
CAPÍTOL I
INTRODUCCIÓ

CONTINGUTS

1. Breu introducció al Magnetisme Molecular	5
1.1. Generalitats sobre el magnetisme molecular	5
1.2. El factor <i>g</i>	8
1.3. Acoblament magnètic en compostos polinuclears.....	10
1.4. Materials magnètics	12
1.4.1. Imants de base molecular.....	12
1.4.2. Imants unimoleculars.....	14
1.5. Generalitats sobre l'espectroscòpia de ressonància paramagnètica electrònica	16
2. Elements del bloc <i>f</i>.....	19
2.1. Origen de la família dels lantànids	19
2.2. Propietats generals i aplicacions dels ions lantànids	24
2.3. Propietats magnètiques dels ions lantànid(III).....	29
2.3.1. Aproximació de l'ió lliure.....	31
2.3.2. Teoria del Camp Cristal·lí.....	35
2.3.3. L'efecte Zeeman	36
3. Objectius del treball.....	37
4. Metodologia d'estudi magnètic dels compostos mixtos <i>d-f</i> presentats.....	42
4.1. Descripció breu del mètode	42
4.2. Antecedents del mètode	44
5. Tècniques i aparells utilitzats.....	46
ABSTRACT (in English)	49

CAPÍTOL I

INTRODUCCIÓ

1. Breu introducció al Magnetisme Molecular

Per tal d'interpretar correctament els resultats obtinguts en l'estudi magnètic dels compostos que es presentaran en els propers capítols de la Memòria, cal introduir abans una sèrie de conceptes bàsics sobre la tècnica i el comportament magnètic previsible en ions d^n i/o f^n .

1.1. Generalitats sobre el magnetisme molecular

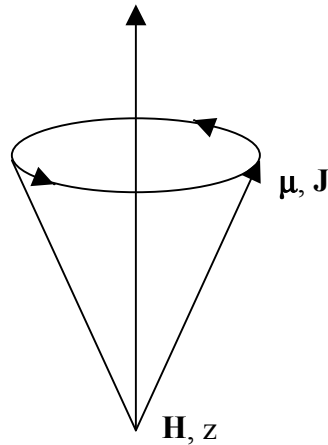
Una substància paramagnètica es defineix com aquella que adquireix un moment magnètic (μ) quan es troba sota la influència d'un camp magnètic extern \mathbf{H} (o \mathbf{B}). Aquest moment magnètic adquirit prendrà la direcció paral·lela del camp magnètic extern i la seva intensitat serà funció del mateix camp. En absència de camp, cadascun dels dipols o moments magnètics individuals s'orienten a l'atzar donant lloc a un moment magnètic net igual a zero. En canvi l'aplicació d'un camp magnètic extern reorienta els moments individuals i acaba donant lloc a un moment magnètic net total diferent de zero.

Suposant en primer lloc un ió lliure sense la influència del camp dels lligands, el moment magnètic és proporcional al moment angular resultant (\mathbf{J}) de l'ió. Ambdós estan relacionats mitjançant la constant giromagnètica (γ) de la següent manera:

$$\mu = \gamma \mathbf{J} \quad (1)$$

Cal recordar que \mathbf{J} és la suma vectorial de \mathbf{L} (component orbital) i \mathbf{S} (component d'espín). En el moment en que s'aplica el camp magnètic extern \mathbf{H} es produeix un

acoblament entre aquest i el moment magnètic $\boldsymbol{\mu}$ que es posa de manifest a partir de la precessió uniforme dels vectors $\boldsymbol{\mu}$ i \mathbf{J} al voltant de \mathbf{H} amb una velocitat angular ω_L . (Esquema I. 1)



Esquema I. 1. Precessió del moment magnètic $\boldsymbol{\mu}$ al voltant del camp magnètic aplicat \mathbf{H} .

L'energia del dipol magnètic, que gràficament es representaria a partir de la projecció del vector $\boldsymbol{\mu}$ sobre \mathbf{H} o sobre l'eix z (μ_z), es manté constant i s'anomena *energia de Zeeman* (E):

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -\mu_z H \quad (2)$$

Aquests valors d'energia, o el que és el mateix, els valors de μ_z , estan fixats quànticament.

Tal com s'ha dit, el moment angular total d'un sistema polieletrònic (\mathbf{J}) té associada una component orbital (\mathbf{L}) i una d'espín (\mathbf{S}), essent \mathbf{J} la suma vectorial de \mathbf{L} i \mathbf{S} . Tenint en compte que \mathbf{S} és quelcom *inherent* a qualsevol electró o sistema polieletrònic, però que \mathbf{L} pot ser zero, es poden donar dues situacions diferents:

- a) sistemes que només presenten **moment angular d'espín** ($\mathbf{L} = \mathbf{0}$) En aquests casos el valor del moment magnètic $\boldsymbol{\mu}$ serà el següent:

$$\boldsymbol{\mu}^S = g_s \beta (S(S+1))^{1/2} \quad \mu_z^S = -g_s \beta m_S \quad (4)$$

- b) sistemes que presenten **moment angular orbital i d'espín ($L \neq 0$)** . En aquests casos el valor del moment magnètic $\boldsymbol{\mu}$ serà el següent:

$$\boldsymbol{\mu}^J = g_J \beta (J(J+1))^{1/2} \quad \mu_z^J = -g_J \beta m_J \quad (5)$$

on L , S i J són els nombres quàntics corresponents al moment angular orbital, d'espín i total respectivament, on m_S i m_J són cadascun dels estats de l'ió derivats de l'aplicació del camp magnètic extern \mathbf{H} i representen les orientacions quantitzades permeses del vector moment magnètic $\boldsymbol{\mu}^S$ i $\boldsymbol{\mu}^J$ respectivament i on β (μ_B) és la constant del Magnetó de Bohr que té un valor de $4,67 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-1}/\text{G}$.

Aquest plantejament és vàlid per als ions lliures. En el cas dels elements del bloc d el camp cristal·lí o camp dels lligands, és una pertorbació de tal magnitud que, especialment per als elements $3d$, s'ha d'aplicar abans de l'acoblament espín-òrbita. Això comporta un fet molt important: L deixa de tenir el sentit que tenia a l'ió lliure perquè el camp dels lligands el bloqueja al menys de forma parcial. Cal parlar d'un altre L que sol anomenar-se L' . La pregunta que immediatament es planteja és, quin és el valor de L' per a cada possible cas?

Suposant simetria O_h o T_d , el camp dels lligands desdobra els termes de l'ió lliure donant com a terme fonamental nous termes anomenats T, E o A. Es pot demostrar que per a un terme T el valor del nombre quàntic L' és 1 mentre que per termes E i A, $L = 0$.

Per tant, els termes T seguiran –en primera aproximació– les regles de la suma vectorial dels moments angulars L i S per donar el moment angular total J , tal com s'ha comentat abans. Es diu que aquests termes presenten *acoblament espín-òrbita* de primer ordre. El cas més conegut entre els elements $3d$ és el de l'ió Co^{2+} , el terme fonamental del qual és ${}^4T_{1g}$.

Els termes E i A tenen $L = 0$. Per tant podem dir que no presenten acoblament espín-òrbita de primer ordre i només serà important la part d'espín. Ara bé, encara que a energies molt altes (de l'ordre dels espectres electrònics) un terme A o E té termes excitats no-poblats, amb els que interacciona. Aquesta interacció s'anomena *acoblament espín-òrbita de segon ordre*.

Un dels efectes més importants tant de l'acoblament espín-òrbita de primer com de segon ordre és llur influència sobre el paràmetre g .

1.2. El factor g

El paràmetre g que apareix en les fórmules (4) i (5) és, a la pràctica, una mesura de l'obertura o desdoblament dels estats $\pm m_s$, o $\pm m_j$ en aplicar un camp magnètic. El paràmetre g dóna una idea de la contribució orbital i d'espín en el moment angular total i per tant pot presentar valors molt diferents.

Si només existeix la **component d'espín** el paràmetre g s'anomena *correcció electrodinàmica quàntica* o bé *factor de Landé*:

$$g = g_s = g_e = 2,0023 \text{ (per a l'electró lliure)}$$

Ara bé, això no es pot donar mai, perquè un electró en condicions estàndards de la Química pertany a un àtom i, per tant, "està" en un determinat orbital, la qual cosa li proporciona una contribució orbital.

Quan existeix **contribució orbital i d'espín** (i això és sempre) el valor de g dependrà de la naturalesa de l'acoblament espín-òrbita. Recordem que aquest acoblament espín-òrbita pot ser de primer ordre (termes T) o de segon ordre (termes A, E).

(a) Quan hi ha acoblament espín-òrbita de primer ordre, la qual cosa vol dir que L és diferent de zero, el valor de g es pot conèixer a partir de l'anomenada fórmula de Landé (fixant $g_L = 1$ i $g_e = 2,0023$):

$$g = g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (6)$$

Una altra forma de considerar el problema - més realista per a compostos de coordinació - és considerar les dues components orbital i d'espín en el sistema sense que estiguin acoblades, més un terme independent que descriu l'acoblament entre elles. Aleshores l'operador hamiltonià es pot escriure com:

$$\hat{H} = \lambda LS + \beta H(L + g_e S) \quad (9)$$

on λ és la constant d'acoblament espín-òrbita.

Si l'acoblament espín-òrbita és de primer ordre, com és el cas dels compostos de coordinació amb terme fonamental T (ions d^n) o la majoria d'ions Ln^{3+} , el valor de g pot allunyar-se varies unitats respecte del valor de g de l'electró lliure (g_e).

(b) Quan no hi ha acoblament espín-òrbita de primer ordre (termes A , E en simetria O_h i T_d), L és igual a 0, però cal introduir la pertorbació de l'acoblament espín-òrbita de segon ordre. Aleshores es pot treballar amb operadors únicament d'espín i la contribució orbital s'inclourà en d'altres termes parametritzats, per exemple en el valor de g .

Si el sistema estudiat és monoelectrònic o polielectrònic no distorsionat, el hamiltonià corresponent serà senzillament la simplificació del hamiltonià (9)

$$\hat{H} = g_s \beta H S \quad (9b) \quad E(m_s) = g_s \beta m_s H$$

en el que el valor de g_s tindrà la contribució orbital de segon ordre. Es pot demostrar que, de forma general, $g_s = g_e - n\lambda/\Delta$, on n és un número que depèn del terme i de la direcció del camp magnètic si el sistema és anisòtrop; λ és el paràmetre d'acoblament espín-òrbita i Δ l'energia de separació entre el terme fonamental i l'excitat.

En sistemes polieletrònics distorsionats s'haurà d'afegir el hamiltonià de **desdoblament a camp nul** (ZFS). El nou hamiltonià i els seus valors propis corresponents són:

$$\hat{H} = g_s \beta H S + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] \quad (10) \quad E(m_S) = g_s \beta H m_S + m_S^2 D \quad (11)$$

A més del paràmetre escalar de desdoblament a camp nul D , a vegades s'ha d'afegir un nou paràmetre anomenat E . El paràmetre D expressa l'anisotropia de caràcter axial mentre que l' E expressa l'anisotropia dins del pla equatorial de la molècula.

De fet, amb aquesta aproximació, g_s és, en realitat, un tensor que es pot diagonalitzar buscant els eixos adients. Amb aquesta simplificació queden tres valors de g : g_x , g_y i g_z . Aquests valors són simplement paràmetres adimensionals, diferents normalment de 2,0023, però pròxims a aquest valor.

Si l'*acoblament espín-òrbita és de segon ordre* el valor de g se separa poc del valor de l'electró lliure. Tal com s'ha comentat abans, $g = g_s = g_e - n\lambda/\Delta$, on λ és generalment molt més petita que Δ .

Resum: *El valor de g es desviarà més del valor de l'electró lliure com major sigui el moment angular orbital de l'electró o sistema polieletrònic.*

1.3. Acoblament magnètic en compostos polinuclears

En presència de més d'un ió metàl·lic o d'un ió metàl·lic i un radical orgànic, es pot establir una interacció magnètica entre les dues espècies, de manera que el moment magnètic final no serà senzillament la suma de les contribucions aïllades de cadascuna de les espècies sinó que presentarà un comportament magnètic nou que dependrà de la naturalesa d'aquestes, així com també de la naturalesa i el mode de coordinació del **ligand pont** que les uneix. El mecanisme que permet propagar la interacció magnètica

mitjançant un lligand pont s'anomena **mecanisme de superintercanvi**. El lligand pont pot tenir naturalesa tan orgànica com inorgànica i ha de ser diamagnètic.

L'agregació de dos ions metàl·lics (A i B) en un mateix complex units per un lligand diamagnètic forma els anomenats compostos dinuclears. El hamiltonià d'aquests compostos no estarà format únicament pels hamiltonians individuals dels dos ions A i B sinó que caldrà afegir-hi un hamiltonià d'interacció magnètica entre ambdós:

$$\hat{H} = S_A \mathbf{J}_{AB} S_B \quad (12)$$

on \mathbf{J}_{AB} és un nou tensor que representa la magnitud i direcció de l'acoblament magnètic entre tots dos espins. L'acoblament magnètic pot ser isòtrop, si es manifesta de la mateixa manera en les tres direccions de l'espai, o anisòtrop en cas contrari. Des d'un punt de vista general i teòric el tensor \mathbf{J}_{AB} es pot descomposar en tres components que definiran la naturalesa de l'intercanvi magnètic:

$$\hat{H} = S_A \mathbf{J}_{AB} S_B = J_{AB} S_A S_B + S_A \mathbf{D}_{AB} S_B + \mathbf{G}_{AB} (S_A \times S_B) \quad (13)$$

El primer dels tres termes és isòtrop i indica la naturalesa de l'acoblament, $J_{AB} > 0$ indica un acoblament antiferromagnètic mentre que un valor de $J_{AB} < 0$ es referirà a un acoblament ferromagnètic. Aquest criteri de signes serà vàlid al llarg de tota la Memòria. El segon terme és anisòtrop i descriu un desdoblament a camp nul addicional i aplicat directament a la interacció. L'últim dels termes determina la direcció relativa entre els dos vectors d'espín. Si el terme amb el paràmetre J_{AB} tendeix a orientar els dos espins paral·lela o antiparal·lelament però sempre colineals, el paràmetre G_{AB} els orienta de forma perpendicular entre ells i perpendicular també al vector \mathbf{G}_{AB} . Es tracta d'un producte vectorial i s'anomena terme antisimètric. Els termes anisòtrop i antisimètric solen ser molt petits respecte a la part isòtropa. Per aquesta raó no es tenen en compte, en primera aproximació, en els estudis de les interaccions magnètiques. Per tant, en tot allò que seguirà, el hamiltonià que es farà servir només serà la corresponent part isòtropa:

$$\hat{H} = J_{AB} S_A S_B$$

1.4. Materials magnètics

El conjunt dels anomenats materials magnètics moleculars es pot dividir en dos blocs:

- a) *imants de base molecular*: són aquells materials que s'han sintetitzat a partir de molècules senzilles que coordinades a ions metàl·lics han donat lloc a estructures moleculars amb diferents graus de dimensionalitat des de 0 fins a 3 però que en cap cas formen xarxes iòniques com les observades en els òxids obtinguts pel mètode ceràmic. La dimensionalitat d'aquesta xarxa pot tenir un caràcter covalent o també pot estar construïda a base de forces intermoleculars dèbils de tipus pont d'hidrogen, interaccions π - π i/o dipol-dipol (xarxa supramolecular).
- b) *imants unimoleculars*: aquells que presenten una estructura molecular en què els fenòmens magnètics es produeixen única i exclusivament a l'interior de cadascuna de les molècules. És condició necessària que les molècules estiguin magnèticament aïllades les unes respecte de les altres.

1.4.1. Imants de base molecular

Si un material, en aplicar-li un camp magnètic extern \mathbf{H} , presenta un valor determinat de moment magnètic μ , i aquest moment magnètic no desapareix absolutament en deixar d'aplicar el camp, es dirà que el material presenta memòria magnètica i en aquest cas s'anomenarà **imant**. Tres són els paràmetres que permetran caracteritzar aquest imant: (Figura I.1) la magnetització remanent (M_{rem}) indica quin és el valor de la magnetització del compost quan el camp \mathbf{H} aplicat és nul després d'haver magnetitzat la mostra; el camp coercitiu (H_c) és el camp extern, de signe contrari a l'aplicat per a magnetitzar la mostra inicialment, que caldrà aplicar per tal de reduir a 0 el valor de magnetització de la mostra; i finalment la temperatura crítica o de Curie (T_c) que ens indica la

temperatura per sobre de la qual l'imant deixa de comportar-se com a tal i perd la memòria magnètica.

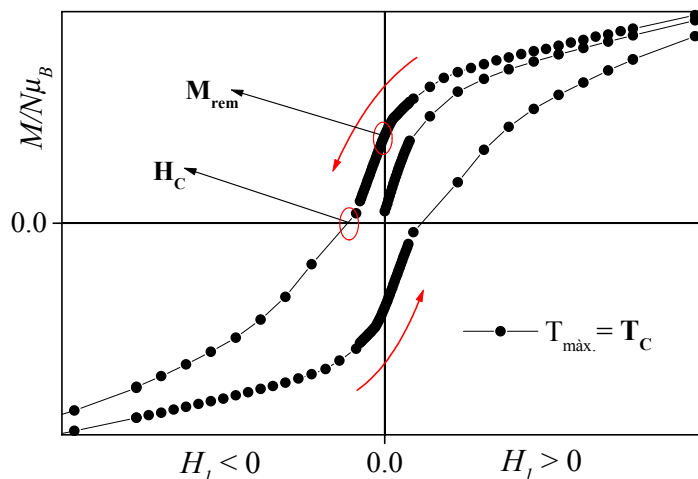


Figura I. 1. Cicle d'histèresi per a un material genèric amb propietats d'imant.

A partir de la dècada dels 60, i amb la publicació per part de H. Wickman et al.¹ del primer ferroimant amb una temperatura crítica (T_c) de 2,46 K, el camp del Magnetisme deixà de pertànyer exclusivament al món de l'Estat Sòlid i dels sòlids convencionals, entesos com a materials formats per xarxes tridimensionals de cations metàl·lics amb anions O^{2-} (o similars) i xarxes metàl·liques. La implantació i desenvolupament d'una nova química, la Química de la Coordinació, va permetre, mitjançant nous mètodes de síntesi, la preparació de nous materials de caràcter molecular que presentaven, en alguns casos, propietats força interessants entre les quals destaquen les magnètiques.

Els avantatges que presenta la Química de la Coordinació i els compostos que se'n deriven respecte de la Química de l'Estat Sòlid i els sòlids convencionals s'enumeren a continuació:²

¹ Wickman, H.H.; Trozzolo, A.M.; Williams, H.J.; Hull, G.W.; Merritt, F.R.; *Phys. Rev.*; **1967**; *155*; 563.

² Turnbull, M.M.; Sugimoto, T.; Thompson, L.K.; *Molecule-Based Magnetic Materials. Theory, Techniques, and Applications*; ACS Symposium Series, 644 (desenvolupat durant el 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies); **1996**

- la síntesi i processat d'aquests compostos es realitza a temperatura ambient o a temperatures pròximes a aquesta i a pressió atmosfèrica o moderada. Això simplifica a nivell instrumental l'obtenció de productes que a més, a diferència dels materials obtinguts per síntesi ceràmica o metal·lúrgica, ara ja podran incloure molècules orgàniques degut a la suavitat de les noves condicions de síntesi.
- la síntesi es duu a terme en general en dissolució i no en fase sòlida com en el cas dels materials sòlids convencionals. Això permet preparar sovint materials cristal·lins i homogenis de composició exactament coneguda i obre les portes a l'obtenció de nous imants solubles.
- el moment magnètic d'aquests compostos està localitzat principalment a l'interior de les molècules, de manera que la modificació de les propietats d'aquests sòlids dependrà bàsicament de la intervenció a nivell molecular més que de les característiques de la xarxa cristal·lina tridimensional. Aquesta intervenció es basa simplement en una modificació de la naturalesa o el mode de coordinació dels lligands pont i/o terminals.

Per altra banda, el principal inconvenient que presenten els materials moleculars és que sempre es tracta de materials magnètics suaus amb camps coercitius baixos a diferència dels obtinguts pel mètode ceràmic que sovint presenten camps coercitius molt més elevats: es tracta, en aquests últims casos, d'imants forts.

1.4.2. Imants unimoleculars

Un dels objectius més perseguits actualment en el camp del Magnetisme Molecular és preparar els anomenats **Imants Unimoleculars** o **SMM** (Single-Molecule Magnets). Per a la preparació d'aquests materials es parteix d'unitats moleculars petites que per reacció amb d'altres unitats poden formar complexos moleculars polinuclears discrets ben caracteritzats amb espín elevat i anisotropia magnètica. Aquests compostos presenten l'avantatge que el seu comportament magnètic depèn únicament de la molècula polinuclear i per tant és allà on es troba l'únic centre d'emmagatzematge d'informació magnètica del material. Això permet, teòricament, assegurar-ne les

propietats com a imant fins i tot en dissolució. Aquestes molècules presenten uns estats magnètics moleculars determinats amb energies quantitzades i això permet observar fenòmens com ara l'*efecte túnel*.³ Per tal de poder comportar-se com a SMM cal que es compleixin una sèrie de condicions:⁴

- la molècula ha de presentar un terme fonamental amb un *valor d'espín* (S) *elevat* que permeti pensar en la possibilitat de retenir un moment magnètic significatiu en absència de camp magnètic extern.
- cal que la molècula presenti anisotropia magnètica per tal que el desdoblament a camp nul (ZFS) pugui destruir la degeneració energètica dels diferents estats $\pm m_s$ del terme fonamental. És imprescindible que el *terme* D del desdoblament a camp nul tingui un *valor negatiu* ja que és l'única manera que siguin els estats de major valor de m_s els estats fonamentals i no el $m_s = 0$ que no seria magnètic (o $m_s = 1/2$, poc magnètic).
- l'energia d'activació per a poder passar de l'estat $+m_s$ al $-m_s$ (E_a) dependrà del desdoblament a camp nul (ZFS) de l'ió i del valor m_s fonamental, d'acord amb la fórmula

$$E_a = m_s^2 D$$

Per tant, com majors siguin el valor de l'espín de la molècula (S) i el valor absolut del paràmetre de desdoblament a camp nul (D), major serà també l'energia d'activació per a la inversió de la magnetització de la molècula i per tant més difícil serà el relaxament tèrmic de la seva magnetització inicial induïda.

- les *interaccions intermoleculares* han de ser negligibles per tal d'evitar l'aparició d'ordres tridimensionals que emmascarin les propietats aïllades de les molècules i per tal de minimitzar alhora els processos de relaxació magnètica a través de la xarxa 3D.

³ Gatteschi, D.; Sessoli, R.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2003**; 42; No.3; 268-297.

⁴ Linert, W.; Verdaguer, M.; *Molecular Magnets: Recent Highlights*; Springer-Verlag; Viena; **2003**.

- el valor de la *constant d'interacció magnètica* J entre dos o més centres paramagnètics de la molècula cal que sigui el més elevat possible per tal de separar bé el terme fonamental de l'excitat. La T_c del material depèn de la constant J .

Fins a l'actualitat s'han estudiat diversos exemples de clústers que compleixen tots aquests requisits; entre ells caldria destacar els derivats de les agrupacions (*core*) $\{\text{Mn}_{12}\}$ ^{5,6,7}, $\{\text{Mn}_4\}$ ^{8,9} i $\{\text{Fe}_8\}$ ^{10,11}.

1.5. Generalitats sobre l'espectroscòpia de ressonància paramagnètica electrònica

En els apartats anteriors s'ha parlat de l'anomenat factor g i de llur variacions. El factor g (o *els* factors g si la mostra és anisòtropa) s'obtenen a partir dels espectres de Ressonància Paramagnètica Electrònica (rpe), també anomenada Ressonància d'Espín Electrònic (rse). L'estudi de compostos de coordinació mitjançant la tècnica de rpe aporta informació sobre les transicions energètiques que tenen lloc entre els diferents estats magnètics presents a l'ió o conjunt d'ions, la qual cosa permet el càlcul exacte del paràmetre g .

Tal i com ja s'ha comentat, els estats magnètics d'un ió es desdoblen, en darrer lloc, degut a l'efecte Zeeman en aplicar un camp magnètic extern \mathbf{H}_1 , al voltant del qual

⁵ Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M.A.; *Nature*, **1993**, 365, 141-143.

⁶ Sessoli, R.; Tsai, H-L.; Schake, A.R.; Wang, S.; Vincent, J.B.; Folting, K.; Gatteschi, D.; Christou, G.; Hendrickson, D.N.; *J. of the American Chemical Society*; **115**; 1804-1816.

⁷ Lis, T.; *Acta Cryst B*; **1980**; 36; 2042-2046.

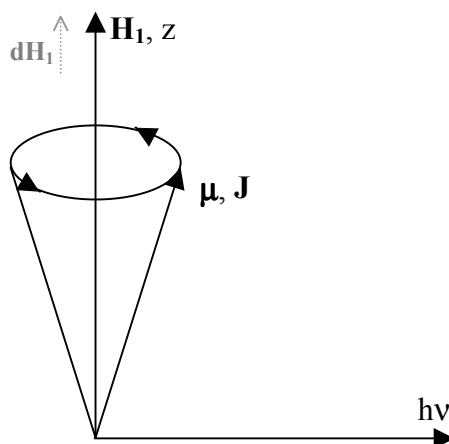
⁸ Werndorfer, W.; Aliaga-Alcade, N.; Hendrickson, D.N.; Christou, G.; *Nature*; **2002**; 416; 406-409.

⁹ Hendrickson, D.N. et al.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1992**; 114; 2455-2471.

¹⁰ Barra, A.L.; Bencini, F.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Paulsen, C.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Sorace, L.; *Chem. Phys. Chem.*; **2001**; 2; 523-531.

¹¹ Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Cornia, A.; *Chem. Commun.*; **2000**; 725-732.

precessiona el moment magnètic μ . En la tècnica de rpe a més d'aquest camp, serà necessària l'aplicació d'una radiació electromagnètica fixa, $h\nu$, en la zona de les microones (GHz), que serà la responsable de la transició d'un estat a un altre. A diferència de $h\nu$, \mathbf{H}_1 serà variable donant lloc a diferents desdoblaments dels estats $\pm m_s$, al llarg de l'experiment. \mathbf{H}_1 i $h\nu$ s'apliquen generalment de forma perpendicular tal i com es mostra a l'Esquema I. 2.



Esquema I. 2. Precessió del moment magnètic μ al voltant del camp magnètic aplicat \mathbf{H}_1 variable, perpendicular a la freqüència fixa ν .

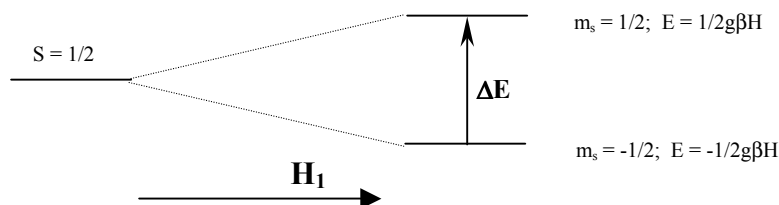
En funció del mode d'aplicació del camp $h\nu$ respecte de \mathbf{H}_1 , les regles de selecció de les transicions permeses seran diferents. Si el camp electromagnètic $h\nu$ s'aplica de forma perpendicular a \mathbf{H}_1 , que serà el cas més habitual, parlarem de *mode perpendicular* i les transicions permeses seran aquelles que compleixin la regla:

$$\Delta m_s = \pm 1$$

Si en canvi $h\nu$ s'aplica paral·lelament a \mathbf{H}_1 , llavors parlarem de *mode paral·lel* i les transicions permeses vindran donades per la regla:

$$\Delta m_s = \pm 2 \text{ (també anomenades a vegades } \Delta m_s = 0)$$

Per tant, si es treballa en el mode perpendicular, que és el més habitual i en el que les transicions permeses són aquelles que compleixen $\Delta m_s = \pm 1$, el valor de l'energia necessària per a la transició serà: (Esquema I. 3)



Esquema I. 3. Transició de rpe permesa en mode perpendicular ($\Delta m_s = \pm 1$).

on $\Delta E = 1/2g\beta H - (-1/2g\beta H) = g\beta H$ i per tant

$$h\nu = g\beta H \quad (14)$$

Per tant, coneixent el valor del camp en què es produeix la ressonància i la freqüència utilitzada, podem calcular el valor del paràmetre g i avaluar la seva desviació respecte del valor de l'electró lliure.

Existeixen tres maneres principals d'enregistrar l'espectre de rpe:

- mostra en solució*: en aquests casos el moviment de les unitats paramagnètiques dins de la dissolució acostuma a ser molt més ràpid que l'escala de temps de l'experiment. Per aquesta raó només s'obtenen valors mitjans del compost i es perd qualsevol informació referent a la seva anisotropia.
- mostra en pols o dissolució congelada*: les unitats paramagnètiques no presenten un moviment lliure tal com succeïa en el cas anterior. Això permet diferenciar els valors o magnituds de l'anisotropia magnètica del compost encara que no sigui possible determinar-ne l'orientació respecte dels àtoms presents.
- mostra monocristal·lina*: coneixent l'estructura del compost i realitzant l'experiment amb un monocristall serà possible, no només conèixer les magnituds dels paràmetres anisòtrops, sinó també les orientacions de cadascun

d'ells dins del cristall. Aquest tipus d'experiment és el que aporta més informació sobre el compost d'estudi.

2. Elements del bloc *f*

A la taula periòdica existeixen dues sèries d'elements les propietats dels quals depenen principalment dels electrons *f*: aquestes són la sèrie de lantànids i la d'actínids. La configuració electrònica dels elements **lantànids**, altrament anomenats terres rares o elements de transició interna, es caracteritza per tenir plens els orbitals *4d*, *5s*, *5p* i *6s* que s'han omplert consecutivament per aquest ordre. Els orbitals que es van omplint en augmentar el nombre atòmic de l'element són els orbitals *4f*. Els electrons que ocupen aquests últims orbitals pateixen un apantallament molt important per part dels electrons *5s*, *5p* i *6s* i aquest fet els conferirà unes propietats especials.¹²

2.1. Origen de la família dels lantànids

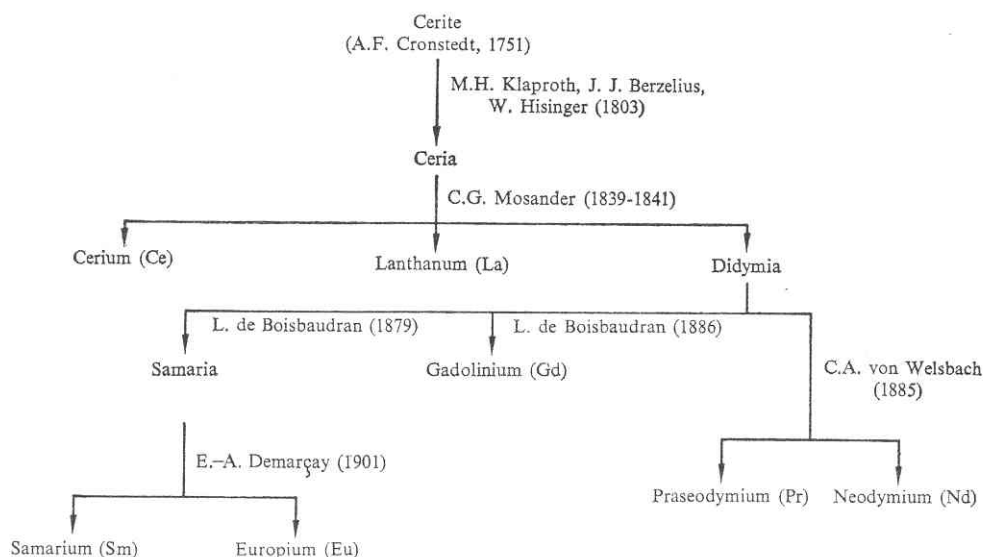
Els primers descobriments relacionats amb els elements de la sèrie dels lantànids, i per tant els inicis de la seva química, van tenir lloc a mitjan segle XVIII.¹³ Al 1751 Axel Fredrik Cronstedt va descobrir a Suècia un nou mineral molt pesat del qual, mig segle més tard, M.H. Klaproth, J.J. Berzelius i W. Hisinger n'extragueren un material desconegut que anomenaren *ceria*. Paral·lelament a aquest descobriment, al 1787 el suec Carl Axel Arrhenius va trobar un mineral de color negre molt poc habitual i lleugerament diferent a l'anterior prop d'Estocolm. Pocs anys després, al 1794, un professor finlandès anomenat J. Gadolin va aconseguir separar-ne un nou material de tipus òxid. Aquest nou òxid l'anomenaren *yttria*. Tot i que en un principi es creia que aquests dos òxids eren substàncies simples, és a dir, amb un únic component, el fet d'observar-ne propietats lleugerament diferents, en funció del mètode de separació utilitzat per cada investigador, va fer pensar que potser es tractava d'una mescla de

¹² Ribas Gispert, J.; *Química de Coordinació*; Edicions Universitat de Barcelona i Ediciones Omega, S.A.; 2000.

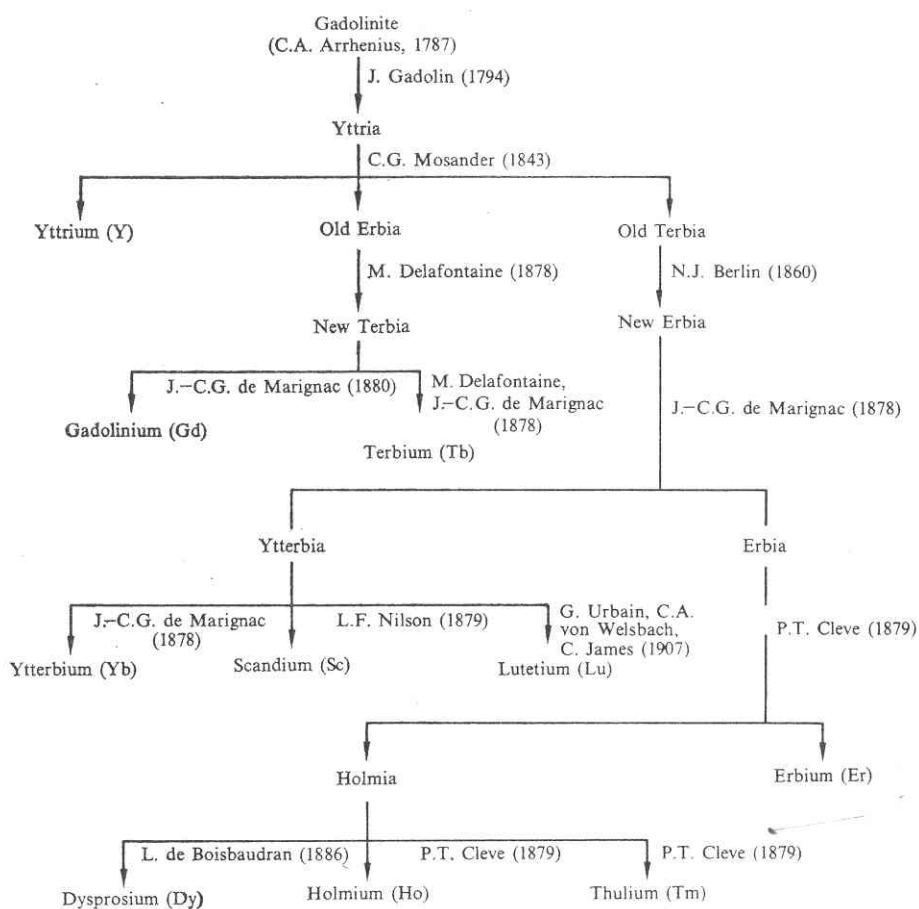
¹³ Bailar, J.C.; Emeléus, H.J.; Sir Ronald Nyholm; Trotman-Dickenson, A.F.; *Comprehensive Inorganic Chemistry*; Vol.4; Editorial Board; 1a edició 1973.

diferents components. Aquestes observacions van obrir un nou i intens període d'investigació d'ambdós materials, *ceria* i *yttria*, que es va allargar fins a principis del segle XX i que va involucrar un gran nombre d'investigadors amb reputació de l'època. Aquestes investigacions van donar pas al descobriment del que avui coneixem com els elements lantànids, així com de l'Itri i l'Escandi. En els Esquemes I. 4 i I. 5 per a cadascun del dos òxids respectivament, es mostren simplificadament les separacions que van conduir a l'aïllament de cadascun dels elements de la sèrie amb excepció del Pm, el descobriment del qual va produir-se per via sintètica més que a partir de fonts naturals.

La distribució dels elements de la sèrie entre els dos minerals no respon a l'atzar sinó a una distribució similar de radis atòmics com es comentarà més endavant, de manera que els elements amb radi atòmic més gran es concentren tots en el material *ceria* mentre que els de radi inferior ho fan en l'*yttria*.



Esquema I. 4. Separació dels elements lantànids a partir del mineral *ceria*.



Esquema I. 5. Separació dels elements lantànids a partir del mineral *yttria*.

A la Taula I. 1 s'indica el nom, símbol, nombre atòmic i l'any, el país i el nom/s del/s descobridor/s de cadascun dels elements de la sèrie:

Nom	Símbol	Nombre Atòmic	Any i lloc de descobriment	Nom del descobridor
Lantani	La	57	1839 (Suècia)	C. Mosander
Ceri	Ce	58	1803 (Suèc.-Alem.)	W.Hisinberg; J.Berzelius; M.H.Klaproth
Praseodimi	Pr	59	1885 (Àustria)	C.F.Aver von Welsbach
Neodimi	Nd	60	1885 (Àustria)	C.F.Aver von Welsbach
Prometi	Pm	61	1945 (EEUU)	J.A.Marinsky; L.E.Glend; C.D.Coryell
Samari	Sm	62	1853 (Suïssa)	J.C.Galissard de Marignac
Europi	Eu	63	1901 (França)	E.-A.Demarçay
Gadolini	Gd	64	1880 (Suïssa)	J.C.Galissard de Marignac
Terbi	Tb	65	1843 (Suècia)	C. Mosander
Disprosi	Dy	66	1886 (França)	P.-E.Lecoq de Boisbaudran
Holmi	Ho	67	1878 (Suïssa)	M.Fontaine; J.L.Soret
Erbí	Er	68	1843 (Suècia)	C.Mosander
Tuli	Tm	69	1879 (Suècia)	P.T. Cleve
Iterbi	Yb	70	1878 (Suïssa)	J.C.Galissard de Marignac
Luteci	Lu	71	1907 (França)	G.Urbain

Taula I. 1. Taula del descobriment dels elements lantànids.

Els orígens dels noms amb què es denominen aquests elements són molt variats tal i com es pot veure a la Taula I. 2:

Nom	Origen del nom
Lantani	- del grec <i>lanthanein</i> : “estar amagat“, “passar desapercebut“
Ceri	- del planeta “Ceres“ (G. Piazzzi; 1801). El nom prové de la deessa romana de l’agricultura
Praseodimi	- del grec <i>prasios</i> (verd) i <i>didymos</i> (bessó)
Neodimi	- del grec <i>neos</i> (nou) i <i>didymos</i> (bessó)
Prometi	- de “Prometheus“, qui va robar foc del cel per a regalar-lo als mortals (a causa de la violenta forma amb què es va trobar aquest element a partir d’energia nuclear)
Samari	- del mineral en què va ser trobat: Samarskite. El nom prové d’un oficial rus anomenat “Coronel von Samarski“
Europi	- del continent: Europa
Gadolini	- del mineral en què va ser trobat: Gadolinite. El nom prové d’un químic finlandès anomenat Johan Gadolin
Terbi	- de la localitat d’Ytterby (Suècia), on el mineral <i>ytterbite</i> , la font d’aquest element, va ser trobat per primera vegada
Disprosi	- del grec <i>dysprositos</i> (de difícil accés), degut a la dificultat que presenta la separació d’aquest element del mineral original
Holmi	- del mot llatí <i>holmia</i> amb què es designava la ciutat d’Estocolm
Erbí	- de la localitat d’Ytterby (Suècia), on el mineral <i>gadolinite</i> , la font d’aquest element, va ser trobat per primera vegada
Tuli	- deriva de Thule: nom amb què antigament es coneixia la zona geogràfica que actualment anomenem Escandinàvia
Iterbi	- de la localitat d’Ytterby (Suècia), on el mineral <i>ytterbite</i> , la font d’aquest element, va ser trobat per primera vegada
Luteci	- del mot llatí <i>lutetia</i> amb què es designava la ciutat de París

Taula I. 2. Etimologia dels noms dels elements lantànids.

2.2. Propietats generals i aplicacions dels ions lantànids

La química d'aquests elements està dominada per diferents estats d'oxidació però de tots els possibles, l'estat d'oxidació més habitual és el +3 i per tant, per norma general, es farà referència únicament a aquesta família d'ions. Els estats d'oxidació +4 i +2 només són estables per a determinats elements de la sèrie: és el cas del Ce^{4+} , l' Eu^{2+} i l' Yb^{2+} ja que d'aquesta manera adopten les configuracions electròniques més estables $4f^0$, $4f^7$ i $4f^{14}$ respectivament. La configuració electrònica genèrica per als elements lantànids és: $[\text{Xe}] 4f^n 5d^0 6s^2$. En el procés d'oxidació d'aquests elements, els primers electrons perduts seran els corresponents als orbitals més externs, això és els orbitals $5d$ i $6s$, de manera que la configuració final dels ions Ln^{3+} és sempre $[\text{Xe}] 4f^n$ i seran aquests els electrons química i magnèticament actius.

A l'inici de l'Apartat 2 s'apuntava una de les propietats fonamentals d'aquesta família d'ions: el caràcter intern dels orbitals $4f$, i per tant també dels electrons que els ocupen, definirà les característiques i propietats més destacables d'aquests ions. Els seus electrons f ocupen una posició més pròxima al nucli que els electrons dels orbitals $5s$ i $5p$ ja plens tal i com es mostra a la Figura I. 2. Aquest fet té dues conseqüències directes:¹²

- a) la interacció dels electrons $4f$ amb l'exterior de l'ió és molt dèbil.
- b) En augmentar el nombre atòmic dels ions s'observa un increment net de l'atracció del núvol electrònic per part del nucli i per tant la càrrega nuclear efectiva dels ions Ln^{3+} creix en avançar al llarg de la sèrie.

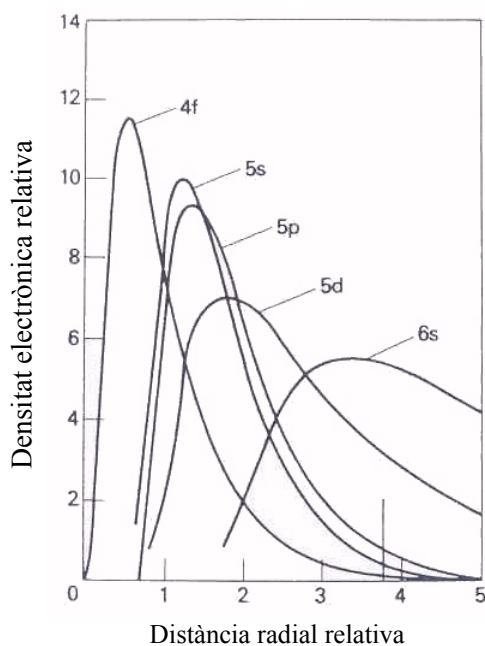


Figura I.2. Distància relativa dels orbitals més externs dels ions $4f$.

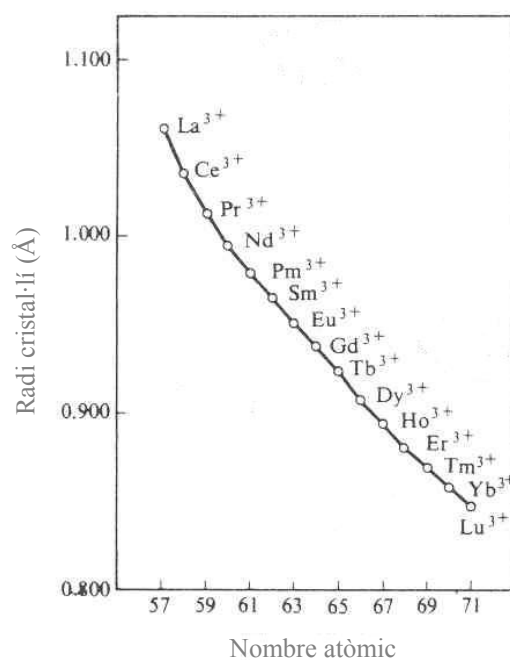


Figura I.3. Disminució del radi cristal·lí dels ions Ln^{3+} al llarg de la sèrie.

A partir d'aquests dos punts es poden comprendre les propietats següents:¹⁴

Una de les propietats més conegudes és la **contracció dels lantànids**. En augmentar la càrrega nuclear efectiva dels ions, el seu radi iònic disminueix de forma regular tal i com es mostra a la Figura I. 3. Aquesta disminució sembla seguir una llei lineal encara que en algun estudi de famílies de compostos amb ions Ln^{3+} s'han observat certes irregularitats o desviacions de la variació lineal de les distàncies Ln-l·ligand amb el nombre atòmic de l'ió.^{15,16}

El caràcter intern dels orbitals f , junt amb la contracció que experimenten al llarg de la sèrie, disminueix notablement el solapament d'aquests orbitals amb els orbitals dels l·ligands del complex. L'enllaç d'un ió Ln^{3+} amb els seus l·ligands tindrà doncs un

¹⁴ Mikami, K.; Terada, M.; Matsuzawa, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2002**; *41*; 3554-3571.

¹⁵ Luo, Y.; Selvam, P.; Koyama, M.; Kubo, M.; Miyamoto, A.; *Inorg. Chem. Comm.*; **2004**; *7*; 566-568.

¹⁶ Quadrelli, E.A.; *Inorg. Chem.*; **2002**; *41*, 167-169.

marcat **caràcter iònic** en detriment del covalent i per tant l'efecte de l'entorn de l'ió sobre l'ió mateix serà molt petit. El tipus d'enllaç que formen determina també la seva afinitat química per bases fortes com ara l'oxigen o el nitrogen abans que el sofre o el fósfor. Es tracta d'**àcids de Lewis forts**.¹⁷

L'elevat nombre atòmic dels elements de la sèrie de lantànids els proporciona uns radis atòmics generalment superiors als dels elements de transició de la primera i segona sèrie. Això i el caràcter iònic que presenten donen lloc a **nombres de coordinació elevats** (des de 6 fins a 16) que permeten adoptar diferents geometries i formar diversos poliedres de coordinació depenent de factors estèrics, electrostàtics i de solvatació.¹⁸ És degut a aquesta varietat de geometries i nombres de coordinació i també a la labilitat dels enllaços ió – lligand que els ions lantànid(III) reben el nom de *camaleons* de la Química de Coordinació.¹⁹

Una de les propietats més conegudes dels ions Ln^{3+} és la **fotoluminescència**¹² sota llum UV. Aquests ions presenten molts nivells excitats amb gran varietat d'energies i això fa que les probabilitats d'emissió de radiació en desexcitar-se siguin molt elevades. Alguns dels ions Ln^{3+} tenen estats excitats de llarga vida mitjana i donen lloc a bandes d'emissió molt estretes. Els ions que millors propietats fotoluminescents mostren són els ions centrals de la sèrie (Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} i Dy^{3+}), essent el Eu^{3+} i el Tb^{3+} els més estudiats.

Els ions Ln^{3+} presenten unes propietats magnètiques molt característiques i diferenciades respecte dels ions metàl·lics de transició. Aquestes propietats vénen determinades, com en el cas de les propietats anteriors, pel fet que els electrons desaparellats que donen lloc a un moment magnètic en presència d'un camp magnètic extern es troben als orbitals *4f*. Les propietats magnètiques dels ions del bloc *f* es descriuen detalladament a l'Apartat 2.3 ja que es tracta del tema que ens ocupa en aquesta Memòria.

¹⁷ Choppin, G.R.; *J. Alloys Compd.*; **1997**; 249; 1-8.

¹⁸ Dehnicke, K.; Greiner, A.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **2003**; 42; N°12; 1340-1354.

¹⁹ Piguet, C.; *Chimia*; **1997**; 51; 240-242.

Tot i el recent descobriment dels elements lantànids i el fet que moltes de les seves propietats o els motius d'aquestes encara romanen desconeguts per a la comunitat científica, en els últims 30 anys s'han descobert aplicacions importants d'aquests ions en diferents camps científics i industrials. Els més importants són:

- mètodes de detecció en el camp biològic i mèdic.
- catalitzadors en diversos processos químics.
- components de materials òptics.
- components de materials magnètics.

Dins del **camp mèdic i biològic** s'han trobat diverses aplicacions dels elements o ions lantànid, com a centres metàl·lics en complexos de coordinació, tant pel que fa a nivell de diagnosi^{20,21} com terapèutic.²² Entre totes elles destaquen: l'ús de lantànids en assajos immunològics de marcatge mitjançant espècies fluorescents d' Eu^{3+} i Tb^{3+} ,²³ la seva aplicació en el marcatge i unió específica a l'ADN o ARN,²⁴ l'ús com a agents de desplaçament químic en espectroscòpia de RMN²⁵ com és el cas de l'ió Tm^{3+} , com a agents de contrast en RM d'imatge²⁶ com per exemple els ions Gd^{3+} i Dy^{3+} , en teràpia fotodinàmica (Lu^{3+}) i en radioteràpia (^{161}Tb).²⁰

²⁰ Kumar, K.; *J. Alloys Compd.*; **1997**; 249; 163-172.

²¹ Thunus, L.; Lejeune, R.; *Coord. Chem. Rev.*; **1999**; 184; 125-155.

²² Wang, K.; Li, R.; Cheng, Y.; Zhu, B.; *Coord. Chem. Rev.*; **1999**; 190-192; 297-308.

²³ Soni, E.; Hemmila, I.; *Clin. Chem.*; 1979; 25; 353 / Richardson, F.S.; *Chem. Rev.*; 1982; 82; 541 / Hemmila, I.; Mikkala, V.-L.; Takalo, H.; *J. Alloys Compd.*; **1997**; 249; 158-162.

²⁴ Chen, J.Y.; Selvin, P.R.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2000**; 122; 657 / Xiao, M.; Selvin, P.R.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2001**; 123; 7067.

²⁵ Sherry, A.D.; *J. Alloys Compd.*; **1997**; 249; 153-157.

²⁶ Lauffer, R.; *Chem. Rev.*; **1987**; 87; 901 / Kumar, K.; Tweedle, M.F.; *Pure Appl. Chem.*; **1993**; 65; 515 / Tóth, É.; Helm, L.; Kellar, K.E.; Merbach, A.E.; *Chem. Eur. J.*; **1999**; 5; N°4; 1202-1211.

Quasi el 50% del consum mundial de lantànids en la indústria es destina a la preparació de materials emprats en **processos catalítics heterogenis**.²⁷ Els dos processos industrials més importants són: en primer lloc l'ús del CeO₂ que, dispersat en una base d'alúmina, actua disminuint molt eficaçment l'emissió de gasos tòxics per part dels automòbils, convertint espècies nocives com el CO, els hidrocarburs i el NO en gasos innocus com el CO₂ o el N₂. Es tracta dels anomenats *catalitzadors de tres vies* (CTV) presents en els tubs d'escapament. En segon lloc cal destacar la presència dels elements lantànids en els catalitzadors tipus ceolita que s'utilitzen en el craqueig d'hidrocarburs en el procés de refinat del petroli.

La labilitat dels enllaços Ln-ligand i la poca estabilitat configuracional dels complexos de Ln³⁺ en dissolució dificulten molt l'ús d'aquests ions en **processos catalítics homogenis**. Tot i així s'han obtingut alguns compostos de coordinació estables i altament asimètrics amb baix número de coordinació¹⁸ o amb lligands polivalents que afavoreixen la formació de quelats. Alguns d'aquests complexos són usats com a catalitzadors homogenis en processos de polimerització de compostos orgànics a partir d'addicions de Michael i reaccions d'Aldol i Diels-Alder entre d'altres.^{14,28}

La presència d'estats excitats de baixa energia que permeten transicions electròniques $4f \rightarrow 4f$ en els ions Ln³⁺ dona lloc en alguns casos a propietats òptiques interessants.²⁹ La majoria de complexos de lantànids amb propietats òptiques han trobat les seves aplicacions en el camp biomèdic tal i com s'ha comentat abans. Els materials tipus òxid amb lantànids estan implicats en d'altres tipus d'**aplicacions òptiques**:²⁷ formen part de materials luminescents com per exemple les làmpares fluorescents que són un dels mitjans d'il·luminació més rentables i econòmics, les pantalles intensificadoras de raigs X per a la impressió de radiografies, les pantalles planes de TV o les pantalles d'ordinador d'alta qualitat. D'altres òxids de lantànids s'utilitzen en la producció de

²⁷ Sáez Puche, R.; Cascales, C.; Porcher, P.; Maestro, P.; *Anales de la Real Sociedad Española de Química*; Segunda Época; Octubre-Diciembre **2000**; 11-26.

²⁸ Kano, S.; Nakano, H.; Kojima, M.; Baba, N.; Nakajima, K.; *Inorg. Chim. Acta*; **2003**; 349; 6-16.

²⁹ Bünzli, J.-C.G.; Piguet, C.; *Chem. Rev.*; **2002**; 102; 1897-1928 / Alexander, V.; *Chem. Rev.*; **1995**; 95; 273-342.

pigments per tal de disminuir el grau de toxicitat dels clàssics pigments amb metalls de transició. Una de les seves aplicacions principals és la producció de làsers degut a la quantitat de nivells energètics que presenten i a les estretes línies d'emissió $f-f$ observades en aquests ions. L'ió Nd^{3+} és el més utilitzat de tots els ions de la sèrie en aquest camp. Els làsers són eines fonamentals en diferents àrees de recerca, de processament de materials o de comunicacions.

El mateix succeeix amb les **aplicacions magnètiques** dels ions lantànids. Molts dels compostos de coordinació magnèticament interessants han trobat una aplicació pràctica en el camp biomèdic. Del conjunt de materials no moleculars, alguns han esdevingut bons imants permanents amb temperatures crítiques (T_c) elevades i camps coercitius (H_c) també elevats. Sovint es combinen en el mateix material ions lantànid amb ions metàl·lics de transició que en milloren les propietats i són utilitzats en la fabricació de diferents dispositius magnètics.²⁷

2.3. Propietats magnètiques dels ions lantànid(III)

Tal i com s'ha comentat a l'inici de l'Apartat anterior, l'estat d'oxidació més estable per als elements lantànids és el +3 i per tant en aquest Capítol es comentaran les propietats magnètiques d'aquesta família d'ions. De tots els components de la sèrie cal destacar els ions La^{+3} i Lu^{+3} ja que són ions diamagnètics, l'ió Pm^{+3} pel seu caràcter radioactiu i l'ió Gd^{+3} per la isotropia magnètica que presenta degut a l'absència de moment angular orbital, com a trets diferencials respecte de la resta d'ions Ln^{+3} paramagnètics.

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

Les propietats magnètiques dels compostos amb ions lantànid(III), així com les de qualsevol altra espècie química, estan directament relacionades amb la configuració electrònica dels seus àtoms, ions o molècules. Per entendre aquestes propietats caldrà estudiar quin és l'efecte de cadascun dels factors capaços de modificar el diagrama

d'estats energètics de les espècies en qüestió. A continuació es comentarà de forma genèrica l'esquema energètic dels ions del bloc $4f$, encara que per contraposició es parlarà també d'alguns aspectes dels ions de transició.^{12,30,31}

Per a l'estudi energètic d'aquests sistemes s'utilitza el **mètode pertorbacional** que consisteix en dividir el hamiltonià de l'ió Ln^{3+} en diferents hamiltonians de manera que cadascun d'ells es pot tractar com una petita pertorbació respecte del hamiltonià anterior. El hamiltonià total és:

$$\mathbf{H}_{\text{total}} = \mathbf{H}_{\text{ie}} + \mathbf{H}_{\text{so}} + \mathbf{H}_{\text{ligand}} + \mathbf{H}_{\text{Zeeman}}$$

on \mathbf{H}_{ie} és el hamiltonià que agrupa totes les repulsions de tipus interelectrònic de l'ió, \mathbf{H}_{so} és el hamiltonià que descriu l'acoblament entre el moment angular orbital i el d'espín de l'ió, $\mathbf{H}_{\text{ligand}}$ és aquell que agrupa en un sol terme les interaccions entre els lligands i l'ió, i finalment el $\mathbf{H}_{\text{Zeeman}}$ és el hamiltonià que simbolitza la interacció entre el complex i el camp magnètic extern aplicat.

Les pertorbacions dels dos primers hamiltonians descriuen fenòmens de caràcter intrínsec a l'ió que depenen única i exclusivament d'aquest. Tal i com s'ha comentat a l'inici d'aquest Capítol, els orbitals $4f$, parcialment ocupats pels electrons química i magnèticament actius, pateixen un aïllament respecte de l'exterior de l'ió per part dels orbitals $5s$, $5d$ i $6s$ més externs. Això farà que el solapament dels orbitals $4f$ amb els orbitals dels lligands sigui pràcticament nul i per tant el caràcter iònic dels seus enllaços augmentarà en detriment del caràcter covalent. De la mateixa manera es pot concloure també que les propietats magnètiques dels ions de la sèrie d'elements del bloc f no seran gaire sensibles a l'entorn de l'ió, a diferència del que succeeix amb els ions del bloc d . Per tant a l'hora de treballar amb el hamiltonià descrit anteriorment es pot dur a terme una primera simplificació que consisteix en tractar els complexos d'ions lantànid

³⁰ Kahn, O.; *Molecular Magnetism*; 1993; VCH Publishers, Inc.

³¹ Carlin, R.L.; *Magnetochemistry*; Springer-Verlag; **1986**.

com a ions lliures de la influència del camp cristal·lí; és el que s'anomena *Aproximació de l'ió lliure*.

2.3.1. Aproximació de l'ió lliure

Per a un ió aïllat, el hamiltonià es descomposa en dos termes:

$$\widehat{H} = \widehat{H}_{ie} + \widehat{H}_{so}$$

El primer dels dos termes agrupa totes les interaccions interelectròniques (de tipus coulòmbic) que indueixen un acoblament fort entre els moments angulars d'un mateix tipus (sigui orbital o bé d'espín, però no entre ells) de diferents electrons de l'ió. Aquest tipus d'interacció es coneix amb el nom d'*acoblament de Russel-Saunders*. Com a resultat d'aplicar aquest hamiltonià s'obtenen els termes espectroscòpics de l'ió que vindran definits pels moments angulars orbital (**L**) i d'espín (**S**) i que quedaran representats segons la nomenclatura següent:

$$2S+1\mathbf{L}$$

on els nombres quàntics L i S poden prendre valors enters o semienters i on l'exponent ens indica la multiplicitat d'espín del terme. (Esquema I. 7; pàg. 37) El moment angular orbital **L** dels termes espectroscòpics s'expressa de la mateixa manera que en els orbitals atòmics però utilitzant, en aquest cas, lletres majúscules:

$$\begin{array}{lll} L = 0 \Rightarrow \text{terme S} & L = 1 \Rightarrow \text{terme P} & L = 2 \Rightarrow \text{terme D} \\ L = 3 \Rightarrow \text{terme F} & L = 4 \Rightarrow \text{terme G} & L = 5 \Rightarrow \text{terme H, etc.} \end{array}$$

L'energia de cadascun dels termes serà funció d'ambdós valors del moment angular i el terme fonamental ve definit per les tres *regles de Hund*:

- 1) el terme fonamental serà aquell d'espín S més elevat. (cal recordar que s'ha negligit, de moment, la influència del camp cristal·lí)

- 2) d'entre els termes d'espín més elevat, el fonamental serà aquell amb el major valor de moment angular orbital L .

Per regla general els moments angulars orbital i d'espín no són realment independents en els ions lantànids, sinó que existeix una interacció entre els dos que s'anomena **acoblament espín-òrbita** i que ve definit pel segon terme aplicat en l'aproximació de l'ió lliure, \bar{H}_{so} . En aplicar aquesta pertorbació, els termes espectroscòpics anteriors es descomposen en diferents nivells energètics que vindran definits segons la nomenclatura: (Esquema I. 7; pàg. 37)

$$2S+1L_J$$

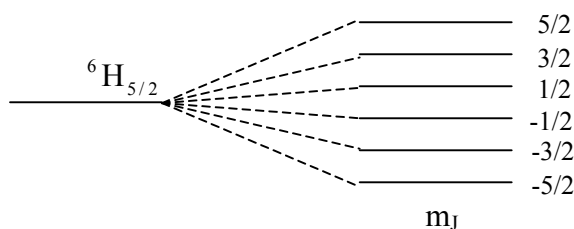
Per tal de descriure aquest acoblament espín-òrbita ha calgut introduir un nou nombre quàntic J que representa el moment angular total \mathbf{J} , que es defineix com la suma vectorial dels dos moments angulars d'orbital i d'espín, $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Els valors que pot adquirir aquest nombre pertanyen a l'interval $|L - S| \leq J \leq |L + S|$. A diferència de la majoria d'ions metàl·lics de transició, on el concepte d' \mathbf{L} perd el seu significat ja que el camp cristal·lí n'ha modificat profundament la seva component orbital, en els ions del bloc f les dues components \mathbf{L} i \mathbf{S} conserven el seu significat quàntic.

L'acoblament espín-òrbita serà tractat com una pertorbació de les interaccions interelectròniques de l'ió ja que aquestes són sempre predominants i més intenses que aquest acoblament.

La magnitud de l'acoblament espín-òrbita és molt més gran en el cas dels ions lantànid que en els ions del bloc d , ja que aquesta augmenta amb el nombre atòmic Z i per tant serà també major en avançar al llarg de la sèrie dels elements de transició interna.

Els nivells energètics amb igual valor de J que provenen de diferents termes espectroscòpics poden interaccionar entre ells tinguin o no tinguin la mateixa multiplicitat d'espín. Però si, *sense perdre de vista l'absència de camp cristal·lí*, es negligexen aquestes interaccions i s'assumeix el nivell fonamental com a únic nivell

poblat, estarem davant d'un nivell $^{2S+1}L_J$ completament aïllat que davant la presència d'un camp magnètic extern es desdoblarà en $2J+1$ estats representats per m_J , on aquest valor pot variar des de $-J$ fins a $+J$, donant lloc a un desdoblament en ventall com el d'un ió metàl·lic de transició (Esquema I. 6).



Esquema I. 6. Desdoblament en ventall del nivell $^6H_{5/2}$ d'un ió lliure sota l'efecte d'un camp magnètic extern.

El hamiltonià Zeeman de cadascun dels nivells J de l'ió lliure, així com l'equació de la susceptibilitat molar corresponent, és anàleg al d'un terme purament d'espín en el que s'han substituït el valor de g pel de g_J i el de S per J :

$$\hat{H} = g_J \beta H_1 J \quad \text{on} \quad g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$$\chi_M T = \frac{N g_J^2 \beta^2}{3k} J(J+1) = 0,125 g_J^2 J(J+1)$$

Segons aquesta equació es pot afirmar que el comportament de la χ_M dels ions lantànids sota les restriccions ja comentades segueix una llei de Curie. Aquesta aproximació de l'ió lliure només es compleix, en la majoria de casos, a temperatura ambient, quan tots els estats provinents del nivell fonamental es trobaran poblats. En disminuir la temperatura, l'efecte del camp cristal·lí començarà a fer-se evident i l'anisotropia del complex s'accentuarà fins que la llei de Curie anterior ja no serà aplicable. Mitjançant aquesta equació es poden calcular doncs els valors de $\chi_M T$ per a tots els ions Ln^{3+} a temperatura ambient. Els valors calculats es mostren a la Taula I. 3 junt amb els valors de $\chi_M T$ experimentalment observats per als mateixos ions.

Taula I. 3

Ío	Config. Electr.	g_J	Estat Fonam.	1er Estat Excitat	ΔE (cm ⁻¹)	$\chi_M T$ (cm ³ mol ⁻¹ K) calculat	$\chi_M T$ (cm ³ mol ⁻¹ K) experimental
Ce ³⁺	f ¹	6/7	² F _{5/2}	² F _{7/2}	2200	0,80	0,66-0,78
Pr ³⁺	f ²	4/5	³ H ₄	³ H ₅	2100	1,60	1,44-1,62
Nd ³⁺	f ³	8/11	⁴ I _{9/2}	⁴ I _{11/2}	1900	1,64	1,53-1,62
Pm ³⁺	f ⁴	3/5	⁵ I ₄	⁵ I ₅	1600	0,90	-----
Sm ³⁺	f ⁵	2/7	⁶ H _{5/2}	⁶ H _{7/2}	1000	0,09	0,28-0,32
Eu ³⁺	f ⁶	-----	⁷ F ₀	⁷ F ₁	400	0	1,44-1,62
Gd ³⁺	f ⁷	2	⁸ S _{7/2}	⁶ P	30000	7,88	7,60-8,00
Tb ³⁺	f ⁸	3/2	⁷ F ₆	⁷ F ₅	2000	11,82	11,04-11,52
Dy ³⁺	f ⁹	4/3	⁶ H _{15/2}	⁶ H _{13/2}	-	14,17	13,52-13,78
Ho ³⁺	f ¹⁰	5/4	⁵ I ₈	⁵ I ₇	-	14,07	13,26-13,78
Er ³⁺	f ¹¹	6/5	⁴ I _{15/2}	⁴ I _{13/2}	6500	11,48	11,04-11,52
Tm ³⁺	f ¹²	7/6	³ H ₆	³ H ₅	-	7,15	6,30-6,84
Yb ³⁺	f ¹³	8/7	² F _{7/2}	² F _{5/2}	10000	2,57	2,42-3,00

La tercera regla de Hund informa de l'estabilitat dels termes derivats de l'acoblament espín-òrbita:

- 3) per a una configuració electrònica donada, el nivell fonamental serà aquell amb el valor de J inferior si la capa està menys que semiplena, mentre que si la capa està més que semiplena el nivell fonamental serà aquell amb el valor de J major.

A la Taula I. 3 es troben també el nivell fonamental i el primer dels excitats per a tots els ions en estat d'oxidació +3 de la família dels lantànids junt amb la diferència d'energia entre els dos. Aquesta diferència d'energia és en la majoria de casos

suficientment gran com per considerar que només el fonamental estarà poblat a temperatura ambient, com suposem en l'aproximació de l'ió lliure. Per això per a molts ions els valors calculats i experimentals de $\chi_M T$ coincideixen a temperatura ambient. Només existeixen dues excepcions: el Sm^{3+} i l' Eu^{3+} . Aquests dos ions presenten un paràmetre d'acoblament espín-òrbita més petit i conseqüentment els nivells excitats són molt més propers al fonamental i per tant es troben poblats a temperatura ambient. En aquests casos ja no es tracta d'un únic desdoblament en ventall sinó d'un conjunt de desdoblements en ventall que fan que el comportament dels ions es desviï de la llei de Curie i per això els valors experimentals i calculats no coincideixen.

2.3.2. Teoria del Camp Cristal·lí

L'efecte de l'entorn cristal·lí de l'ió metàl·lic es posa de manifest en disminuir la temperatura. Cal tenir present que degut a l'apantallament que pateixen els electrons magnèticament actius, la pertorbació produïda pels lligands d'un ió lantànid(III), que és de l'ordre de l'agitació tèrmica a temperatura ambient, serà sempre molt inferior a la pertorbació introduïda per l'acoblament espín-òrbita o per les interaccions interelectròniques. És degut a aquesta debilitat del camp cristal·lí que els ions lantànid sempre formen complexos d'espín alt.

$$\hat{H}_{ie} > \hat{H}_{so} > \hat{H}_{\text{ligand}} \cong kT$$

Existeixen dues aproximacions que permeten tractar aquesta pertorbació. Si l'enllaç entre l'ió i el lligand és iònic, s'emprarà la **Teoria del Camp Cristal·lí**; si pel contrari l'enllaç és covalent, caldrà parlar de la **Teoria del Camp Lligand**. Tenint en compte que l'enllaç entre un ió lantànid(III) i els seus lligands té un marcat caràcter iònic, degut al poc solapament existent entre els orbitals $4f$ de l'ió i els orbitals dels lligands, serà més apropiat usar la primera de les aproximacions.

Així doncs es poden considerar l'ió metàl·lic i els àtoms coordinants del lligand com a càrregues puntuals positives i negatives respectivament. La pertorbació generada pel lligand sobre el núvol electrònic de l'ió lliure pot ser comparada a l'acció d'un camp elèctric. I quan un ió lliure és situat a l'interior d'un camp elèctric, els seus nivells

d'energia J són desdoblats proporcionalment a m_J^2 . Si J és un nombre enter s'obtenen $J+1$ nivells mentre que si és semienter se n'obtenen $J+1/2$. (Esquema I. 7; pàg. 37) En funció del nombre d'electrons es parlarà d'**ions de Kramer**, on aquest és imparell i per tant el terme fonamental serà un doblet ($m_J = \pm 1/2$), o d'**ions no Kramer** si el nombre d'electrons és parell i per tant poden obtenir-se només estats singulet ($m_J = 0$; estat no magnètic), triplet ($m_J = \pm 1$), etc.

Per tal d'entendre l'efecte del camp cristal·lí en disminuir la temperatura, es pot pensar que en desdoblar els nivells J de l'ió lliure, el camp creat pels lligands estabilitza determinats orbitals de l'ió i afavoreix per tant l'ocupació electrònica de certes regions de l'espai. Aquesta repartició desigual dels electrons en l'espai és la causa d'una de les propietats més importants dels ions Ln^{3+} : l'anisotropia magnètica, que es tradueix en una variació complicada de la χ_M en funció de la temperatura que ja no seguirà la llei de Curie que seguia quan es tractava d'un ió lliure.

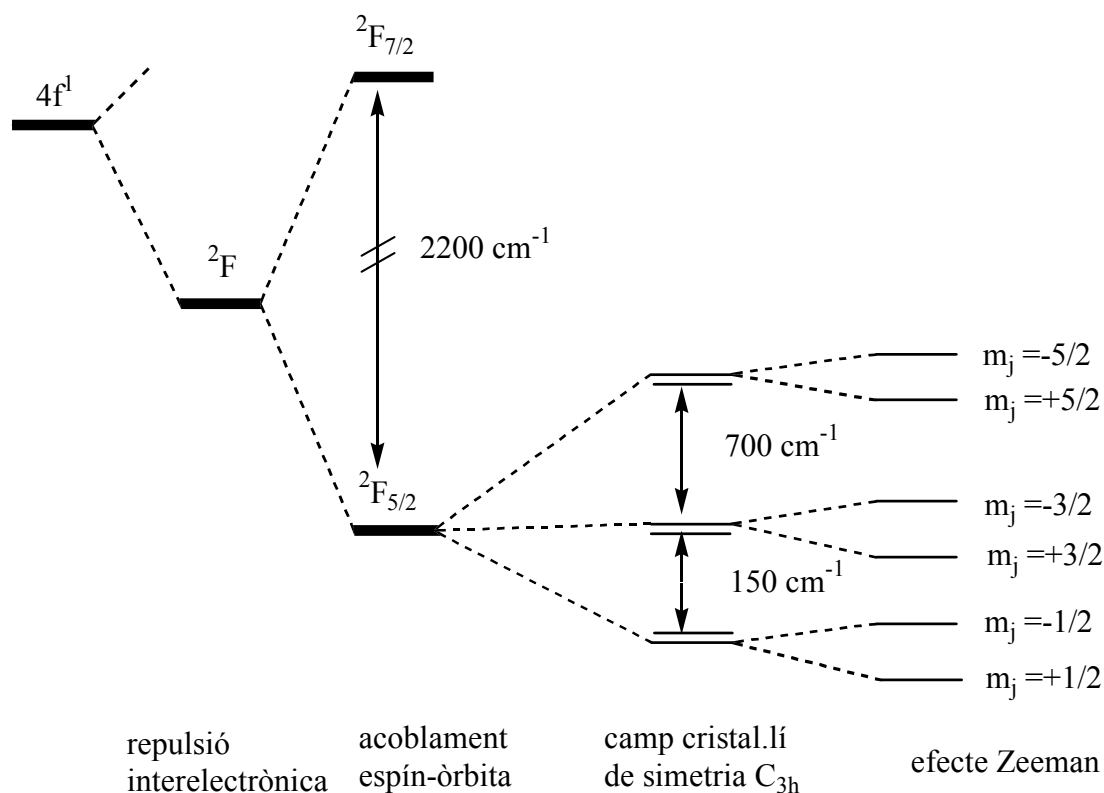
2.3.3. L'efecte Zeeman

Els moments magnètics de les molècules sota la presència d'un camp magnètic extern feble interaccionen amb aquest adquirint una energia de pertorbació que s'anomena **energia de Zeeman**. Com es comenta a l'Apartat 1.1, el camp s'aplica generalment en direcció a l'eix z i la interacció s'expressa com:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}_1 = -\mu_z H$$

Aquesta nova pertorbació s'aplicarà a cadascun dels nivells \mathbf{m}_J obtinguts de l'efecte del camp cristal·lí i, com que la seva energia és proporcional al valor m_J , s'obtenen uns nous **estats magnètics** ($+\mathbf{m}_J$ i $-\mathbf{m}_J$) on cadascun dels doblets anteriors haurà donat pas a dos estats diferents en energia. (Esquema I. 7; pàg. 37) L'energia d'aquests estats no depèn únicament del valor d' m_J sinó també de la magnitud del camp extern aplicat.

A l'Esquema I. 7 es presenta una representació gràfica de cadascuna de les pertorbacions descrites en els apartats anteriors pel cas concret de l'ió Ce^{3+} en un entorn de simetria C_{3h} ; aquest seria el seu diagrama d'energies:



Esquema I. 7. Pertorbacions energètiques sofertes per l'ió Ce^{3+} en un entorn de simetria C_{3h} .

3. Objectius del treball

La síntesi de nous materials de base molecular amb bones propietats òptiques, elèctriques, magnètiques, etc. és un dels objectius principals de la Química de Coordinació.

Els ions Ln^{3+} presenten valors d'espín (S) molt elevats i acoblament espín-òrbita en tots els casos amb excepció del Gd^{3+} . Cal tenir en compte que el moment magnètic depèn de J i no únicament de S , i que J serà major que S degut a la presència del moment angular orbital (L) i per tant augmentarà encara més el moment magnètic total dels ions.

Aquesta mateixa contribució orbital, junt amb l'efecte del camp cristal·lí, dona lloc a una important anisotropia magnètica en els ions degut a una ocupació preferencial dels orbitals de l'ió per part dels seus electrons. Tot això permet pensar, *a priori*, que els ions Ln^{3+} podrien ser uns bons precursors per a la síntesi de nous imants unimoleculars o de base molecular.

Una de les característiques que hauria de presentar aquest imant molecular teòric per tal de millorar-ne les seves propietats és un important valor de la constant d'acoblament magnètic (J) entre diferents centres paramagnètics veïns. En el cas dels ions Ln^{3+} , el solapament dels orbitals de l'ió amb els del lligand pont és molt dèbil (Apartat 2.2). Per tant la interacció entre dos ions Ln^{3+} a través d'un lligand diamagnètic serà també molt feble: la síntesi de compostos moleculars f - f no sembla ser gaire prometedora en el camp del magnetisme molecular i caldrà buscar una estratègia alternativa.

Al 1704 M. Diesbach va descobrir un compost de color blau intens brillant.³² És el que més endavant s'anomenaria *Blau de Prússia* que presenta la fórmula molecular $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Amb la substitució de qualsevol dels dos ions de l'estructura i amb la introducció de nous cations en els forats de la xarxa, aquest compost ha donat lloc a una gran família de compostos anàlegs al *Blau de Prússia* dels quals alguns presenten propietats magnètiques molt interessants. Aquests compostos poden presentar diferent dimensionalitat però tots ells s'han obtingut a partir de reactius de caràcter molecular (i no òxids) que donen lloc al que es coneixen com materials de base molecular.^{33,34} Alguns d'aquests exemples se citen a continuació: $\text{Cs}^{\text{I}}\text{Mn}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el primer anàleg de *Blau de Prússia* amb una temperatura de Curie per sobre de la temperatura del N_2 líquid ($T_c = 90 \text{ K}$),³⁵ $\text{V}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_{0,86} \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$

³² Anonymous; *Miscellanea Berolinensia ad incrementum scientiarum*; Berlín; **1710**; 1; 377.

³³ Verdagner, M.; Bleuzen, A.; Mrvaud, V.; Vaisserman, J.; Seuleiman, M.; Desplanches, C.; Scullier, A.; Train, C.; Garde, R.; Gelly, G.; Lomenech, C.; Rosenman, I.; Veillet, P.; Cartier, C.; Villain, F.; *Coord. Chem. Rev.*; **1999**; 190-192; 1023-1047.

³⁴ Ohba, M.; Ōkawa, H.; *Coord. Chem. Rev.*; **2000**; 198; 313-328.

³⁵ Griebler, W.D.; Babel, D.; *Z. Naturforsch.*; **1982**, 87b, 832.

amb una $T_c = 315 \text{ K}$ ³⁶ i més recentment, al 1999, va aparèixer el compost $\text{K}_{0,058}\text{V}^{\text{III/III}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0,79}(\text{SO}_4)_{0,058}\cdot 0,93\text{H}_2\text{O}$ que presenta una temperatura de Curie molt elevada: 372 K (99°C).³⁷

Davant de les excelents propietats magnètiques d'alguns compostos anàlegs o derivats de l'estructura del *Blau de Prússia*, i tenint en compte les propietats intrínseques dels ions Ln^{3+} , es va proposar com a primer objectiu d'aquest treball:

1) La síntesi i caracterització de nous compostos o famílies de compostos moleculars amb ions Ln^{3+} i ions metàl·lics de transició amb lligand pont cianur.

Combinant en una mateixa unitat molecular un ió del bloc *f* amb un del bloc *d*, amb un lligand cianur (CN^-) com a lligand pont diamagnètic, augmentarà probablement la interacció magnètica entre tots dos centres paramagnètics comparat amb els valors que s'obtidrien en un compost únicament format per ions del bloc *f*, ja que els electrons desaparellats de l'ió metàl·lic de transició són molt més externs i accessibles. L'anisotropia magnètica i l'elevat valor d'espín dels ions Ln^{3+} poden millorar les propietats magnètiques dels compostos preparats respecte dels tradicionals compostos de coordinació que contenen exclusivament elements del bloc *d*.

El segon objectiu del treball és:

2) L'estudi de les propietats magnètiques dels compostos preparats així com l'evolució d'aquestes propietats al llarg de la família d'ions Ln^{3+} .

En els darrers 20 o 30 anys l'estudi de la química de coordinació dels elements de transició *4f* o lantànids ha experimentat un creixent interès. És important però precisar que, mentre els fenòmens d'interacció magnètica en els elements *3d* són actualment ben compresos, les propietats de les estructures moleculars que involucren elements *d* i *f* o tan sols elements *f* són encara molt desconegudes degut a l'escassetat de compostos

³⁶ Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahes, R.; Veillet, P.; Verdaguer, M. *Nature* **1995**, *378*, 701.

³⁷ Hatlevik, Ø.; Buschmann, W. E.; Zhang, J.; Manson, J. L.; Miller, J.S. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 914.

existents i a la dificultat que presenta el seu estudi magnètic. És per aquesta raó que és necessària la preparació de nous compostos moleculars discrets que permetin estudiar la naturalesa de la interacció magnètica de compostos amb ions del bloc *f*. Molts dels compostos heteronuclears *d-f* preparats fins a l'actualitat, així com les propietats dels que han estat estudiats, es recullen en un parell de *reviews* publicats en els últims anys per M. Sakamoto et al.³⁸ i D. Gatteschi et al.³⁹

Pel que fa a l'elecció del metall de transició de la unitat $[M(CN)_6]^{3-}$ es va optar per l'ús d'un ió també anisòtrop que pogués augmentar l'anisotropia global dels compostos; és el cas de l'ió Fe^{3+} . Aquest ió té una configuració $3d^5$. El seu entorn cristal·lí té simetria octaèdrica i està format per sis lligands cianur, que són lligands de camp fort. És per això que presenta una configuració d'espín baix on dels cinc electrons $3d$ només n'hi ha un de desaparellat: $(t_{2g})^5(e_g)^0$. Aquesta situació dona lloc a un terme fonamental ${}^2T_{2g}$ orbitalment degenerat que provocarà una anisotropia magnètica en el compost. L'anisotropia magnètica del $K_3[Fe(CN)_6]$ ha estat discutida des de fa anys tant a partir de mesures de susceptibilitat en funció de la temperatura com de ressonància paramagnètica electrònica (rpe).⁴⁰ Per altra banda s'ha treballat en alguns casos amb l'ió Cr^{3+} . En un entorn cristal·lí idèntic a l'anterior, $[Cr(CN)_6]^{3-}$, l'ió Cr^{3+} ($3d^3$) presenta un terme fonamental ${}^4A_{2g}$ que deriva d'una configuració $(t_{2g})^3(e_g)^0$. Aquesta configuració electrònica és molt estable i en no portar associada cap degeneració orbital fa que els seus compostos siguin especialment isòtrops. Aquesta isotropia magnètica en facilitarà l'estudi magnètic. Finalment s'ha optat per usar l'anió $[Co(CN)_6]^{3-}$ ($3d^6$ d'espín baix) com a anàleg diamagnètic del $[Fe(CN)_6]^{3-}$. El diamagnetisme de la unitat $[Co(CN)_6]^{3-}$ i les similituds estructurals dels seus compostos amb els anàlegs de $[Fe(CN)_6]^{3-}$ simplificaran, com es comentarà a l'Apartat següent, l'estudi de les propietats magnètiques dels compostos *d-f* preparats que continguin l'anió $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

³⁸ Sakamoto, M.; Manseki, K.; Ōkawa, H.; *Coord. Chem. Rev.*; **2001**; 219-221; 379-414.

³⁹ Benelli, C.; Gatteschi, D.; *Coord. Chem. Rev.*; **2002**; 102; 2369-2387.

⁴⁰ Figgis, B.N.; Gerloch, M.; Mason, R.; *Proc. Roy. Soc.*; **1969**; A. 309; 91-118 / Merrithew, P.B.; Modestino, A.J.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1972**; 94; 3361-3363.

S'han realitzat col·laboracions amb d'altres grups de recerca amb la intenció de millorar els coneixements d'una àrea o d'una tècnica determinades. Les col·laboracions establertes són les següents:

1. Grup del Prof. Dante Gatteschi del Departament de Química de la Universitat dels Estudis de Florència (Itàlia). L'objectiu de la col·laboració és l'estudi d'alguns dels sistemes *d-f* descrits en aquesta Memòria mitjançant les tècniques de Ressonància Paramagnètica Electrònica i mesures de susceptibilitat amb un magnetòmetre SQUID aplicades a mostres tant poli com monocristal·lines. Per a l'aprenentatge de les dues tècniques i la realització de les mesures pertinents vaig realitzar una estada en aquest grup des de maig fins a novembre de 2002.
2. Grup del Dr. Vassilis Tangoulis del Departament de Ciència dels Materials de la Universitat de Patras (Grècia). L'objectiu de la col·laboració és l'estudi d'alguns dels sistemes *d-f* descrits en aquesta Memòria mitjançant l'ajust i simulació de les dades magnètiques i espectres de rpe enregistrats per a aquest conjunt de compostos. Amb aquesta intenció vaig realitzar una estada en aquest grup durant els mesos de maig i juny de 2004.
3. Grup del Prof. Johann Hartl del Departament de Química Inorgànica de la Universitat Lliure de Berlín (Alemanya). L'objectiu de la col·laboració era la síntesi de nous sistemes *d-f* d'elevada nuclearitat i amb estructura tipus clúster mitjançant l'ús d'una autoclau on es poden realitzar síntesis a pressió i temperatura elevades. Amb la intenció d'agafar experiència en aquest tipus de síntesi, anomenada *síntesi solvotèrmica*, vaig realitzar una estada en aquest grup des de juliol fins a setembre de 2003.
4. Grup del Prof. Santiago Álvarez del Departament de Química Inorgànica de la Universitat de Barcelona. L'objectiu de la col·laboració era l'estudi estereoquímic de l'entorn de coordinació dels ions Ln^{3+} dels compostos mixtos *d-f* caracteritzats en aquesta Memòria mitjançant Mesures Contínues de Forma (CShM).

4. Metodologia d'estudi magnètic dels compostos mixtos *d-f* presentats

La dificultat que presenta l'estudi magnètic dels compostos *d-f* no ha permès, excepte en alguns casos, dur a terme un anàlisi quantitatiu de la interacció magnètica entre els dos ions a través del lligand pont cianur. Tot i així s'ha desenvolupat un mètode de base empírica que, si més no, permet realitzar un estudi qualitatiu d'aquestes propietats magnètiques.

4.1. Descripció breu del mètode

Tenint en compte que la majoria de compostos moleculars que s'estudien en aquest treball són espècies amb un ió Ln^{3+} i un ió Fe^{3+} units per un lligand cianur, la seva resposta magnètica depèn de dos factors:

1. dels diagrames d'energia dels ions Ln^{3+} i Fe^{3+} resultants de les components angulars intrínseques als ions (acoblament espín-òrbita; S.O.) i del desdoblament degut als seus respectius entorns cristal·lins (camp cristal·lí; C.C.).
2. de la interacció magnètica entre l'ió Ln^{3+} i el Fe^{3+} a través del lligand pont cianur.

La presència d'un moment angular orbital de primer ordre en els ions Ln^{3+} (exceptuant el cas de l'ió Gd^{3+}), sotmès posteriorment a l'efecte del camp cristal·lí de l'ió, no permet l'ús d'un hamiltonià isòtrop d'espín per determinar el valor de l'acoblament magnètic entre els dos ions metàl·lics. Per tant és necessari establir un mètode empíric que, encara que només de forma qualitativa, permeti avaluar la naturalesa de la interacció.

El mètode emprat consisteix en comparar els valors de susceptibilitat magnètica dels compostos LnFe amb els dels **compostos isoestructurals** LnCo . El Co^{3+} és diamagnètic i per tant la desviació de la susceptibilitat magnètica d'aquests compostos respecte de la llei de Curie és deguda únicament a la població tèrmica dels nivells energètics de l'ió Ln^{3+} . Es considerarà que els efectes del camp cristal·lí sobre l'ió Ln^{3+} són els mateixos

per al derivat de Fe^{3+} que per al de Co^{3+} . D'aquesta manera s'aconsegueix aïllar el primer dels dos factors dels que depèn la susceptibilitat magnètica dels compostos estudiats. De la mateixa manera, el Fe^{3+} d'espín baix també posseeix una component orbital i un desdoblament tèrmic degut al camp cristal·lí que es poden aïllar en els compostos LaFe o LuFe, on l'ió Ln^{3+} és diamagnètic.

Es tracta de dividir els valors de χ_{MT} de cadascun dels compostos LnFe en tres termes diferents segons indica l'Esquema I. 8:

$$(\chi_{\text{MT}})_{\text{T}} = (\chi_{\text{MT}})_{\text{Ln}} + (\chi_{\text{MT}})_{\text{Fe}} + \text{Int. Magnèt.}_{\text{LnFe}}$$

$$\text{LnFe} = \text{LnCo} + \text{LaFe} + \text{Int. Magnèt.}_{\text{Ln-Fe}}$$

$$\left(\begin{array}{c} \text{Valor} \\ \text{experimental} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Contribució} \\ \text{S.O. i C.C.} \\ \text{de l'ió } \text{Ln}^{3+} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Contribució} \\ \text{S.O. i C.C.} \\ \text{de l'ió } \text{Fe}^{3+} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Interacció} \\ \text{Magnètica} \\ \text{Ln-Fe} \end{array} \right)$$

Esquema I. 8. Divisió del valor global de χ_{MT} d'un compost LnFe en tres contribucions de diferent naturalesa.

Així doncs, si la diferència dels valors de χ_{MT} dels compostos LnCo respecte dels de LnFe és superior als valors del compost LaFe (o bé LuFe segons el cas) estarem davant d'un sistema amb interacció ferromagnètica entre l'ió Ln^{3+} i Fe^{3+} , mentre que en cas contrari es tractarà d'una interacció antiferromagnètica.

$$\Delta\chi_M T = [(\chi_M T)_T - (\chi_M T)_{Ln}] \left\{ \begin{array}{l} > \chi_M^{LaFe} T \Rightarrow \text{Ferromagnètic} \\ = \chi_M^{LaFe} T \Rightarrow \text{Interacció negligible} \\ < \chi_M^{LaFe} T \Rightarrow \text{Antiferromagnètic} \end{array} \right.$$

El mateix tractament de les dades serà útil per a les mesures de magnetització enfront del camp magnètic H.

La simplicitat del mètode és el seu principal avantatge però òbviament també presenta certs inconvenients: l'ús d'aquest mètode per a l'avaluació de la interacció magnètica entre dos ions metàl·lics porta associada una restricció d'isoestructuralitat. El compost d'estudi LnFe i els compostos on s'aïllen les contribucions de cadascun dels dos ions que formen el compost, LnCo i LaFe (o LuFe), han de presentar una mateixa estructura per tal que els entorns cristal·lins dels ions paramagnètics es mantinguin iguals i els valors de $\chi_M T$ obtinguts siguin comparables. En segon lloc no es pot oblidar que aquesta aproximació empírica serà vàlida sempre i quan es tracti de sistemes magnètics no-cooperatius, sense interaccions intermoleculares. En cas de no ser així caldrà tenir present que les interaccions intermoleculares poden emascarar les intramoleculares al manifestar-se les dues de forma simultània a baixa temperatura. Per tant caldrà dur a terme un anàlisi acurat de les dades abans de fer qualsevol afirmació pel que fa a la naturalesa de l'acoblament intramolecular Ln-Fe.

4.2. Antecedents del mètode

El mètode empíric emprat en l'estudi dels compostos presentats en aquest treball ja ha estat utilitzat amb anterioritat per d'altres autors:

Costes et al. van descriure en un dels seus treballs l'estructura i el comportament magnètic de les espècies dinuclears $[\text{LM}(\text{Me}_2\text{CO})\text{Ln}(\text{NO}_3)_3]$ (Ln = ió lantànid(III); M^{2+} = Cu, Ni_{LS} ; L = lligand orgànic).⁴¹ L'ió Ni^{2+} d'espín baix és diamagnètic i els seus compostos són els que permeten aïllar la contribució local de l'ió Ln^{3+} . En els propers Capítols aquests compostos de Cu^{2+} s'abreviaran com $[\text{LnCu}]$.

O. Kahn et al. publicaren el magnetisme de dues famílies isoestructurals de compostos de fórmula $\{\text{Ln}_2[\text{M}(\text{opba})_3]\cdot\text{S}$ (Ln = ió lantànid(III); opba = orto-fenilenbisoxamat; M^{2+} = Cu, Ni; S = molècula de dissolvent).^{42,43,44} Aquests compostos tenen una estructura molecular en forma d'escala infinita on els laterals estan formats per unitats $\text{Ln}[\text{M}(\text{opba})]$, i unint els dos laterals s'hi localitza una unitat $[\text{M}(\text{opba})]$. El magnetisme d'aquests compostos s'ha estudiat de forma comparativa amb els de la família de compostos isoestructurals de Zn^{2+} , ja que aquests últims tan sols contindran la contribució de l'acoblament espín-òrbita i del camp cristal·lí de l'ió Ln^{3+} . En els propers Capítols es farà referència a aquestes famílies de compostos amb la nomenclatura $[\text{Ln}_2\text{Cu}_3]$ i $[\text{Ln}_2\text{Ni}_3]$.

En un altre treball el grup de Jean-Pascal Sutter va estudiar el magnetisme de sistemes moleculars mononuclears amb ions *4f* però, aquesta vegada, amb lligands N,O-quelants paramagnètics, radicals orgànics, dos per a cada ió Ln^{3+} .⁴⁵ El substitut diamagnètic en aquest cas és la *nitrona*, un lligand similar que no disposa d'electrons desaparellats. En els propers Capítols aquests compostos s'abreviaran com $[\text{LnRad}_2]$.

Uns altres sistemes amb ions Ln^{3+} i radicals orgànics estudiats a partir d'aquest mètode qualitatiu són els compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{DTBSQ})(\text{HBPZ}_3)_2$ on DTBSQ = radical 3,5-

⁴¹ Costes, J.P.; Dahan, F.; Dupuis, A.; and Laurent, J.P., *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, No.9, 1616.

⁴² M. L. Kahn, M. Verelst, P. Lecante, C. Mathoniere, O. Kahn, *Eur. J. Inorg. Chem.*; **1999**; 527-531.

⁴³ Kahn, M.L.; Mathonière, C.; and Kahn, O., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3692.

⁴⁴ M. L. Kahn, P. Lecante, M. Verelst, C. Mathoniere, O. Kahn, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3073.

⁴⁵ Kahn, M.L.; Sutter, J.P.; Golhen, S.; Guionneau, P.; Ouahab, L.; Kahn, O.; Chasseau, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3413.

di-*tert*-butilsemiquinonats i HBPz_3 =hidrotrispirazolilborats.⁴⁶ Els compostos anàlegs amb lligand orgànic diamagnètic són els de la família $\text{Ln}(\text{Trp})(\text{HBPz}_3)_2$ on el substitut de la semiquinona és el tropolonat (Trp). En els propers Capítols aquests compostos s'abreviaran com $[\text{LnSQ}]$.

Per últim, i ja al 2001, Song Gao i el seu grup de recerca han publicat dos compostos de fórmula $[\text{NdM}(\text{bpym})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}, \text{Co}$; bpym = bipyrimidina) que presenten una estructura bidimensional.⁴⁷ Aquest exemple seria anàleg al presentat en aquesta Memòria, ja que s'estudia el magnetisme del compost $[\text{NdFe}]$ substituint l'entitat paramagnètica $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ per la diamagnètica $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Els resultats obtinguts després de l'aplicació del mètode descrit en els compostos anteriorment citats es comentaran més endavant per tal de comparar-los amb els resultats observats per als compostos d'aquesta Memòria.

5. Tècniques i aparells utilitzats

Les tècniques emprades en la caracterització i estudi magnètic dels compostos preparats així com els aparells utilitzats en cadascuna d'elles es detallen a continuació:

Espectroscòpia d'infraroig:

Els espectres d'infraroig han estat enregistrats en un espectrofotòmetre FT-IR Impact 400 Nicolet o en un FT-IR 520 Nicolet en l'interval comprès entre 4000 i 400 cm^{-1} . S'ha usat KBr com a medi dispersant de totes les mostres.

⁴⁶ Caneschi, A.; Dei, A.; Gatteschi, D.; Poussereau, S.; Sorace, L.; *Dalton Trans.*; **2004**; 1048-1055.

⁴⁷ B. Q. Ma, S. Gao, G. Su, G. X. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 434.

Anàlisi elemental de C, H, N i S:

Les anàlisis elementals de C, H, N i S s'han realitzat al Departament de Microanàlisi de l'Institut de Bio-Orgànica del Centre Superior d'Investigacions Científiques (C.S.I.C.), mitjançant un microanalitzador Carlo Erba 1106, i al Servei d'Anàlisi Elemental de la Universitat de Barcelona amb un analitzador Eager model 1108.

Difracció de raigs X:

Per a la resolució d'estructures cristal·lines es va utilitzar un difractòmetre Bruker SMART de monocristall amb detector d'àrea CCD. La resolució es va dur a terme pels Drs. Miguel Àngel Maestro i José Mahía dels Servicios Xerats de Apoyo a Investigación (SXAIN) de la Universidade da Coruña.

Algunes altres estructures han estat resoltes pels Drs. Xavier Solans i Mercè Font-Bardía del Departament de Cristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals del Servei Científico-Tècnic de la Universitat de Barcelona amb un difractòmetre MAR345 amb detector image plate.

Ressonància Magnètica Nuclear:

Els espectre en fase sòlida de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP-MAS-RMN s'han enregistrat al Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat de Barcelona en un espectròmetre Varian 300 a una freqüència de mesura de 75,4 MHz i a una freqüència de rotació de 4000 Hz. Els desplaçaments químics (en ppm) són relatius a l'hexametilbenzè.

Mesures magnètiques:

Les mesures magnètiques de mostres en pols han estat realitzades al Servei de Magnetoquímica de la Universitat de Barcelona amb un susceptòmetre Quantum Design SQUID MPMS-XL per la Dra. Núria Clos. Les dades obtingudes van ser corregides del magnetisme associat a la canya i al portamostres de l'aparell el qual es va determinar de

forma independent en el mateix rang de temperatura i de camp magnètic aplicat. Les correccions diamagnètiques per a totes les dades obtingudes han estat estimades a partir de les constants de Pascal.

Les mesures magnètiques de mostres monocristal·lines han estat realitzades amb un magnetòmetre SQUID Cryogenic S600 pel Dr. Claudio Sangregorio i el Dr. Lorenzo Sorace. S'ha emprat un goniòmetre integrat a l'aparell i controlat automàticament des de l'ordenador. Les dades obtingudes van ser corregides del magnetisme associat a la canya i al portamostres de l'aparell el qual es va determinar de forma independent en el mateix rang de temperatura i de camp magnètic aplicat. Les correccions diamagnètiques per a totes les dades obtingudes han estat estimades a partir de les constants de Pascal.

Ressonància paramagnètica electrònica:

Els espectres de rpe de mostres en pols en banda X (9,23 GHz) han estat enregistrats al Servei de Magnetoquímica de la Universitat de Barcelona amb un espectròmetre automàtic Bruker 300E per la Dra. Núria Clos.

Els espectre de rpe de mostres monocristal·lines en banda X (9,23 GHz) han estat enregistrats al Dipartimento di Chimica della Università degli Studi di Firenze amb un espectròmetre Varian ESR9 equipat amb un criostat de ^4He de flux continu per treballar a baixa temperatura. S'ha emprat un goniòmetre integrat a l'aparell i controlat manualment.

Els espectre de rpe d'alta freqüència (95 i 190 GHz) de mostres policristal·lines han estat enregistrats pel Dr. Lorenzo Sorace del CNRS-LCMI de Grenoble en un aparell no comercial utilitzant com a font de radiació un díode Gunn.

ABSTRACT

The rise of coordination chemistry has generated a huge new set of compounds with fascinating chemical and physical properties. These compounds are composed of at least one paramagnetic metallic ion and/or one organic radical. The presence of two or more of these species bridged by a diamagnetic organic ligand can lead to a new spin state distribution because a magnetic interaction occurs between the species. The nature of this interaction, expressed by the constant J , can be either ferro ($J < 0$) or antiferromagnetic ($J > 0$).

The different magnetic materials of this type can be divided into two groups: a) molecule-based magnets when definite and well-characterized molecular entities are found in the solid, which is bridged by covalent bonds or weak interactions and b) Single Molecule Magnets (SMM) where the magnetic properties of the compound depend only on the intrinsic characteristics of the completely isolated molecules in the solid. Some of the advantages of these compounds are, for example, the soft temperature and pressure conditions required in their synthesis, the solution media in which they are formed (which leads to homogeneous composition materials), and the control of the magnetic properties from the inside of the molecular unit. The main disadvantage is that, up to now, very few hard magnets of this type have been prepared: most of these materials are considered as soft magnets.

Some basic theoretical and experimental magnetic concepts are discussed in the text. The magnetic moment of a species is proportional to its global angular momentum (\mathbf{J}). The angular momentum has two coupled different contributions: the orbital (\mathbf{L}) and the spin (\mathbf{S}) angular momenta. The paramagnetic ions that show a first order spin-orbit coupling, as is the case of almost all the lanthanide(III) ions, are represented by isotropic values of the Landé factor (g_J) very far from the free electron g_e value of 2.0023.

The first discoveries related to the lanthanide elements date from the eighteenth century; however, it was not until the beginning of the twentieth century that all the elements in the series were properly isolated and characterized. The natural distribution of the lanthanide elements responds to a similar radial distribution, as do many other of their properties or behaviours that will be discussed below. The elements with smaller radii, from lanthanum (La) to europium (Eu), were found together in the mineral *cerite*, while the larger ones, from terbium (Tb) to lutetium (Lu), were found in the mineral *gadolinite*. Gadolinium (Gd), with a $4f^7$ half-filled electronic configuration, was found in both materials.

The main characteristics of the lanthanide elements are: 1) the internal character of their $4f$ orbitals and their electrons, which are shielded from the exterior by the more external $5s$ and $5p$ electrons and b) a quantitative increase of the effective nuclear charge with the atomic number. As a consequence, these elements show a well-known contraction in the ionic radius with the progressive increase in atomic number. The association of the lanthanides with other metal ions or organic ligands is established by the formation of bonds with a marked ionic character, and their chemical affinity defines them as hard Lewis acids. They usually show high coordination numbers due to their large size, and they possess interesting photoluminescent and magnetic properties. The main applications of the lanthanides are in fields like medicine and biology, homogeneous and heterogeneous catalysis, and the production of lasers and solid state hard magnets due to their optical and magnetic properties.

The global Hamiltonian that describes the splitting of the states of a lanthanide(III) ion can be divided into different terms:

$$\hat{H}_{\text{total}} = \hat{H}_{\text{ic}} + \hat{H}_{\text{so}} + \hat{H}_{\text{ligand}} + \hat{H}_{\text{Zeeman}}$$

The first of these terms (\hat{H}_{ic}) describes all kinds of Coulombic interelectronic interactions in the ion and leads to different spectroscopic terms defined by the total orbital and spin angular momenta using the notation: ^{2S+1}L . The coupling between the orbital and the spin angular momenta will split each of the previous spectroscopic terms

according to different energetic levels defined by the following nomenclature: $^{2S+1}L_J$. This is the global splitting of the free Ln^{3+} ion when no crystal-field effect is considered. In the presence of a magnetic field the ion generates $2J+1$ states whose energy will depend on the value of every independent m_J value characteristic of every state, where the value of m_J belongs to the interval $[-J,+J]$. The value of the Landé factor for these ions (g_J) will depend on the value of the three quantic numbers S , L and J .

On the other hand, when the crystal-field effect is taken into account ($\mathbf{H}_{\text{ligand}}$), and before the external magnetic field is applied, the $^{2S+1}L_J$ energy levels will be divided into different energy sublevels whose energy will be proportional to the m_J^2 value. The real sublevels will actually be linear combinations of these $\pm m_J^2$ doublets. This splitting stabilizes certain space regions of the ion and induces a magnetic anisotropy in it. When the external magnetic field is applied ($\mathbf{H}_{\text{Zeeman}}$) every $\pm m_J$ doublet will finally be split by the Zeeman effect into individual m_J states. The total splitting for a Ce^{3+} ion with a C_{3h} symmetry is shown in Scheme I.7.

The two main objectives of this project are:

1. The synthesis and characterization of new molecular compounds or families of compounds with lanthanide(III) and transition metal ions with cyanide bridging ligands.
2. The study of the magnetic properties of these compounds as well as the study of the evolution of these properties through the rare earth series.

The desire to synthesize new compounds with cyanide bridging ligands comes from the fact that very interesting magnetic properties have been observed in several *Prussian Blue* analogues, some of which have high Curie temperatures. The introduction of anisotropic Ln^{3+} ions in such systems could improve their magnetic properties. The fact of having mixed $3d-4f$ compounds can give rise to stronger magnetic interactions compared to $4f-4f$ systems, due to the fact that the $3d$ orbitals are more external and can interact better with the environment.

In order to achieve the aims of this work, collaborations with different groups have been established: magnetic measurements and epr spectra for some *d-f* compounds characterized in this work using either polycrystalline and single crystal samples were done and interpreted in the group of Prof. Dante Gatteschi from the Chemistry Department of the University of Studies of Florence (Italy) for which I made a stage from May to November 2002; fittings and simulations of the magnetic data and epr spectra recorded for some *d-f* compounds characterized in this work were done in the group of Dr. Vassilis Tangoulis from the Natural Sciences Department of the University of Patras (Greece) for which I made a stage during May and June 2004; solvothermal synthesis were carried out in order to synthesize new high nuclearity *d-f* compounds in the group of Prof. Johann Hartl from the Inorganic Chemistry Department of the Free University of Berlin (Germany) for which I made a stage from July to September 2003; stereochemical studies of the lanthanide(III) coordination environments of the *d-f* compounds characterized in this work were done in collaboration with the group of Prof. Santiago Álvarez from the Inorganic Chemistry Department of the University of Barcelona.

A quantitative analysis of the magnetic interaction between Ln^{3+} and M^{n+} ions seems to be very difficult due to the complexity in the quantitative evaluation of the crystal-field effects. In order to simplify the study, a qualitative approach was used to guess the nature of the interaction between the ions in every LnM compound. This approach consists in the isolation of the spin-orbit and crystal-field effects of every lanthanide(III) ion in the isostructural compounds with a diamagnetic transition metal ion, as is the case, for example, with Co^{3+} in a hexacyano environment. The subtraction of this isolated contribution from the magnetic data of the corresponding LnM compound can be compared to the isolated contribution of the M^{n+} ion (in a LnM compound where a diamagnetic Ln^{3+} ion is used) and the difference between the two curves will define the nature of the interaction: a positive deviation of the curve with respect to the M^{n+} contribution is representative of a ferromagnetic interaction, while a negative deviation would mean an antiferromagnetic interaction.

This qualitative approach has already been used on different occasions and up to now has shown itself to be the simplest and fastest way to analyse the evolution of the magnetic properties in a family of isostructural $3d-4f$ compounds.