcter principalment superficial que no penetra a l'interior del sòlid i que per tant, al mateix temps, no oposarà gaire resistència al procés invers de relaxació.

6. Estudi dels compostos dinuclears per ressonància paramagnètica electrònica (rpe)

Com s'havia comentat al Capítol I, la diferència principal entre les mesures del moment magnètic μ d'un compost i el seu estudi per ressonància paramagnètica electrònica (rpe) és la diferent informació obtinguda amb cadascuna de les tècniques. Així, mentre amb la primera s'estudien les poblacions dels estats magnètics d'un ió o conjunt d'ions en presència d'un camp magnètic extern determinat, l'objectiu de la rpe és l'estudi de la transició energètica entre dos d'aquests estats en aplicar una ona electromagnètica de freqüència fixa adequada i un camp magnètic variable.

Però el principal avantatge de la rpe de monocristall rau en el fet que permet mesurar directament l'anisotropia de l'ió o ions d'un compost: és una eina sensible a l'entorn local de cadascun dels sistemes magnètics d'un compost. Dit amb d'altres paraules, la tècnica de rpe de monocristall és capaç de diferenciar les contribucions de diferents

unitats moleculars magnèticament no equivalents, mentre que la mesura del moment magnètic dóna simplement una visió conjunta d'aquestes unitats moleculars sense poder diferenciar-les.

En aquest Apartat s'estudiarà l'anisotropia d'alguns ions lantànid(III) així com també de l'ió Fe^{3+} a partir de la tècnica de rpe. En alguns casos serà possible analitzar l'anisotropia de l'intercanvi magnètic existent en el parell $\text{Ln}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$ a través del lligand pont cianur. De tots els sistemes dinuclears estudiats en aquest Capítol és de preveure que els compostos $[\text{LaFe}]$, $[\text{CeCo}]$ i $[\text{CeFe}]$ siguin els més senzills de tots ja que tant l'ió Fe^{3+} com el Ce^{3+} presenten tan sols un electró en els orbitals $3d$ i $4f$ respectivament; per aquesta raó l'estudi d'aquests compostos per rpe s'ha dut a terme tant a partir de mostres policristal·lines com a partir de monocristall. L'estudi de la resta de compostos s'ha dut a terme únicament a partir dels espectres de mostres en pols preveient la complexitat que presentarien.

L'esquema que se seguirà en aquest Apartat és el següent:

1. Estudi dels sistemes $[\text{LaFe}]$, $[\text{CeCo}]$ i $[\text{CeFe}]$ per rpe de mostres en pols i de monocristall. Determinació dels valors i direccions del tensor g dels ions Fe^{3+} i Ce^{3+} .
2. Discussió dels resultats obtinguts per als sistemes $[\text{LaFe}]$, $[\text{CeCo}]$ i $[\text{CeFe}]$.
3. Estudi dels sistemes $[\text{PrFe}]$, $[\text{NdCo}]$, $[\text{EuFe}]$, $[\text{ErCo}]$ i $[\text{ErFe}]$ per rpe de mostres en pols combinant els espectres en mode perpendicular i paral·lel d'aquesta tècnica.
4. Discussió dels resultats obtinguts per als sistemes $[\text{PrFe}]$, $[\text{NdCo}]$, $[\text{EuFe}]$, $[\text{ErCo}]$ i $[\text{ErFe}]$.

Tots els espectres de rpe simulats en aquest Apartat ho han estat a partir del programa desenvolupat per Weihe⁴⁵ que utilitza una diagonalització exacta de les matrius

⁴⁵ Jacobsen, C.J.H.; Pedersen, E.; Villadsen, J.; Weihe, H.; *Inorg. Chem.*; **1993**; 32; 1216.

d'energia per a cada orientació del camp magnètic i que té en compte els factors de pes de Boltzmann en el càlcul de les intensitats de les línies ressonants.

6.1. Estudi dels sistemes [LaFe], [CeCo] i [CeFe] per rpe de mostres en pols i monocristal·lines

6.1.1. Resultats experimentals

L'estratègia seguida per a l'estudi d'aquests tres compostos dinuclears consisteix en una anàlisi prèvia dels dos ions independents, Fe^{3+} i Ce^{3+} , per acabar veient les diferències respecte dels resultats obtinguts en el sistema conjunt que conté ambdós ions. En primer lloc s'han enregistrat els espectres per al sistema [LaFe], on l'ió La^{3+} és diamagnètic i per tant no presenta espectre de rpe, i seguidament s'ha estudiat el sistema [CeCo] on, de forma anàloga, l'ió Co^{3+} tampoc presenta espectre ja que no té electrons desaparellats. D'aquesta manera s'obtenen les transicions aïllades dels ions Fe^{3+} i Ce^{3+} . Finalment s'han enregistrat els espectres per al sistema [CeFe] i s'han comparat amb els anteriors.

La simetria del cristall té molta importància a l'hora d'enregistrar els espectres d'una mostra monocristal·lina i d'interpretar els resultats que s'observen. Els tres sistemes estudiats en aquest Apartat són compostos dinuclears isoestructurals per als quals ha estat resolta l'estructura cristal·lina per difracció de raigs X a 173 K. Aquests compostos pertanyen al sistema monoclínic i presenten un grup espacial $P2_1/n$. Aquest grup espacial presenta diversos elements de simetria: eix binari de rotació i centre d'inversió entre d'altres. Quan aquests elements de simetria donen lloc a molècules orientades de forma diferent respecte dels eixos del cristall, tot i que químicament siguin unitats idèntiques, la simetria les condiona i davant d'una tècnica com la rpe deixen de ser magnèticament equivalents: **la tècnica de rpe de monocristall és sensible a la simetria local de la molècula més que a la del cristall.**

En els sistemes que s'estudien en aquest Apartat, l'eix binari de rotació que presenten els tres compostos fa que a cada cel·la unitat existeixin dues molècules dinuclears magnèticament no-equivalents encara que químicament idèntiques.

L'experiment de rpe d'una mostra monocristal·lina consisteix en enregistrar l'espectre per a diferents valors de l'angle de rotació del cristall en el portamostres (θ) en tres plans ortogonals qualsevol, a ser possible aquells que més coincideixin amb les direccions principals del cristall. Els tres plans s'indicaran com: xy , yz i xz . Considerant el cas en què la simetria del cristall és monoclínic, hi haurà dues molècules generades l'una a partir de l'altra mitjançant un eix binari de rotació paral·lel a l'eix b del cristall (Figura II. 34): en aquest cas la millor selecció per als tres plans de rotació és ab , bc^* i ac^* indicades a partir d'ara com xy , yz i xz respectivament, on y serà paral·lel a l'eix cristal·logràfic b . El camp magnètic extern \mathbf{H}_1 serà en cada cas paral·lel a aquests plans i perpendicular a l'eix perpendicular a ells. En l'experiment no s'observarà la component perpendicular al pla sinó només la resultant de les components de les dues direccions del pla d'estudi en cada cas. Analitzant els dos primers plans, xy i yz , que es mostren a la Figura II. 34 es pot veure que les dues molècules magnèticament no-equivalents no presentaran el mateix acoblament amb el camp magnètic i per tant presentaran les mateixes transicions a camps diferents. Per altra banda, en el pla xz , les dues molècules derivades de la rotació originada per l'eix binari sí s'acoblaran, per raons de simetria, de forma idèntica amb el camp magnètic i per tant s'obtindrà un únic senyal per a totes dues. Aquest fet ajuda a comprovar que el cristall està ben alineat en el portamostres amb l'eix b perpendicular al camp magnètic extern. Altres posicions que també permeten comprovar la correcta posició del cristall són aquelles en què el camp magnètic extern s'aplica completament paral·lel a qualsevol dels tres eixos x , y o z . En aquestes tres posicions les dues molècules tornen a presentar-se de forma idèntica davant del camp.

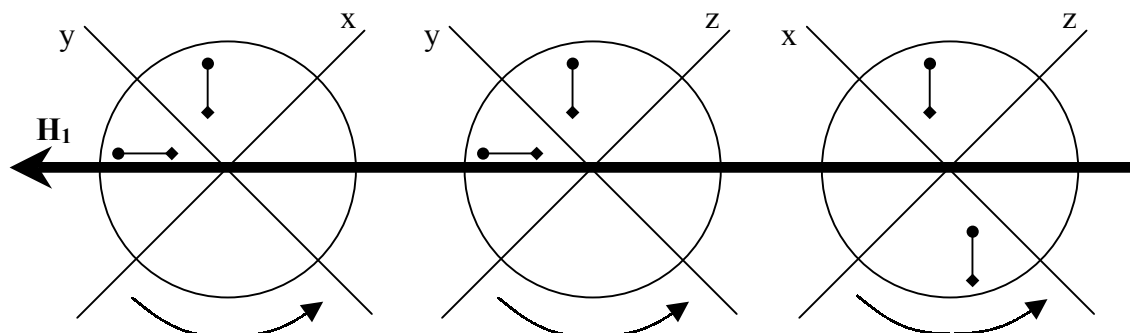


Figura II. 34. Projectió estèrica dels tres plans xy , yz i xz del cristall i visió de les dues molècules dinuclears magnèticament no-equivalents relacionades per l'eix binari de rotació al llarg de l'eix cristal·lí y (b).

Abans però de realitzar els espectres amb monocristall, és important estudiar l'espectre de rpe dels mateixos compostos amb una mostra en pols.

Sistema [LaFe]: espectre de rpe en pols

L'espectre de rpe d'una mostra en pols d'aquest compost enregistrat a 4 K i a una freqüència de 9,45 GHz es mostra a la Figura II. 35. A la mateixa gràfica es mostra la simulació d'aquest espectre feta a partir del hamiltonià anisòtrop d'espín següent:

$$\hat{H} = \sum_i g_i^{Fe} \beta H S_i^{Fe} \quad (\text{on } i = x, y \text{ o } z)$$

on tota l'anisotropia de l'ió Fe^{3+} està incorporada al tensor g . S és el valor d'espín efectiu de l'ió, que pel cas del Fe^{3+} a baixa temperatura es considera igual a 1/2.

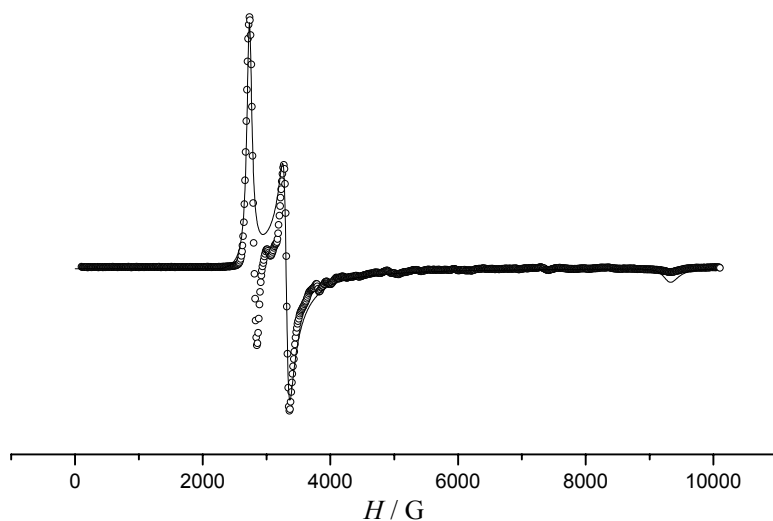


Figura II. 35. Espectre de rpe d'una mostra policristal·lina del compost [LaFe] a 4 K (o). Simulació del mateix espectre (—).

Aquesta simulació ha permès determinar els paràmetres següents:

$$g_x = 2,04 \quad g_y = 0,72 \quad g_z = 2,47$$

utilitzant una forma de banda lorentziana amb amplada isòtropa. Tenint en compte que l'ió Fe^{3+} també presenta acoblament espín-òrbita de primer ordre, és lògic que l'anisotropia del tensor \mathbf{g} sigui total i els seus valors principals s'allunyin tant del valor de g de l'electró lliure ($g_e = 2,0023$).

Sistema [LaFe]: espectres de rpe de monocristall

Després d'haver realitzat totes les mesures per a cadascun dels tres plans del cristall, xy , yz i xz , els diferents valors de g obtinguts en cada pla i per a cadascuna de les seves orientacions respecte del camp (θ) es mostren a la Figura II. 36.

En aquesta gràfica es veuen clarament diferenciats els valors del paràmetre g per a cada molècula magnèticament no-equivalent en els plans xy (rotació sobre l'eix z) i yz (rotació sobre l'eix x), mentre que per a la rotació sobre l'eix y , és a dir en el pla xz , les dues molècules són equivalents i s'obté tan sols un valor del paràmetre g . També es pot

observar aquesta equivalència sempre que el camp magnètic extern ha estat alineat paral·lelament a un dels tres eixos del sistema de referència de treball x , y o z en relació amb el s'ha comentat a la Figura II. 34.

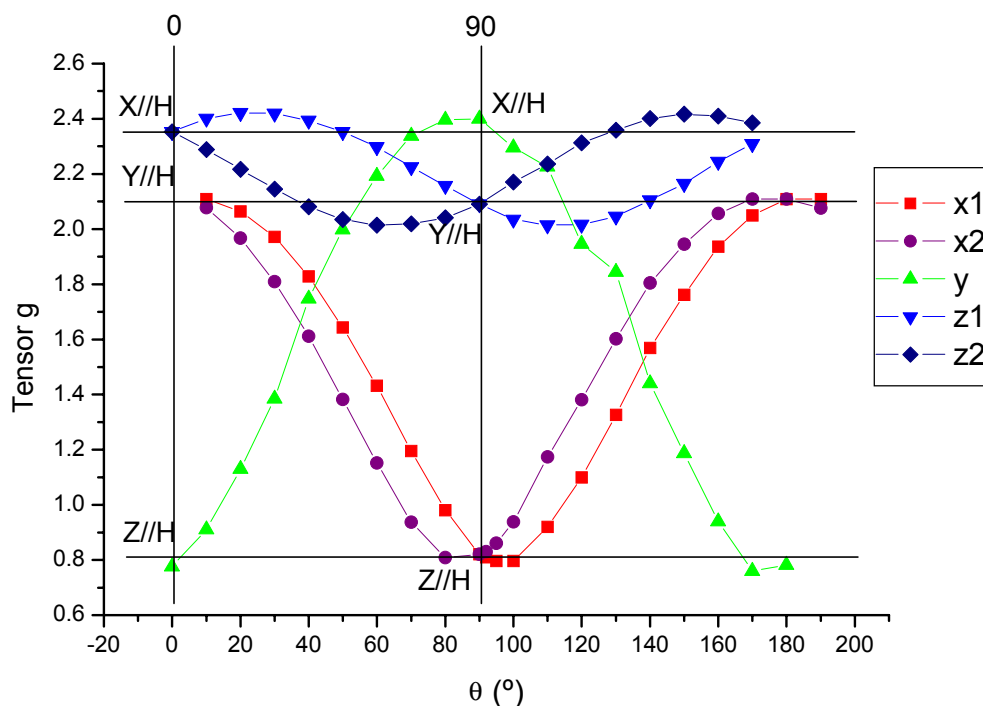


Figura II. 36. Resultats experimentals per al compost dinuclear [LaFe]. Valors del paràmetre g per a diferents valors de θ , l'angle d'un eix x , y o z respecte del camp magnètic extern en les tres rotacions del cristall, tal i com s'indica a la gràfica.

El dubte que sorgeix immediatament és quina serà l'associació real de les corbes que han de pertànyer a la mateixa molècula: la diagonalització de matrius⁴⁶ és matemàticament possible a partir de les quatre diferents combinacions que es poden fer amb aquestes corbes: $x_1y_1z_1$, $x_2y_2z_2$, $x_1y_2z_1$ i $x_2y_1z_2$. De les quatre solucions caldrà escollir-ne una com a vàlida a partir d'algun criteri bé sigui teòric o experimental. Un criteri senzill i definitiu per a l'elecció del tensor és el dels valors principals del tensor observats a l'espectre d'una mostra en pols del compost. Si alguna de les quatre matrius proporciona uns valors de g_x , g_y i g_z iguals als observats a l'espectre de mostra en pols, llavors aquella matriu serà considerada com la solució real del problema. Però

⁴⁶ Programa TREROT cedit pel grup del Prof. Dante Gatteschi de la Università degli Studi di Firenze (Itàlia).

malauradament totes quatre donen lloc a uns valors principals del tensor \mathbf{g} que coincideixen amb els obtinguts a partir de l'espectre d'una mostra policristal·lina, per tant aquest no serà un criteri vàlid per a la selecció del tensor correcte i caldrà doncs cercar-ne un altre.

Per tal de saber quina de les quatre opcions és correcta, es van calcular les magnituds i direccions del tensor \mathbf{g} de l'ió Fe^{3+} en l'entorn que presenta en aquesta molècula mitjançant el mètode del Model de Solapament Angular. Les magnituds del tensor es van poder reproduir sense dificultats però les direccions presentaven desviacions significatives respecte de les quatre opcions experimentals de que es disposava. Tot i això es va utilitzar aquest càlcul com a criteri per a la selecció del conjunt de valors experimentals que més s'hi acostava. Així doncs es proposen els següents valors i direccions principals del tensor \mathbf{g} de l'ió Fe^{3+} en el dinuclear $[\text{LaFe}]$ són els següents:

$$\begin{aligned} g_x &= 2,046 & l_{xx} &= -0,3957 & l_{xy} &= 0,9095 & l_{xz} &= -0,1272 \\ g_y &= 0,734 & l_{yx} &= 0,0933 & l_{yy} &= -0,0979 & l_{yz} &= -0,9908 \\ g_z &= 2,435 & l_{zx} &= -0,9136 & l_{zy} &= -0,4040 & l_{zz} &= -0,0461 \end{aligned}$$

on g_i són cadascun dels tres valors principals del tensor \mathbf{g} mentre que l_{ij} són els cosinus directors de cadascuna de les tres components g_i del tensor respecte del sistema de referència extern x,y,z ortonormal. Els valors principals del tensor estan d'acord amb els obtinguts de l'espectre de mostra en pols.

Si es realitza un canvi del sistema de referència extern x,y,z pel sistema de referència del cristall monoclínic amb paràmetres de cel·la a, b, c i β , les noves coordenades de les components del tensor ja amb el mòdul corresponent són:

$$\begin{aligned} g_x &= 2,046 & l_{xx} &= 0,02783 & l_{xy} &= 0,20852 & l_{xz} &= 0,03743 \\ g_y &= 0,734 & l_{yx} &= -0,02831 & l_{yy} &= -0,00805 & l_{yz} &= 0,02447 \\ g_z &= 2,435 & l_{zx} &= 0,09737 & l_{zy} &= -0,11025 & l_{zz} &= 0,08063 \end{aligned}$$

A la Figura II. 37 es mostren les tres components del tensor g situades sobre l'àtom de Fe^{3+} :

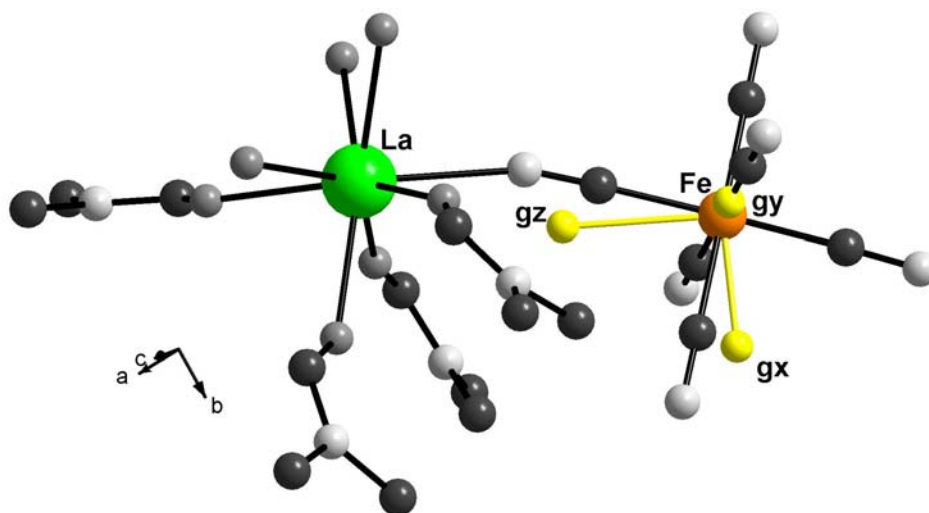


Figura II. 37. Representació dels tres valors principals del tensor g de l'ió Fe^{3+} al dinuclear $[LaFe]$.

La component de menor intensitat (g_y) està situada aproximadament sobre un enllaç C-N i les altres dues components (g_x i g_z) de major intensitat formen un pla que conté el lligand cianur pont. Les components g_x i g_z es troben situades a uns 18° respecte dels eixos formats pels lligands cianur del pla.

Sistema $[CeCo]$: espectre de rpe en pols

L'espectre de rpe en pols d'aquest compost realitzat a 4 K i a una freqüència de 9,45 GHz es mostra a la Figura II. 38. A la mateixa gràfica es mostra la simulació d'aquest espectre feta a partir del hamiltonià anisòtrop d'espín següent:

$$\hat{H} = \sum_i g_i^{Ce} \beta H S_i^{Ce} \quad (\text{on } i = x, y \text{ o } z)$$

on tota l'anisotropia deguda a l'acoblament espín-òrbita de primer ordre i al camp cristal·lí que presenta l'ió Ce^{3+} està incorporada al tensor g . S és el valor d'espín efectiu de l'ió, que per al cas del Ce^{3+} a baixa temperatura es considera igual a 1/2.

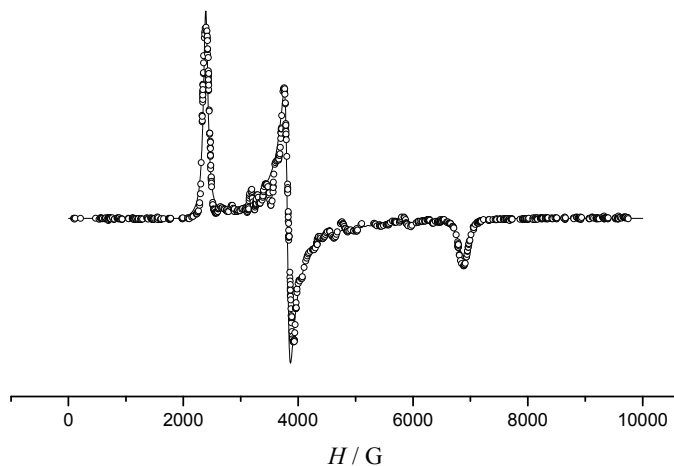


Figura II. 38. Espectre de rpe d'una mostra policristal·lina del compost [CeCo] a 4 K.

(o) Simulació del mateix espectre (—).

Per a aquesta simulació s'han utilitzat els paràmetres següents:

$$g_x = 1,77 \quad g_y = 0,98 \quad g_z = 2,82$$

amb una forma de banda lorentziana amb amplada també anisòtropa. Els valors principals del tensor \mathbf{g} de l'ió Ce^{3+} s'allunyen molt del valor de g de l'electró lliure ($g_e = 2,0023$) degut a l'ús d'un hamiltonià amb espín efectiu 1/2 i reflecteixen el desdoblament del nivell fonamental $J = 5/2$ a conseqüència del camp cristal·lí.

Sistema [CeCo]: rpe de monocristall

Després d'haver realitzat totes les mesures per a cadascun dels tres plans del cristall, xy , yz i xz , a la Figura II. 39 es mostren els diferents valors del paràmetre g obtinguts per a cada pla i cadascuna de les seves orientacions respecte del camp (θ).

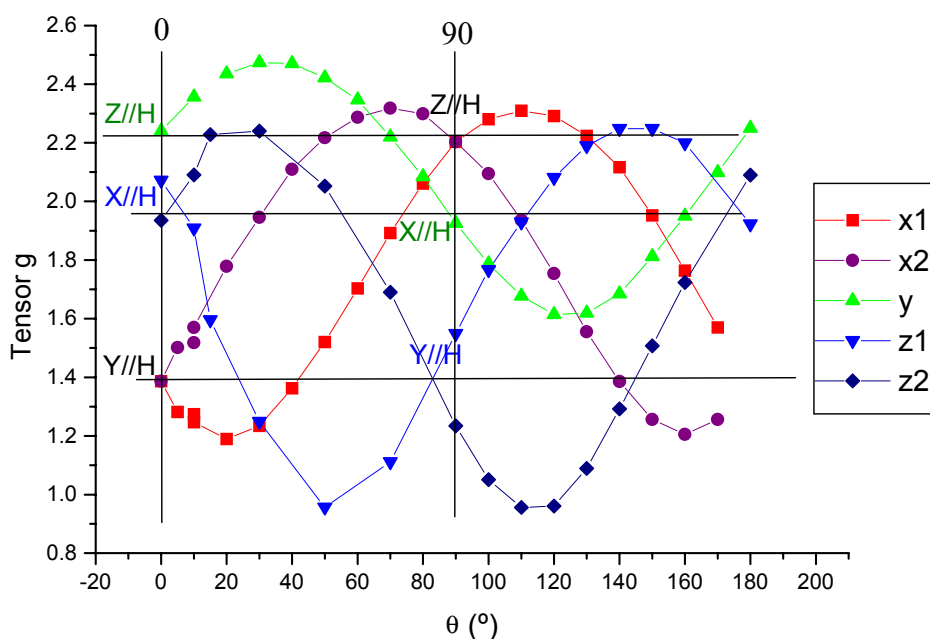


Figura II. 39. Resultats experimentals per al compost dinuclear [CeCo]. Valors del paràmetre g per a diferents valors de θ , l'angle d'un eix x , y o z respecte del camp magnètic extern en les tres rotacions del cristall, tal i com s'indica a la gràfica.

Una vegada més és possible diferenciar la interacció de cadascuna de les dues molècules magnèticament no-equivalents amb el camp magnètic en els plans xy i yz . El problema ara és saber si la corba $x1$ correspon a la mateixa molècula que la $z1$ o la $z2$ i el mateix amb la corba $x2$.

En el programa de càlcul i diagonalització de matrius per a trobar els valors principals i les direccions del tensor \mathbf{g} , s'han introduït les dues parelles possibles, $x1yz1$ i $x2yz2$ o bé $x1yz2$ i $x2yz1$, i tan sols la primera de les parelles té una solució real. A més, una de les dues solucions possibles presenta la component més petita g_y paral·lela a la component g_x del tensor \mathbf{g} de l'ió Fe^{3+} . Aquest és el criteri que ha permès finalment seleccionar el conjunt de valors i direccions principals del tensor \mathbf{g} de l'ió Ce^{3+} al dinuclear [CeCo] respecte del sistema de referència extern x,y,z ortonormal:

$$\begin{aligned}
 g_x &= 1,680 & l_{xx} &= 0,6996 & l_{xy} &= 0,2252 & l_{xz} &= -0,6781 \\
 g_y &= 0,979 & l_{yx} &= 0,4075 & l_{yy} &= -0,9053 & l_{yz} &= 0,1197 \\
 g_z &= 2,631 & l_{zx} &= -0,5870 & l_{zy} &= -0,3601 & l_{zz} &= -0,7251
 \end{aligned}$$

Els valors principals del tensor g del Ce^{3+} obtinguts per rpe de monocristall són força similars als valors de g observats a l'espectre de rpe de mostra policristal·lina per a aquest mateix compost. Sembla ser doncs que els valors obtinguts són correctes. Les noves coordenades del tensor g del Ce^{3+} respecte del sistema de referència a, b, c, β del cristall, ja amb el mòdul corresponent, són:

$$\begin{aligned} g_x &= 1,680 & l_{xx} &= -0,09395 & l_{xy} &= 0,04261 & l_{xz} &= 0,00163 \\ g_y &= 0,979 & l_{yx} &= -0,01435 & l_{yy} &= -0,09984 & l_{yz} &= -0,01809 \\ g_z &= 2,631 & l_{zx} &= 0,00487 & l_{zy} &= -0,10671 & l_{zz} &= 0,12379 \end{aligned}$$

Situant aquest tensor sobre les coordenades de l'àtom de Ce s'observa que l'angle dièdric format per les dues components de major magnitud del tensor g (g_x i g_z), l'ió Ce^{3+} i el N1 pertanyent al lligand cianur pont és pràcticament 0. Això significa que el tensor g presenta un valor més elevat en un pla d'unió dels dos centres metàl·lics tal i com es mostra la Figura II. 40.

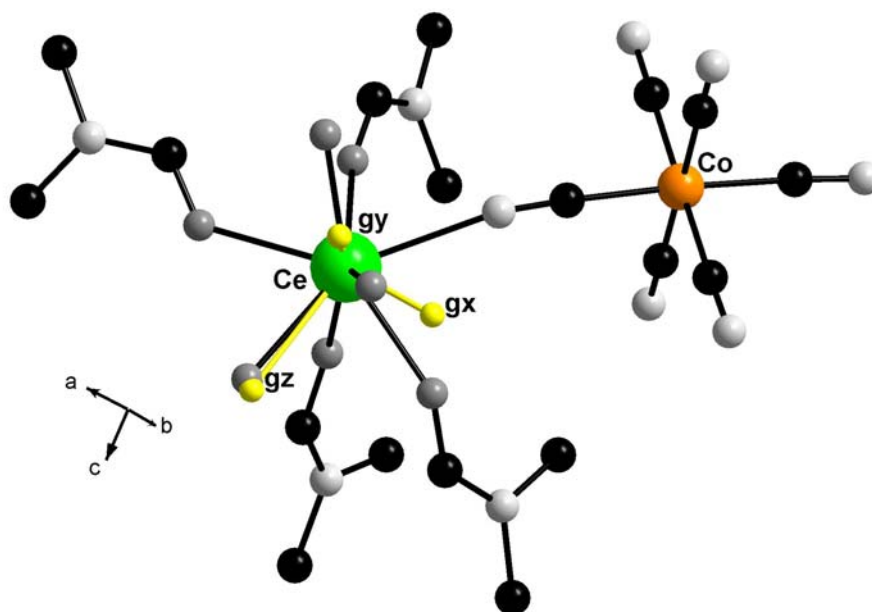


Figura II. 40. Representació dels tres valors principals del tensor g de l'ió Ce^{3+} al dinuclear $[CeCo]$.

Sistema [CeFe]: espectre de rpe en pols

L'espectre de rpe d'una mostra en pols d'aquest compost realitzat a 4 K i a una freqüència de 9,45 GHz es mostra a la Figura II. 41.

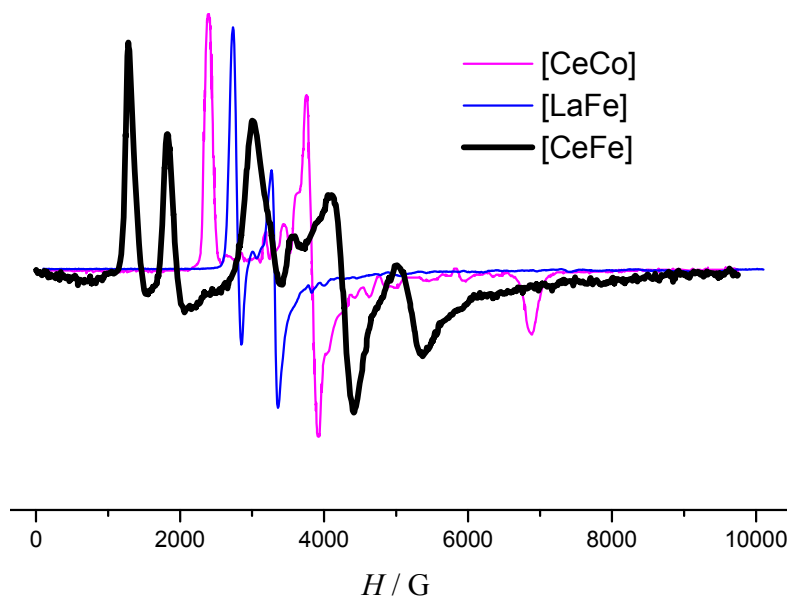
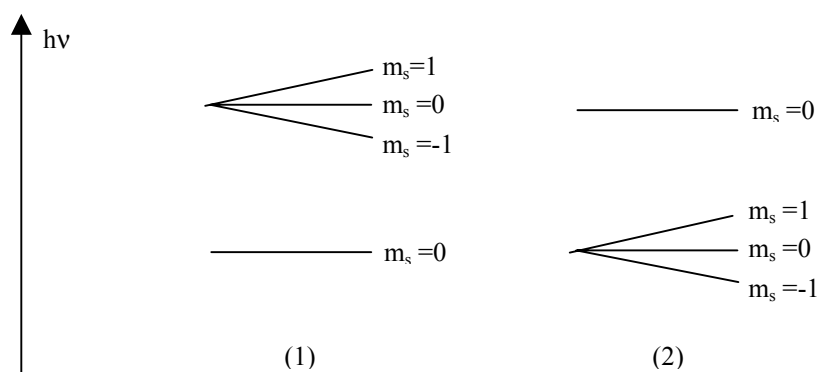


Figura II. 41. Espectres de rpe de mostres policristal·lines dels compostos [CeCo], [LaFe] i [CeFe] a 4 K.

En aquesta figura es veuen també sobreposats els espectres dels dos compostos isoestructurals anteriors. Donat que en el compost [CeFe], els ions Ce^{3+} i Fe^{3+} estan units mitjançant un pont cianur, podrien donar-se dues situacions diferents:

- a) que no es produís cap mena d'intercanvi magnètic entre els dos ions i per tant els estats magnètics de cadascun d'ells no es veurien modificats i seguirien sent independents.
- b) Que tingués lloc un intercanvi magnètic entre els ions que modifiqués els estats magnètics d'aquests i per tant les seves energies. Aquesta situació donaria lloc a dues possibilitats:
 - si l'intercanvi entre ambdós ions és antiferromagnètic, llavors s'obtidria un estat fonamental singlet ($S_{\text{ef}} = 0$) no magnètic i un d'excitat triplet ($S_{\text{ef}} = 1$).

- si pel contrari, la interacció magnètica té un caràcter ferromagnètic, llavors l'estat fonamental serà el triplet i per tant es tractaria d'un estat fonamental magnètic. Totes dues possibilitats queden descrites gràficament a l'Esquema II. 3.



Esquema II. 3. Acoblament antiferromagnètic (1) o ferromagnètic (2) entre els ions Ce^{3+} ($S_{\text{ef}} = 1/2$) i Fe^{3+} ($S_{\text{ef}} = 1/2$).

assumint que els estats fonamentals es poden tractar com a estats amb $S_{\text{ef}} = 0$ o $S_{\text{ef}} = 1$ quan es treballa a baixa temperatura degut a la naturalesa de cadascun dels ions de la unitat dinuclear. Cal tenir present que la separació energètica dels estats en el cas d'intercanvi anisòtrop depèn de la direcció d'aplicació del camp magnètic extern.

Si l'acoblament entre aquests dos ions fos nul, que seria el cas descrit a l'apartat a), es continuarien veient les transicions pròpies de cadascun d'ells independentment, de manera que l'espectre del compost $[\text{CeFe}]$ seria simplement l'addició dels espectres dels compostos $[\text{CeCo}]$ i $[\text{LaFe}]$. Tal i com es pot veure a la Figura II. 41, cap de les bandes presents a l'espectre del compost $[\text{CeFe}]$ correspon a ninguna de les transicions observades per als compostos $[\text{CeCo}]$ o $[\text{LaFe}]$. Per tant pot assegurar-se que existeix un cert intercanvi magnètic entre els ions que ha donat lloc a nous estats. Ara cal confirmar la interacció antiferromagnètica deduïda dels estudis de susceptibilitat.

La corba de $\chi_M T$ vs. T observada per al compost de $[\text{CeFe}]$ parteix d'un valor aproximat de $1,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ que decreix, en disminuir la temperatura, fins arribar a un valor de $0,44 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ a 2 K (Figura II. 18.a). Aquesta tendència sembla indicativa,

segons l'estudi previ, d'un acoblament antiferromagnètic entre els dos ions paramagnètics. De totes maneres, tal i com ja s'ha vist a l'Apartat 5.1, l'acoblament no és molt fort i el fet que a 2 K el valor de $\chi_M T$ no sigui encara 0, indica que a aquesta temperatura encara tenim una forta component de l'estat triplet excitat.

En aquest cas, l'espectre de rpe del compost de [CeFe] hauria de disminuir d'intensitat en disminuir la temperatura degut a la continuada despoblació de l'estat triplet excitat, tot i que no arribi a desaparèixer ja que l'espectre ha estat enregistrat a 4 K i, com s'ha comentat en el paràgraf anterior, a 2 K encara hi ha un percentatge de la població a l'estat amb $S_{ef} = 1$. Els espectres a diferents temperatures es mostren a la Figura II. 42.

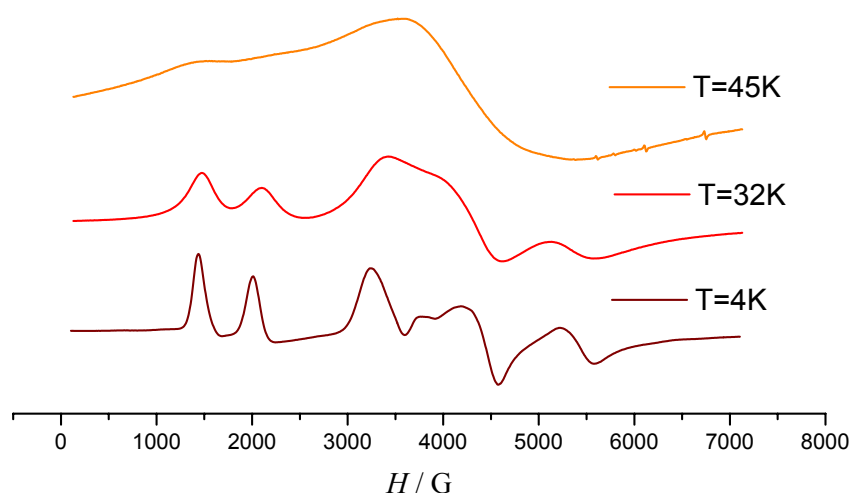


Figura II. 42. Espectres de rpe de mostres en pols a diferents temperatures pel compost dinuclear de [CeFe].

El problema que presenta en general l'estudi d'ions lantànid per rpe és que a alta temperatura, on tots els doblets de Kramer poden estar poblats, els temps de relaxació són curts degut a l'acoblament espín-òrbita, i l'amplada de banda augmenta fins al punt d'impossibilitar l'observació de l'espectre. Per aquest motiu l'espectre de l'estat triplet no es fa clarament visible fins a baixa temperatura (4 K), i això impedeix estudiar l'evolució de les intensitats dels espectres amb la temperatura.

Pel que fa a la simulació de l'espectre en pols del compost [CeFe], cal dir que l'únic estat del compost que dona senyal magnètic és l'estat triplet i, independentment de si aquest és el fonamental o l'excitat, aquest és el que s'observa a l'espectre de rpe. La simulació de l'espectre s'ha realitzat utilitzant un hamiltonià propi d'unitats dinuclears amb un terme d'intercanvi magnètic:

$$\hat{H} = \sum_i g_i^{Ce} \beta H S_i^{Ce} + \sum_i g_i^{Fe} \beta H S_i^{Fe} + \sum_i J_i S_i^{Ce} S_i^{Fe} \quad (\text{on } i = x, y, z)$$

L'espín efectiu tant de l'ió Ce^{3+} com de l'ió Fe^{3+} té un valor de 1/2. En aquest hamiltonià l'anisotropia ve expressada mitjançant els tres valors de g_i per a cada ió i també pels tres valors de la constant d'intercanvi magnètic J_i existent entre aquests dos ions. Donat que es tracta d'un espectre de mostra en pols, l'orientació relativa dels dos tensors \mathbf{g} no modificarà la posició de les bandes de l'espectre. Allò que sí podria tenir un efecte és l'orientació relativa del tensor d'intercanvi magnètic \mathbf{J} . Per tal de definir la seva orientació respecte dels tensors \mathbf{g} caldrien massa paràmetres i els resultats de la simulació acabarien sent poc significatius degut a la sobreparametrització del hamiltonià. Per tant els tres tensors \mathbf{g}_{Ce} , \mathbf{g}_{Fe} i \mathbf{J} es consideraran colineals, tot i que els estudis de rpe de monocristall indiquen que aquesta suposició és falsa. La solució final pot venir donada tan sols per la simulació completa dels espectre de monocristall, la qual no ha estat feta encara a causa de la quantitat de temps que requereix. L'espectre obtingut experimentalment a 4 K en banda X i mode perpendicular i la seva corresponent simulació amb aquest hamiltonià es mostren a la Figura II. 43. Els paràmetres obtinguts en aquesta simulació, utilitzant una amplada de banda anisòtropa, són els següents:

$$\begin{aligned} g_x^{Fe} &= 1,60 & g_x^{Ce} &= 1,40 \\ g_y^{Fe} &= 0,85 & g_y^{Ce} &= 1,05 \\ g_z^{Fe} &= 2,45 & g_z^{Ce} &= 2,65 \end{aligned}$$

$$J_x = 0,47\text{cm}^{-1} \quad J_y = 0,37\text{cm}^{-1} \quad J_z = 0,57\text{cm}^{-1}$$

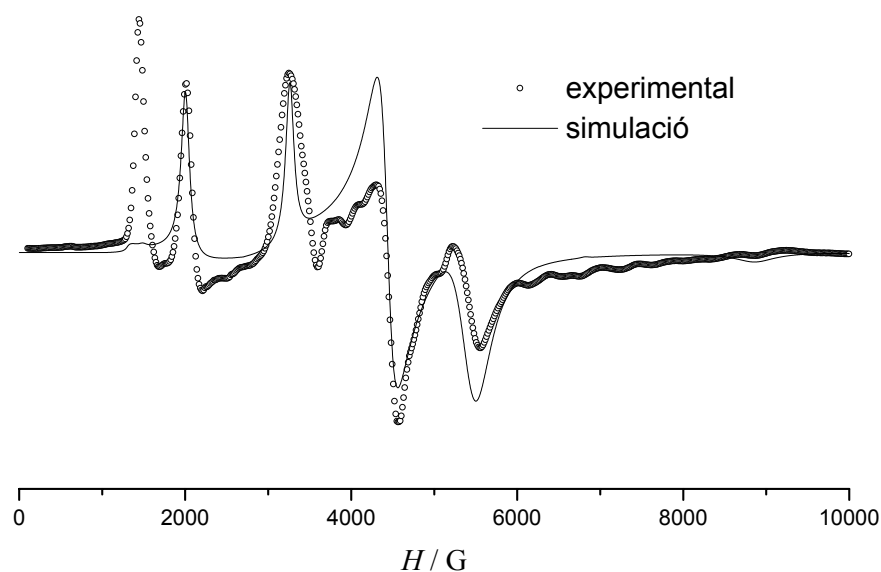


Figura II. 43. Espectre de rpe en banda X i mode perpendicular d'una mostra policristal·lina del compost [CeFe] a 4 K (o) Simulació del mateix espectre (—).

Comparant els valors obtinguts en la simulació amb els paràmetres g_i de cadascun dels dos ions independents, es poden fer les següents observacions:

- els valors de g_x són els que es desmarquen més d'aquells que caldria esperar segons els valors de g dels dos ions independents.
- el valor mitjà de la constant d'interacció magnètica (J) és petit ($< 1 \text{ cm}^{-1}$) i el seu signe positiu indica que la interacció és antiferromagnètica. Aquest valor sembla coherent pel que fa a la interacció entre ions del bloc d i f ja que el caràcter penetrant dels orbitals magnètics en els ions del bloc f disminueix la magnitud de la interacció.

La intensitat de la banda situada a camps més baixos no s'ha pogut simular adequadament: l'alta intensitat d'aquesta banda exclou la possibilitat que es tracti d'una banda prohibida per les regles de selecció de rpe en mode perpendicular. Per tant la raó per la qual no ha estat possible reproduir correctament l'espectre podria tenir relació amb la suposició errònia de colinearitat entre tensors.

Utilitzant aquest mateix hamiltonià i partint dels valors obtinguts en aquesta última simulació de l'espectre en mode perpendicular del compost [CeFe], s'ha dut a terme també la simulació de l'espectre en mode paral·lel per al mateix compost. L'espectre enregistrat experimentalment i la seva simulació es mostren a la Figura II. 44.

En aquest cas es pot veure com les bandes simulades estan lleugerament desplaçades de les posicions de les bandes observades a l'espectre experimental. Aquest fet indicaria que el conjunt de valors utilitzat per a la simulació de l'espectre en mode perpendicular no descriu exactament el sistema encara que sí que ho fa de forma aproximada.

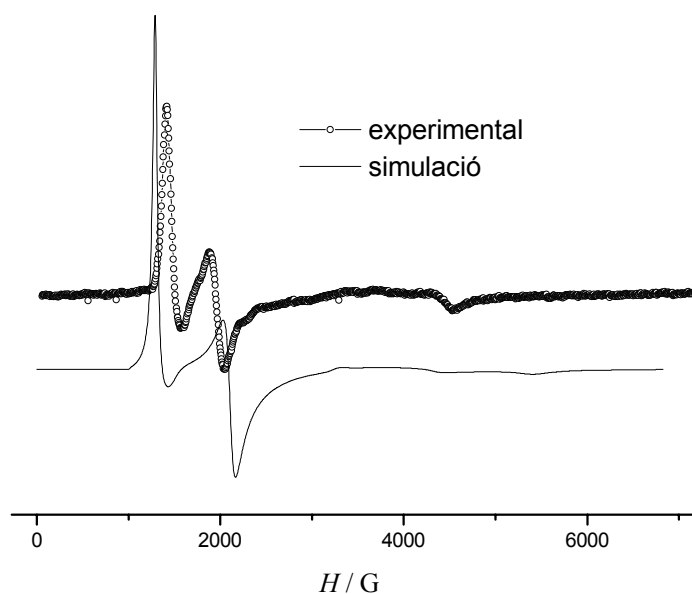


Figura II. 44. Espectre de rpe en banda X i mode paral·lel d'una mostra policristal·lina del compost [CeFe] a 4 K (o) Simulació del mateix espectre (—).

Les mesures de monocristall per al compost [CeFe] es van realitzar en les mateixes condicions i seguint el mateix procediment que per als compostos dinuclears isoestructurals [LaFe] i [CeCo]. La complexitat dels espectres enregistrats per al complex [CeFe] en dificulta el seu estudi. La seva interpretació no ha estat encara possible. Resta pendent la seva simulació que permetrà conèixer l'orientació relativa del tensor J respecte dels tensors g de cadascun dels dos ions.

6.1.2. Discussió dels resultats

A la simulació dels espectres de rpe de tots aquests compostos s'ha treballat amb un valor hipotètic d'espín efectiu: $S_{\text{ef}} = 1/2$ per als ions Fe^{3+} i Ce^{3+} i $S_{\text{ef}} = 1$ per al dinuclear $[\text{CeFe}]$. És important recordar que en els ions amb acoblament espín-òrbita de primer ordre el nombre quàntic d'espín (S) no descriu correctament el sistema. En aquests casos el moment angular d'espín es troba acoblat al moment angular orbital (L) i serà el nombre quàntic J el que descriurà aquesta interacció. Tot i així, al tractar-se d'estudis fets a molt baixa temperatura, es pot considerar que en els ions Kramer (espín semienter) només s'observen les transicions corresponents al doblet de Kramer fonamental les quals, independentment del valor de J d'aquests estats, seran equivalents a les transicions entre dos estats d'espín efectiu $m_s = \pm 1/2$ amb valors del paràmetre g molt diferents de g_e .^{47, 48}

Les estructures de tots tres compostos pertanyen al sistema monocínic $P2_1/n$. La simetria sobre el propi ió Ln^{3+} és inexistent, el que dóna lloc a una anisotropia total (g_x, g_y, g_z). Els valors experimentals de la matriu g d'ions amb baixa simetria poden divergir molt respecte dels valors de g corresponents a cadascun dels doblets de Kramer independents de l'ió. Això és degut principalment al fet que l'estat fonamental de l'ió en aquestes condicions de simetria és realment una mescla dels diferents doblets derivats del nivell J fonamental. Per tant es pot afirmar que **els valors de la matriu g dels ions lantànid(III) dependran fortament de la simetria local de l'ió, o el que és el mateix, del seu camp cristal·lí, donant lloc a un ampli interval de valors.**^{49, 50, 51}

⁴⁷ Misra, S.K.; Chang, Y.; Felsteiner, J.; *J. Phys. Chem. Solids*; **1997**; 58; N°1; 1-11.

⁴⁸ Guskos, N.; Likodimos, V.; Glenis, S.; Typek, J.; Fuks, H.; Wabia, M.; Paschalidis, D.G.; Tossidis, D.; Lin, C.L.; *Eur. Phys. J. B*; **2002**; 28; 277-282.

⁴⁹ Abragam, A.; Bleaney, B.; *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; Dover Publications, New York; **1986**; 276-345.

⁵⁰ Dei, A.; Gatteschi, D.; Pécaut, J.; Poussereau, S.; Sorace, L.; Vostrikova, K.; *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie/ Chemistry*; **2001**; 4; 135-141 / Caneschi, A.; Dei, A.; Gatteschi, D.; Poussereau, S.; Sorace, L.; *Dalton Trans.*; **2004**; 7; 1048-1055.

⁵¹ Misra, S.K.; Isber, S.; *Physica B*; **1998**; 253; 111-122.

A la literatura poden trobar-s'hi diferents valors per al tensor \mathbf{g} de l'ió Ce^{3+} en funció de la naturalesa i simetria de l'entorn cristal·lí de l'ió. Així per exemple, dels ions amb *simetria local ròmbica*, es poden destacar els valors calculats per Misra et al. a partir dels paràmetres del camp cristal·lí determinats per dispersió inelàstica de neutrons per l'ió Ce^{3+} en els compostos $\text{CeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($g_x = 1,23$; $g_y = 1,21$; $g_z = 3,50$) i $\text{CeBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ($g_x = 1,29$; $g_y = 1,21$; $g_z = 3,45$) on en tots dos casos l'ió Ce^{3+} presenta una simetria D_{2h} .⁴⁷

Un any més tard, al 1998, Yamaga et al. van mesurar els valors i direccions del tensor \mathbf{g} de l'ió Ce^{3+} com a substitut del Ca^{2+} en cristalls de LiCaAlF_6 . Aquesta substitució va donar lloc a tres tipus diferents de Ce^{3+} dels quals dos presentaven també una *simetria local ròmbica* amb valors de \mathbf{g} : $g_y = 1,18(1)$; $g_x = 0,84(1)$; $g_z = 1,77(1)$ i $g_y = 1,27(1)$; $g_x = 0,95(1)$; $g_z = 1,54(1)$. En tots dos casos la simetria puntual de l'ió prové d'una distorsió de l'octàedre.⁵²

La substitució de l'ió Y^{3+} pel Ce^{3+} en cristalls del compost $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dóna lloc a centres sense simetria local. Misra et al. van determinar, mitjançant mesures de rpe de monocristall, els valors i direccions del tensor \mathbf{g} per a l'ió Ce^{3+} en aquest entorn amb absència de simetria. Els valors obtinguts són els següents: $g_y = 1,8169$; $g_z = 0,9745$; $g_x = 2,3010$. La mateixa substitució en cristalls de $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dóna lloc a dos tipus d'ions Ce^{3+} no equivalents amb *simetria local monoclínic* i amb els següents valors del tensor \mathbf{g} : $g_y = 1,2669$; $g_z = 0,6261$; $g_x = 3,3000$ per al primer tipus i $g_y = 1,1782$; $g_z = 0,6157$; $g_x = 3,1808$ per al segon. La simetria local de l'ió Ce^{3+} en aquests dos últims casos és C_{2h} .⁵¹ Com es pot observar, en disminuir la simetria local de l'ió de ròmbica a monoclínic o fins a la desaparició total de simetria local, l'anisotropia del tensor \mathbf{g} augmenta considerablement.

Els valors del tensor \mathbf{g} per a l'ió Ce^{3+} obtinguts a partir de la simulació de l'espectre d'una mostra policristal·lina del compost dinuclear $[\text{CeCo}]$ descrit en aquesta Memòria són: $g_x = 1,77$; $g_y = 0,98$; $g_z = 2,82$. L'anisotropia del tensor és molt acusada i

⁵² Yamaga, M. Lee, D.; Henderson, B.; Han, T.P.J.; Gallagher, H.G.; Yosida, T.; *J. Phys.: Condens. Matter*; **1998**; *10*; 3223-3237.

lògicament els resultats obtinguts són més propers als mesurats per Misra et al. en cristalls de $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ i $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ on l'ió Ce^{3+} també presenta una baixa simetria local. L'ió Ce^{3+} del compost dinuclear es caracteritza per l'absència de simetria en el seu entorn cristal·lí. Sembla doncs que el tensor g mesurat per a l'ió Ce^{3+} en el complex d'estudi presenta uns valors raonables i estan dins dels intervals marcats pels valors publicats a la literatura.

Les components del tensor g de l'ió Fe^{3+} a la unitat $[Fe(CN)_6]^{3-}$ han estat mesurades en diverses ocasions diluint aquest complex en una matriu diamagnètica. A la Taula II. 9 es mostra un recull d'alguns dels valors obtinguts junt amb la matriu en què ha estat diluït el $K_3[Fe(CN)_6]$.

Taula II. 9. Valors de les components del tensor g per a l'ió Fe^{3+} en el compost $K_3[Fe(CN)_6]$.

Matriu diamagnètica	Valors de les components del tensor g per a l'ió Fe^{3+}			Referència bibliogràfica
	g_x	g_y	g_z	
KCl	2,079	3,054	0,400	53
NaCl	2,262	2,918	0,635	54
$K_3[Co(CN)_6]$	2,10	2,35	0,91	55
	2,104	2,344	0,902	56
No hi ha matriu	2,04	2,47	0,72	#

Valors de les components del tensor g per a l'ió Fe^{3+} en el compost dinuclear $[LaFe]$ descrit en aquesta Memòria.

Tot i que l'entorn de l'ió Fe^{3+} en el complex $K_3[Fe(CN)_6]$ és sempre octaèdric, en funció de les interaccions establertes amb la resta del compost o de la matriu poden produir-se petites distorsions de l'octàedre. Aquestes variacions en el camp elèctric cristal·lí seran les causants de l'anisotropia del tensor g de l'ió. L'anisotropia de g , doncs, podrà ser

⁵³ Wang, D.M.; de Boer, E.; *J. Chem. Phys.*; **1990**; 92 (8); 4698-4707.

⁵⁴ Wang, D.M.; Meijers, M.; de Boer, E.; *Molecular Physics*; **1990**; 70 (6); 1135-1144.

⁵⁵ Baker, J.M.; Bleaney, B.; Bowers, K.D.; *Proc. Phys. Soc.*; **1956**; LXIX; B; 1205-1215.

⁵⁶ Willems, J.-P.; Clephas, M.P.J.W.; de Boer, E.; *Molecular Physics*; **1993**; 80; 607.

axial si la distorsió de l'octàedre també ho és,⁵⁴ o bé ròmbica com en els exemples de la Taula II. 9. Els valors mesurats per a l'ió Fe^{3+} en el compost dinuclear $[\text{LaFe}]$ descrit en aquesta Memòria mostren clarament el caràcter ròmbic del seu tensor \mathbf{g} i semblen estar d'acord amb la resta de valors publicats a la bibliografia.

Tots els exemples de la Taula II. 9 presenten característiques comunes pel que fa a les direccions principals del tensor \mathbf{g} de l'ió Fe^{3+} :

- només un dels eixos del tensor és paral·lel a un enllaç ferro – cianur.
- els altres dos eixos són paral·lels a les bisectrius dels enllaços ferro – cianur del pla perpendicular a l'eix anterior. (Figura II. 45)

Tot i així mentre que en les mesures fetes amb el KCl o NaCl com a matriu diamagnètica la component més petita del tensor és la paral·lela a un dels enllaços de la molècula, en els casos en què s'ha utilitzat com a matriu el $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ la component més petita del tensor correspon a un dels eixos paral·lels a la bisectriu dels enllaços. Aquesta diferència sembla estar associada a la forta dependència del tensor \mathbf{g} respecte de la distribució electrònica de la molècula i el seu entorn.⁵⁷ De totes maneres aquesta relació no és tan clara ni directa quan els estats de l'ió no són estats d'espín pur sinó que provenen de la interacció entre el moment angular d'espín i l'orbital.

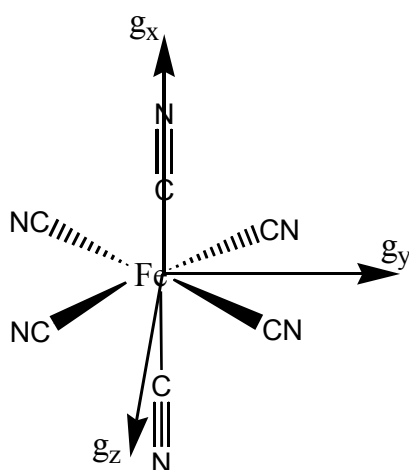


Figura II. 45. Direccions principals habituals del tensor \mathbf{g} en l'octàedre de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

⁵⁷ Willems, J.-P.; Reijerse, E.J.; de Boer, E.; *Molecular Physics*; **1994**; 83; 1155-1169.

Les direccions principals trobades per al tensor \mathbf{g} de l'ió Fe^{3+} en el dinuclear $[\text{LaFe}]$ presenten dues característiques destacables:

- la component més petita del tensor (g_y) està situada de forma paral·lela a un dels enllaços ferro – cianur del complex $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ com en els casos dels centres de Fe^{3+} estudiats amb una matriu diamagnètica de KCl o NaCl .
- els altres dos eixos se situen al pla perpendicular a la component anterior però no coincideixen amb les bisectrius del enllaços ferro – cianur d'aquest pla a diferència de tots els altres exemples presentats a la Taula II. 9.

En algunes ocasions el tensor \mathbf{g} no presenta cap de les seves components paral·lela a un dels enllaços ferro – cianur ni tampoc a les bisectrius del pla perpendicular.^{54, 57} Es desconeix pel moment la causa d'aquest fenomen.

La possibilitat de realitzar un experiment de rpe sobre una mostra monocristal·lina ha permès no només conèixer els valors de les diferents components del tensor \mathbf{g} anisòtrop (g_x, g_y, g_z) dels dos ions sinó també l'orientació de cadascun d'ells dins del cristall. És l'única modalitat d'aquesta tècnica capaç d'aportar aquesta informació i per aquest motiu presenta tant d'interès. Tot i així la interpretació dels resultats pot presentar problemes degut al gran volum de dades recollides en l'experiment i al llarg i feixuc tractament que requereixen.

Els valors del tensor \mathbf{g} del Ce^{3+} i Fe^{3+} obtinguts amb les mesures de rpe de monocristall del compost $[\text{CeCo}]$ i $[\text{LaFe}]$ respectivament són lleugerament diferents als obtinguts a partir dels espectres de les mostres en pols. Aquestes diferències poden ser degudes fàcilment a un error instrumental o de manipulació del goniòmetre de l'aparell de rpe que hagi provocat un desfasament angular en la mesura dels valors de g del cristall.

A més a més d'aquesta anisotropia del tensor \mathbf{g} , els espectres de monocristall enregistrats per a tots dos compostos, $[\text{CeCo}]$ i $[\text{LaFe}]$, presenten d'altres trets característics dels compostos de baixa simetria (monoclínica o triclínica) com per exemple la presència de dues transicions simultànies diferents en els plans xy i yz que

coincideixen en el pla xz (dues unitats moleculars paramagnètiques magnèticament no-equivalents) i l'existència únicament de simetria rotacional cada 180° : en cristalls amb simetria monoclínic, els valors de g es repeteixen cada 180° i els seus valors màxim i mínim mantenen sempre una diferència de 90° per a cada pla mesurat (Figura II. 36 i Figura II. 39).⁵⁸

La base del mètode utilitzat per a la determinació dels valors principals del tensor \mathbf{g} i de les seves direccions respecte d'un sistema de referència x,y,z de treball consisteix en la mesura de la variació angular del valor de g en els plans ortogonals xy , yz i xz . Aquestes mesures permeten la determinació dels elements del tensor g^2 respecte del sistema de referència de treball (x,y,z) . Aquesta matriu de quadrats porta una ambigüetat de signe associada que no sempre serà possible resoldre. Això significa que en els casos en què s'hagin hagut d'utilitzar cristalls diferents per a la mesura o bé un cristall que degut a la seva simetria conté dues o més unitats paramagnètiques amb diferent orientació en la cel·la unitat, com en el cas present, només serà possible resoldre les magnituds dels elements no-diagonals de la matriu però no el seu signe.⁵⁹ Aquesta ambigüetat pot donar lloc a fins quatre possibles solucions dels valors i direccions del tensor \mathbf{g} . L'assignació d'una de les solucions per a cadascun dels compostos problema s'ha realitzat a partir de dos criteris: i) el càlcul de les direccions del tensor \mathbf{g} del Fe^{3+} mitjançant el Model de Solapament Angular ha permès determinar la solució per a l'ió Fe^{3+} , ii) la colinearitat d'una component d'una de les possibles solucions del tensor \mathbf{g} per a l'ió Ce^{3+} amb una de les components del tensor \mathbf{g} per a l'ió Fe^{3+} ha permès assignar una solució per al tensor de l'àtom de Ce. El tensor per a l'altra unitat no-equivalent de la cel·la unitat sorgirà de l'aplicació, sobre el tensor anterior, dels mateixos elements de simetria que transformen una unitat en l'altra.

⁵⁸ Pilbrow, J.R.; Lowrey, M.R.; *Rep. Prog. Phys.*; **1980**; *43*; 433.

⁵⁹ Mabbs, F.E.; Collison, D.; *Electron Paramagnetic Resonance of d-Transition Metal Compounds*; Studies in Inorganic Chemistry; N°16; Elsevier.

6.2. Estudi de sistemes [LnFe] i [LnCo] per rpe de mostres en pols

6.2.1. Resultats experimentals

La dificultat que presenta l'estudi de sistemes polieletrònics amb acoblament espín-òrbita ha limitat l'estudi de mostres monocristal·lines als sistemes de l'Apartat anterior, [LaFe] i [CeCo]. Per a la resta de sistemes dinuclears s'han enregistrat únicament els espectres de rpe de mostres policristal·lines. Tot i així, en molts casos no n'ha estat possible la interpretació.

Sistema [PrFe]

Tenint en compte que l'ió Pr^{3+} té un espín enter, que pot comportar (depenent dels paràmetres del camp cristal·lí) a baixa temperatura un estat fonamental no magnètic, semblava més senzill estudiar directament l'espectre del compost dinuclear [PrFe] amb un espín global efectiu semienter. Les dades magnètiques de l'Apartat 5.1 per a aquest compost indiquen que la interacció magnètica entre l'ió Pr^{3+} i el Fe^{3+} és menyspreable: aquesta observació està d'acord amb l'espectre de rpe a baixa temperatura d'aquest compost si es té present que és molt similar al del dinuclear [LaFe], on només es contempla el Fe^{3+} com a ió paramagnètic (Figura II. 46). Tot i així sembla que en el mode perpendicular les dues bandes a camps baixos s'apropen l'una a l'altra respecte de les seves posicions a l'espectre del compost [LaFe], mentre que en el paral·lel hi ha una única banda. Per tal de quantificar d'alguna manera l'efecte d'aquesta interacció es va dur a terme la simulació dels espectres amb el hamiltonià per a compostos mononuclears utilitzat per al compost [LaFe], i es va observar quina és la desviació dels paràmetres g_i respecte del Fe^{3+} aïllat. El hamiltonià doncs és el següent:

$$\hat{H} = \sum_i g_i^{Fe} \beta H S_i^{Fe}$$

A la banda esquerra de la Figura II. 46 es mostra l'espectre experimental a 4 K en banda X i mode perpendicular del compost [PrFe] junt amb la seva simulació; a la dreta els espectres experimental i simulat per al mateix compost en banda X i mode paral·lel a 4 K.

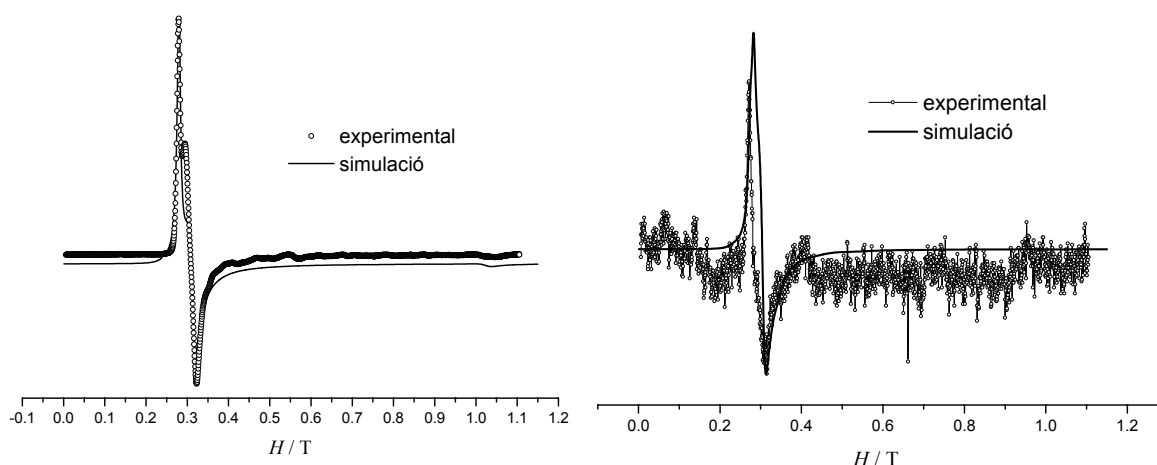


Figura II. 46. Espectres experimentals i simulats del compost dinuclear [PrFe] en banda X a 4 K en mode perpendicular (esquerra) i paral·lel (dreta).

Els valors dels paràmetres obtinguts en la simulació són els següents:

$$g_x = 2,19 \quad g_y = 0,67 \quad g_z = 2,45$$

utilitzant una amplada de banda completament anisòtropa.

Sistema [NdCo]

A partir de l'espectre del compost dinuclear [NdCo] s'han obtingut els valors del paràmetre anisòtrop g de l'ió Nd^{3+} . Aquest ió mostra una anisotropia axial o quasi axial del tensor g que queda reflectida en la simulació de l'espectre en banda X i mode perpendicular a 4 K a la Figura II. 47.

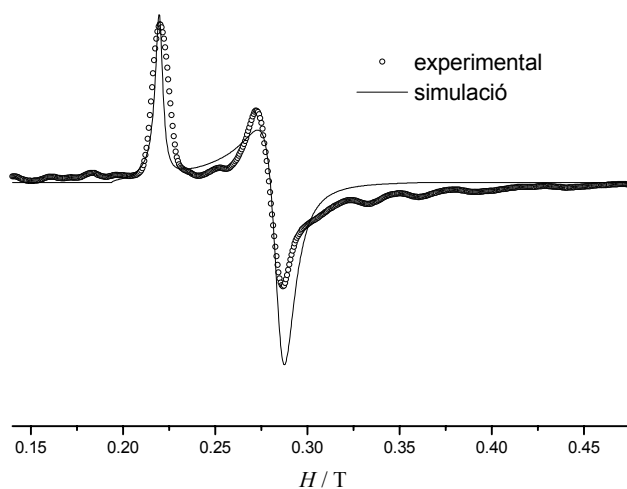


Figura II. 47. Espectre experimental i simulat del compost dinuclear [NdCo] en banda X a 4 K en mode perpendicular.

L'espectre ha estat simulat amb una amplada de banda isòtropa i amb els valors de g següents:

$$g_x = g_y = 2,37 \quad g_z = 3,07$$

L'ió Nd^{3+} presenta dos isòtops amb espín nuclear $7/2$ i amb una abundància total del 20%. Aquest espín nuclear interacciona amb l'espín electrònic del propi ió Nd^{3+} donant lloc al que s'anomena *acoblament hiperfí* que és el responsable dels satèl·lits que poden observar-se en l'espectre experimental al voltant dels dos senyals principals i que s'està treballant per intentar simular-los.

Pel que fa a l'espectre del dinuclear [NdFe], no ha estat possible encara trobar els paràmetres que permeten simular-lo: cal seguir-hi treballant.

Sistema [EuFe]

L'ió Eu^{3+} té un estat fonamental no magnètic i per tant el valor de g d'aquest estat (l'únic poblat a 4 K) és 0. La interacció amb l'ió Fe^{3+} veï és per tant nul·la a baixa temperatura. Així doncs, com en el cas del [PrFe], l'espectre d'aquest compost es podrà simular mitjançant el mateix hamiltonià d'espín que per al [LaFe] i amb uns valors del

paràmetre g molt similars a aquells de l'ió Fe^{3+} . A continuació es mostren els valors emprats i a la Figura II. 48 es presenten els espectres experimental i simulat en banda X i mode perpendicular a 4 K per a aquest compost.

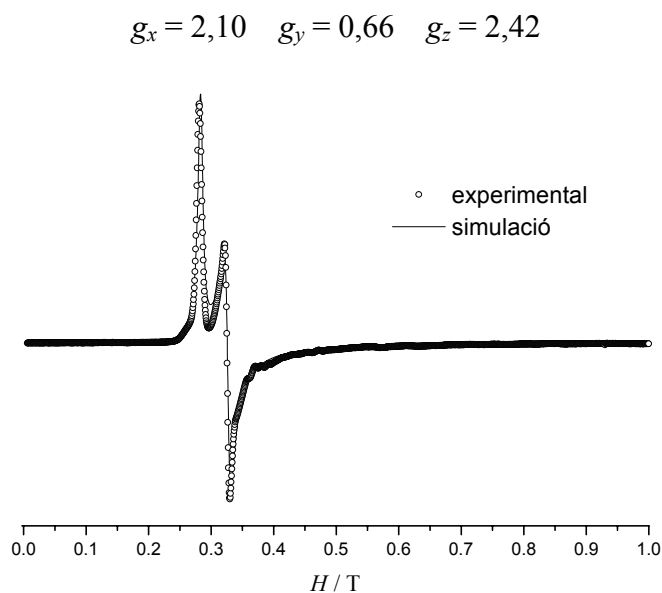


Figura II. 48. Espectre experimental i simulat del compost dinuclear $[\text{EuFe}]$ en banda X a 4 K en mode perpendicular.

Sistemes $[\text{ErCo}]$ i $[\text{ErFe}]$

L'espectre del compost dinuclear $[\text{ErCo}]$ ha estat ajustat⁶⁰ des de 620 fins a 6000 G (Figura II. 49). La dificultat que presenta la simulació de la primera banda o colze a camps baixos ha obligat a no incloure en l'ajust l'interval de camps des de 0 fins a 620 G. Els valors obtinguts utilitzant una amplada de banda anisòtropa són:

$$g_x = 5,29 \quad g_y = 3,89 \quad g_z = 9,04$$

⁶⁰ Stoll, S.; *Spectral Simulations in Solid-State EPR*; Ph. D. Thesis; ETH Zurich; **2003**.

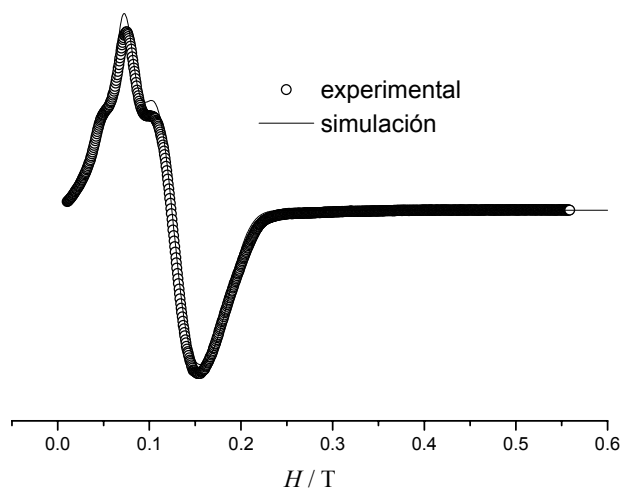


Figura II. 49. Espectre experimental del compost dinuclear [ErCo] en banda X a 4 K en mode perpendicular i el seu corresponent ajust.

Per altra banda va ser possible simular l'espectre del dinuclear [ErFe] prenent com a valors de partida els valors de g trobats anteriorment per a l'ió Er^{3+} i Fe^{3+} . A la Figura II. 50 es mostren els espectres experimentals i simulats en banda X a 4 K tant en mode perpendicular com paral·lel per a aquest compost.

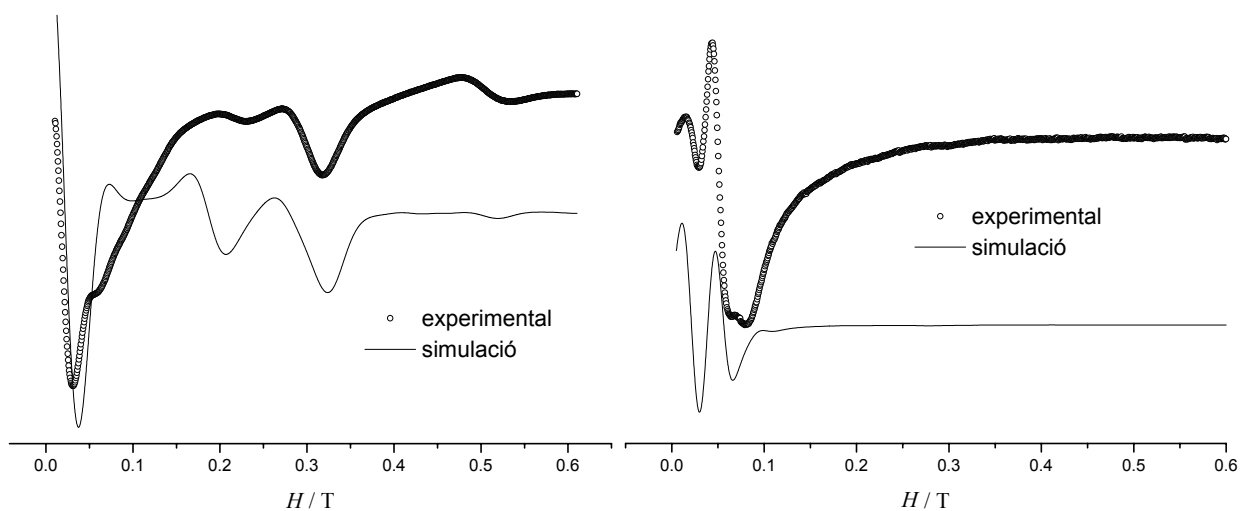


Figura II. 50. Espectres experimentals i simulats del compost dinuclear [ErFe] en banda X a 4 K en mode perpendicular (esquerra) i paral·lel (dreta).

Els valors dels paràmetres usats en aquesta simulació són els que es mostren a continuació:

$$\begin{aligned} g_x^{Fe} &= 2.04 & g_x^{Er} &= 4.20 \\ g_y^{Fe} &= 0.52 & g_y^{Er} &= 4.20 \\ g_z^{Fe} &= 2.47 & g_z^{Er} &= 9.21 \end{aligned}$$

$$J_x = 0.78\text{cm}^{-1} \quad J_y = 0.46\text{cm}^{-1} \quad J_z = 0.17\text{cm}^{-1}$$

utilitzant una amplada de banda isòtropa de 200 G.

6.2.2. Discussió dels resultats

Sistemes [PrFe] i [EuFe]

Els ions Pr^{3+} i Eu^{3+} són ions d'espín enter amb configuració electrònica f^2 i f^6 respectivament. Degut a l'acoblament espín-òrbita el nivell fonamental abans del desdoblament del camp cristal·lí és el $^3\text{H}_4$ per al Pr^{3+} i $^7\text{F}_0$ per a l' Eu^{3+} . En el primer cas, l'efecte del camp cristal·lí dóna lloc a diferents estats dels quals el fonamental té un valor de $m_j = 0$ i per tant no és magnètic. En el segon cas el nivell fonamental de l'ió té, ja de per si, una naturalesa no magnètica. És per aquesta raó que els espectres dels compostos [PrCo] i [EuCo] no mostren cap banda ni tan sols a 4 K (cal recordar que a alta temperatura la ràpida relaxació dels lantànids generalment impedeix veure'n les transicions). Per aquesta raó es van estudiar directament els espectres dels compostos dinuclears [PrFe] i [EuFe]. Com era d'esperar, presenten les mateixes bandes que l'espectre de l'ió Fe^{3+} aïllat en el compost [LaFe] però amb lleugers desplaçaments respecte de les posicions d'aquest últim. Els valors del paràmetre g de les bandes dels tres espectres es mostren a la Taula II. 10.

Taula II. 10. Valors del paràmetre g de l'ió Fe^{3+} per als diferents compostos on els espectres han estat simulats a partir d'un hamiltonià monoatòmic anisòtrop.

[LnFe]	g_x	g_y	g_z
[LaFe]	2,04	0,72	2,47
[PrFe]	2,19	0,67	2,45
[EuFe]	2,10	0,66	2,42

Tant a partir de les dades magnètiques com dels espectres de rpe a 4 K d'aquests compostos es pot deduir que la interacció magnètica entre ions no és quantificable almenys amb aquestes tècniques. Els desplaçaments de les bandes en els compostos de Pr^{3+} i Eu^{3+} respecte de les bandes pròpies de l'ió Fe^{3+} aïllat podrien ser degudes a febles interaccions de l'ió Fe^{3+} amb estats excitats de l'ió Pr^{3+} ($m_j = \pm 1$; $m_j = \pm 2$;...) o amb el primer nivell excitat de l'ió Eu^{3+} (${}^7\text{F}_1$) que podrien ser tèrmicament accessibles fins i tot a 4 K degut a la seva proximitat a l'estat o nivell fonamental.

Sistema [NdCo]

Tot i que l'ió Nd^{3+} presenta, en el compost dinuclear, un entorn cristal·lí completament mancat de qualsevol element de simetria, l'anisotropia del seu tensor \mathbf{g} sembla no ser total sinó únicament axial. A la bibliografia s'han publicat d'altres valors de g per a ions Nd^{3+} de baixa simetria com per exemple els dels ions Nd^{3+} presents en el compost $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ amb els tres valors principals: $g_x = 0,09$; $g_y = 0,08$; $g_z = 6,43$ o aquells presents al compost $\text{NdBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ amb valors de g : $g_y = 1,99$; $g_z = 1,31$; $g_x = 2,78$ on, en ambdós casos, l'ió lantànid(III) presenta una simetria local ròmbica (D_{2h}). Els valors publicats per a aquests dos compostos han estat estimats a partir de la determinació experimental dels paràmetres del camp cristal·lí de l'ió.⁴⁷ Els valors observats en el compost dinuclear [NdCo] no coincideixen amb cap d'aquests dos ($g_x = g_y = 2,37$; $g_z = 3,07$) però la diferència de valors entre els dos ions Nd^{3+} de simetria local ròmbica fa pensar en una gran dependència d'aquest paràmetre amb l'entorn. Per altra banda, a la mateixa publicació es mostra com en augmentar la simetria de l'ió a tetragonal, aquest mostra una anisotropia axial del tensor \mathbf{g} com en el compost $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ on $g_x = g_y =$

2,13; $g_z = 3,6$. Casualment aquests valors concorden molt millor amb els observats en el compost dinuclear [NdCo] tot i que no es tracti d'ions amb la mateixa simetria local.

Sovint, com ja s'havia comentat a l'Apartat anterior, es pot observar una estructura hiperfina anisòtropa en els espectres de Nd^{3+} deguda als isòtops ^{143}Nd i ^{145}Nd els quals tenen un espín nuclear $I = 7/2$. Aquest és també el cas de l'espectre del compost dinuclear [NdCo].

Sistemes [ErCo] i [ErFe]

En el si d'un entorn de simetria local ròmbica (D_{2h}) com en els casos dels compostos $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ i $\text{ErBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, l'ió Er^{3+} presenta els valors principals del paràmetre g : $g_x = 7,83$; $g_z = 3,78$; $g_y = 8,17$ i $g_x = 7,81$; $g_z = 4,73$; $g_y = 9,03$ respectivament,⁴⁷ obtinguts a partir de mesures experimentals dels paràmetres de camp cristal·lí. En una publicació de l'any 1991 es presenten els resultats per al compost $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ de la determinació experimental per rpe dels valors principals del tensor g de l'ió Er^{3+} que són els següents: $g_x = 7,1$; $g_z = 4,1$; $g_y = 8,4$.⁶¹ Sembla que l'ió Er^{3+} del compost dinuclear [ErCo] segueixi una tendència similar als observats a la literatura al presentar valors molt elevats del paràmetre g per al nivell fonamental ($g_x = 5,29$; $g_y = 3,89$; $g_z = 9,04$). Les diferències entre conjunts de valors del paràmetre g per a l'ió Er^{3+} són probablement degudes a camps cristal·lins de diferent naturalesa, els quals donaran lloc a doblets de Kramer originats a partir de combinacions lineals diferents dels estats $|15/2, \pm m_j\rangle$ del nivell fonamental $^4I_{15/2}$ en funció de la simetria del camp cristal·lí al voltant de l'ió Er^{3+} . Per la mateixa raó, si l'ió Er^{3+} presenta un camp cristal·lí de simetria tetragonal (D_{2d}), l'anisotropia del tensor disminuirà i s'observaran valors de g com els publicats per Misra et al. l'any 1999: $g_z = 1,950$; $g_x = 4,512$; $g_y = 4,697$.⁶²

⁶¹ Eremin, M.V.; Kurkin, I.N.; Rodionova, M.P.; Salikhov, I.Kh.; Sedov, L.L.; Tagirov, L.R.; *Superconductivity*; **1991**; 4; 625.

⁶² Misra, S.K.; Isber, S.; Capobianco, J.A.; Cavalli, E.; *Chemical Physics*; **1999**; 240; 313-318.

La simulació de l'espectre de rpe del compost dinuclear [ErFe], en banda X a 4 K tant en mode perpendicular com paral·lel, sembla indicar que l'ió Er^{3+} tendeix a adoptar una simetria amb un major caràcter axial en interaccionar amb l'ió Fe^{3+} a través del lligand pont cianur. Això és el que indiquen els valors g_x i g_y d'aquest ió en tendir ambdós cap a un mateix valor pròxim a 4,20, mentre que g_z es manté amb un valor del mateix ordre que en el compost [ErCo]. Les tres components del tensor \mathbf{J} presenten uns valors d'entre 0 i 1 cm^{-1} i per tant estan d'acord una vegada més amb els valors previsibles per a la interacció entre ions $d-f$.

La dificultat que presenta la simulació de tots aquests espectres requereix l'ús simultani de tècniques complementàries per a poder acotar i determinar els valors principals del paràmetre g de cada ió lantànid(III) així com la magnitud de l'intercanvi anisòtrop amb l'ió Fe^{3+} .

Algunes de les estratègies seguides a tal efecte són:

- ajust de les dades magnètiques ($\chi_M T$ vs. T i M vs. H) a baixa temperatura per obtenir un conjunt de valors dels paràmetres g i J per a cadascun dels ions Ln^{3+} que estiguin d'acord amb els obtinguts a partir dels espectres de rpe.
- determinació dels paràmetres del camp cristal·lí dels ions Ln^{3+} a partir de les mesures magnètiques.
- ús de l'espectroscòpia Mössbauer aplicada als compostos dinuclears [LnFe].

Actualment s'estan desenvolupant aquests estudis i/o mesures però els resultats són encara preliminars i no s'han pogut extreure conclusions definitives per al conjunt de compostos estudiats.

ABSTRACT

The magnetic interaction $M^{n+} - Ln^{3+}$ could in principle be better understood when the $3d-4f$ molecular units are found to be isolated from each other in the crystal lattice. Pursuing this line of analysis, this chapter will present, characterize, and study the magnetic properties of new $3d-4f$ cyanide-bridged dinuclear compounds, using $[M(CN)_6]^{3-}$ units where $M^{3+} = Fe$ and Co .

Two isostructural families of dinuclear compounds were prepared with the formula: $[Ln(DMF)_4(H_2O)_3(\mu-CN)M(CN)_5] \cdot nH_2O$ where $M^{3+} = Fe, Co$ and $DMF = N,N'$ -dimethylformamide, abbreviated as $[LnM]$. The structures were solved by single crystal X ray diffraction for compounds $[LaFe]$, $[CeFe]$, $[PrFe]$, $[SmFe]$, $[TmFe]$, $[YbFe]$, $[CeCo]$, $[NdCo]$, $[SmCo]$ and $[YbCo]$. The isostructurality of the rest of the compounds was proved using powder X-ray diffraction methods. They all show a monoclinic unit cell with space group $P2_1/n$ or its equivalent $P2_1/c$ where the discrete heterometallic dinuclear entities are connected through a weak supramolecular net based on hydrogen bonds.

The $[LnCo]$ compounds were studied by nuclear magnetic resonance: preliminary 1H -RMN experiments showed the high lability of the Ln^{3+} -ligand bonds in solution, a situation which makes its study possible only in the solid state. Therefore, $^{13}C\{^1H\}$ -CP-MAS-RMN experiments were performed and the collected spectra showed a considerable difference between the behaviour of the paramagnetic Ln^{3+} ions of the first and the second half of the rare earth series.

The magnetic behaviour of the $[LnFe]$ dinuclear compounds was studied using the qualitative approach that has already been described in Chapter I (Section 4). The isostructural compounds with diamagnetic $[Co(CN)_6]^{3-}$ units allowed the isolation of every lanthanide spin-orbit and crystal-field effect and the compound $[LaFe]$ was used in order to isolate the Fe^{3+} magnetic component maintaining the same crystal environment. The results showed no appreciable $Ln^{3+}-Fe^{3+}$ magnetic interaction for

[PrFe], [SmFe], [EuFe], [ErFe] and [YbFe] compounds, while an antiferromagnetic interaction was observed for the [CeFe], [NdFe], [GdFe] and [DyFe] compounds. Finally, a ferromagnetic interaction was observed for [TbFe], [HoFe] and [TmFe] compounds. The presence of the hydrogen bond net in the solid state could mask the real intradinuclear magnetic interaction in some cases; therefore, the conclusions extracted from this study should be cautiously interpreted. The lack of anisotropy in the Gd^{3+} ion allowed the fit of the magnetic data of the [GdFe] dinuclear compound. An anisotropic Hamiltonian of the type $\hat{H} = JS_1S_2 + \sum_{i=1-2} H\beta g_i S_i$ was used in the fit where the anisotropic g values of the Fe^{3+} ion were extracted from the low temperature EPR spectrum of the [LaFe] compound and were fixed in the fit. The result of the fit gave an isotropic g value of 2.03 for the Gd^{3+} ion and the magnetic interaction constant (J) presented a value of 0.46 cm^{-1} , confirming the antiferromagnetic nature of the Gd^{3+} - Fe^{3+} interaction.

The results observed for the [LnFe] compounds were compared with the results of other $3d$ - $4f$ or $4f$ -radical families of compounds in order to study the evolution of the magnetic interaction along the lanthanide series. The trend observed for most of the previous series of compounds seems to be in accordance with the theories proposed first by Gatteschi et al. and later by Kahn et al. and where the general ferromagnetic Gd^{3+} - Cu^{2+} interaction was explained in terms of a spin polarization of the unpaired $3d$ electron of the Cu^{2+} ion that would occupy the empty $6s$ orbital of the Gd^{3+} ion, or else by an interaction of the ground $4f^7$ - $3d^9$ and the excited ($4f^7 5d^1$)- $3d^8$ configurations of the Gd^{3+} - Cu^{2+} pair respectively. In any case, Hund's rule would give rise to a ferromagnetic high spin ground state for this pair of ions. Kahn et al. extrapolated this theory to other Ln^{3+} - Cu^{2+} systems for which the interaction was supposed to be antiferromagnetic for the first half of the rare earth series and ferromagnetic for the second, depending only on the nature of the spin-orbit coupling of the Ln^{3+} ion.

Several examples of new Gd^{3+} - Cu^{2+} complexes and other Ln^{3+} - M^{n+} or Ln^{3+} -radical systems, such as the [LnFe] dinuclear compounds presented in this chapter, have recently shown discrepancies with the previous theories. New theoretical studies have

recently been published and some are still being developed. Rudra et al. seem to have proven the dependence of the $\text{Ln}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$ magnetic interaction on two main factors: 1) the electronic interorbital repulsions between $4f$ electrons and 2) the crystal-field splitting of the energetic levels of the Ln^{3+} ion. These two factors can lead to different magnetic interactions in the same $\text{Ln}^{3+}\text{-Cu}^{2+}$ pair giving an explanation of the experimental results published in the literature. Extrapolating these results to other $\text{Ln}^{3+}\text{-M}^{n+}$ systems, it seems obvious to think that the magnetic interaction is not really an intrinsic property of the Ln^{3+} ion, like the spin-orbit coupling, but a property depending on external characteristics such as the crystal-field environment and the structure of the compound.

Single crystal magnetic measurements were performed for the $[\text{CeCo}]$ and $[\text{CeFe}]$ compounds in order to study their crystal magnetic anisotropy. Due to the monoclinic symmetry of the crystals, one of the crystal anisotropy axes is parallel to the b crystal axis while the other two lie on the ac plane. The decrease of the difference between the maximum and the minimum values of χ_M with increasing temperature shows the disappearance of the anisotropy in the crystal due to the thermal population of excited crystal-field states. The angular shift of the maximum and minimum values of χ_M value for the $[\text{CeFe}]$ compound seems to be a new proof of the existence of anisotropic magnetic exchange between these two ions.

Preliminary photomagnetic measurements for the different compounds presented in this project were performed using different wavelengths from infrared to ultraviolet radiations. No positive results were obtained for any of the studied compounds. Sato et al. has published information on the behaviour of the $[\text{NdCo}]$ and $[\text{NdFe}]$ dinuclear compounds discussed here. The same author shows a photoexcited state that has been explained from the point of view of a charge transfer or polarization to the transition metal. This photoexcited state can be extended to the whole solid due to the cooperativity between dinuclear molecules through intermolecular interactions. Such interactions cause the life of the species to be long enough to allow measurement, since the relaxation mechanisms are partially disabled.

The values and directions of the anisotropic components of the \mathbf{g} tensor for the Fe^{3+} and Ce^{3+} ions were calculated from the single-crystal EPR spectra of the $[\text{LaFe}]$ and $[\text{CeCo}]$ compounds, respectively. The values of the components agree in both cases with the values obtained from the simulations of the low-temperature powder X-band EPR spectra. The directions of the components were chosen on the following criteria: 1) the partial coincidence of the \mathbf{g} experimental directions for Fe^{3+} ion in the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ unit with those calculated by the Angular Overlap Model (AOM) theory and 2) the colinearity of one component of the Ce^{3+} ion \mathbf{g} tensor with one component of the Fe^{3+} ion \mathbf{g} tensor. The complexity of the single crystal EPR spectra for the $[\text{CeFe}]$ compound has made their interpretation impossible until now. In any event, the low temperature powder EPR spectra in X-band using both perpendicular and parallel modes were recorded for this compound. The profile of the spectra clearly proves once again the existence of a magnetic exchange between Ce^{3+} and Fe^{3+} ions. The simulation of the two spectra shows very low values for the J_i exchange coupling constant which is in agreement with the values expected for a mixed $3d$ - $4f$ compound, since the overlap of the magnetic $3d$ and $4f$ orbitals is very weak.

The magnitudes of the \mathbf{g} tensor measured for both compounds are in accordance with other Ce^{3+} or $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ions published in the literature. In all cases, the g values (g_x , g_y , g_z) show a high dependence on the crystal-field symmetry on the ion. In low symmetry orbitally degenerated sites, the different Kramer doublets are mixed, giving rise to new states combination of different $\pm m_j$ levels. The symmetry of the Ln^{3+} ion is inversely proportional to the anisotropy of the \mathbf{g} tensor. The directions of the \mathbf{g} tensor components of the Fe^{3+} ion in a hexacyano coordinated environment are generally parallel to one C-N bond and parallel to the bisectors of the C-N ligands of the plane perpendicular to the first component. The \mathbf{g} tensor of the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ion of the $[\text{LaFe}]$ compound shows some deviations from this trend, but the reasons for the different behaviour have not yet been explained.

The $[\text{PrFe}]$ and $[\text{EuFe}]$ low temperature powder EPR spectra in X-band were also recorded. Due to the non-magnetic spin ground state of the respective Ln^{3+} ions involved in these compounds, the profile of their EPR spectrum was almost identical to

the spectrum of the [LaFe] compound with slight deviations from it. No appreciable magnetic interaction between these Ln^{3+} ions and the Fe^{3+} ion could be observed, even with EPR techniques, in accordance with what was already seen in the magnetic measurements. The [NdCo] spectrum shows an axial anisotropy of the \mathbf{g} tensor of the Nd^{3+} ion. Moreover, the hyperfine coupling between the electronic and nuclear spins of the ion can be observed in the spectrum even though its simulation has not yet been possible. An approach to the simulation of the [ErFe] dinuclear compound low temperature powder EPR spectra in X-band in both perpendicular and parallel mode was used: the simulations indicate a very low magnitude of the anisotropic magnetic exchange constant ($J_i < 1 \text{ cm}^{-1}$) as was already expected.

The difficulties found in the simulation of the EPR spectra of the [LnCo] and [LnFe] compounds make essential the simultaneous use of complementary techniques that could help in the determination of the principal values of the \mathbf{g} and \mathbf{J} tensors for the different Ln^{3+} ions and [LnFe] compounds, respectively. Such strategies could be the fit of the magnetic data in order to obtain the g_i and J_i values as well as the crystal-field parameters of the Ln^{3+} ions. Another technique already applied to the [LnFe] compounds is Mössbauer spectroscopy, for which the results are not yet clear.

ASSOCIATED PUBLICATIONS

Synthesis and Characterization of Heterodinuclear Ln^{3+} - Fe^{3+} and Ln^{3+} - Co^{3+} Complexes, Bridged by Cyanide Ligand (Ln^{3+} = lanthanide ions). Nature of the Magnetic Interactions in the Ln^{3+} - Fe^{3+} Complexes. Albert Figuerola, Carmen Díaz, Joan Ribas, Vassilis Tangoulis, Jaume Granell, Francesc Lloret, José Mahía and Miguel Maestro, *Inorganic Chemistry*, **2003**, 42, 641.