

# El magnetisme molecular



Conèixer les propietats magnètiques de les molècules de la família de complexos  $Mn_6$  a partir de mètodes teòrics basats en la teoria del funcional de la densitat (*Density Functional Theory, DFT*) és una de

les línies de recerca del Dr. Eliseo Ruiz i el seu equip del Departament de Química Inorgànica i de l'Institut de Recerca Teòrica i Computacional de la Universitat de Barcelona (UB). Com explica Ruiz, "la utilitat d'aquests tipus de complexos pot ser interessant donat el seu potencial com a sistemes que podrien finalment conduir cap a una futura aplicació en els sistemes d'emmagatzematge d'informació en una escala molecular". D'aquesta manera, podrien substituir els aliatges metàl·lics presents en els discos durs actuals amb una grandària molt més petita i, lògicament, una major densitat d'informació.

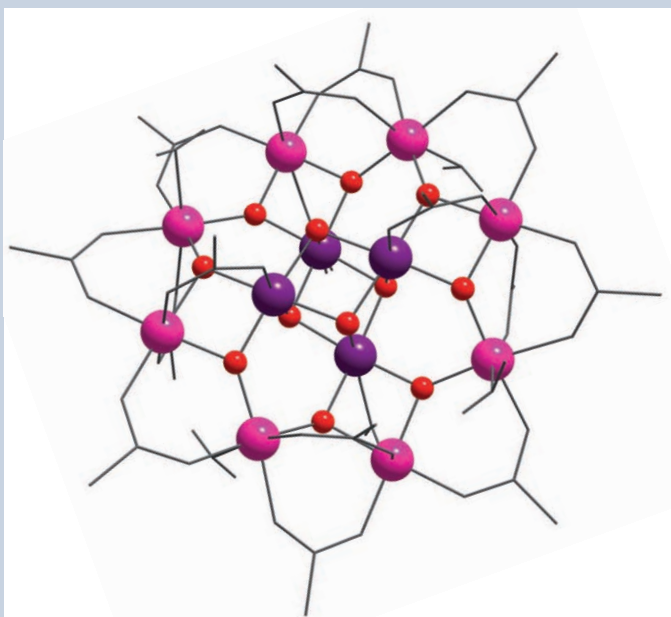
El camp del magnetisme molecular va viure un gran avenç l'any 1993 amb el descobriment, per part del Professor Dante Gatteschi (Universitat de Firenze) i el seu equip, l'existència de molècules magnètiques (complex  $Mn_{12}$ ) que presenten relaxació lenta de la seva magnetització. La característica més important d'aquest grup de molècules és que tenen la propietat de comportar-se cadascuna individualment com un imant. Normalment les molècules magnètiques

alineen els seus espins si es col·loquen dins un camp magnètic, però en retirar aquest camp, els espins es tornen a desalinear. Però, en el cas del complex  $Mn_{12}$ , els espins romanen alineats sense camp magnètic, com en un imant, durant un temps molt llarg si la mostra es manté a baixa temperatura. A partir d'aquí, molts investigadors han treballat intensament en la recerca de nous complexos polinuclears de metalls de transició que mostrin aquesta propietat.

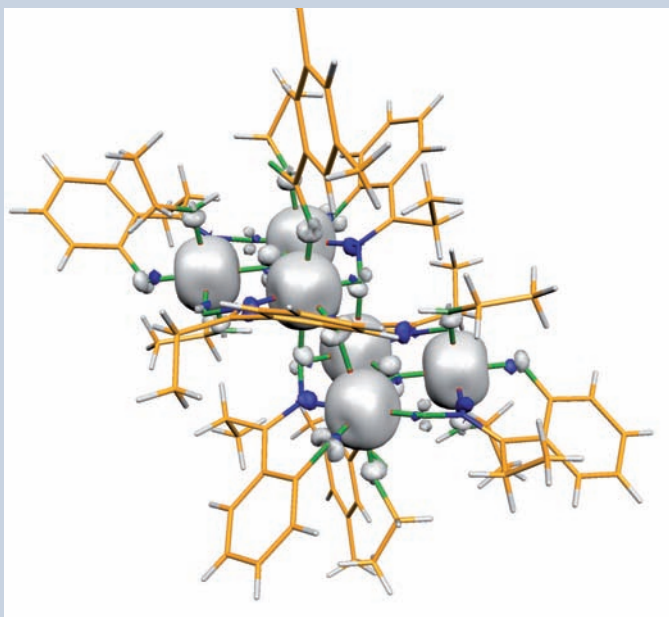
Aquests tipus de complexos poden ser interessants atès el seu potencial com a sistemes que podrien finalment conduir cap a una futura aplicabilitat en els sistemes d'emmagatzematge d'informació en una escala molecular. El bit d'informació estaria controlat pel signe de l'espí de la molècula.

No obstant això, només es podran obtenir dispositius d'aquest tipus si s'aconsegueix que la barrera energètica per a la inversió de l'espí de cada molècula sigui prou elevada com per prevenir, d'una banda, el salt de la barrera induït per efectes tèrmics i, d'altra banda, l'efecte túnel, que permet que l'espí canviï de signe travessant la barrera de potencial, explica Ruiz. Aquests canvis no desitjats del signe de l'espí provocarien una pèrdua de la informació emmagatzemada. D'aquesta manera, el paràmetre fonamental és l'altura de la barrera que impedeix la inversió de l'espí, i depèn directament del valor de l'espí de l'estat fonamental de la molècula i de la seva anisotropia magnètica.

Des d'un punt de vista experimental és pràcticament impossible predir *a priori* aquests dos paràmetres per a un nou compost. Així mateix, la complexitat d'aquest tipus de molècules fa que sigui impossible extreure'n els valors de les interaccions d'intercanvi entre els centres paramagnètics a partir de tècniques experimentals. Per aquest motiu, la



**Figura 1.** Estructura del complex  $Mn_{12}$  format per quatre  $Mn^{IV}$  centrals i vuit  $Mn^{III}$  formant una corona.



**Figura 2.** Distribució de la densitat d'espí pel complex  $Mn_6$  amb la barrera d'anisotropia magnètica més alta coneguda.

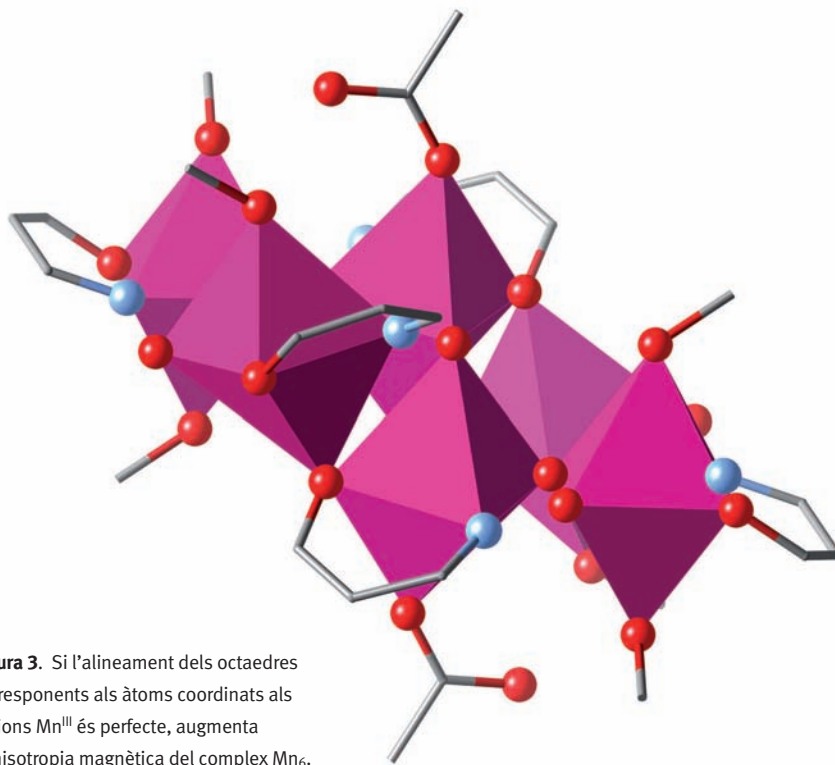
utilitat dels mètodes teòrics basats en la DFT és essencial per poder conèixer amb detall aquestes interaccions que controlen l'espí de la molècula també incloent els termes relatius a l'acoblament espí-òrbita per determinar la anisotropia magnètica.

## Les propietats magnètiques dels complexos $Mn_6$

Malgrat que molts grups experimentals han treballat sintetitzant nous complexos per augmentar el valor de la barrera d'anisotropia magnètica des de l'any 1993, fins a l'any 2007 no es va aconseguir un complex que tingués la barrera d'energia més gran que l' $Mn_{12}$  original. A l'equip d'investigadors dirigit per Euan K. Brechin, de la University of Edinburgh, es van sintetitzar uns complexos  $Mn_6$  i un d'ells presentava un valor rècord de barrera d'anisotropia (Figura 1). Per comprendre aquest comportament magnètic i intentar dissenyar nous complexos amb millors propietats, Eliseo Ruiz i el seu estudiant de doctorat Eduard Cremades han col·laborat amb aquest grup per assolir un coneixement profund de la família de complexos  $Mn_6$  només amb cations  $Mn^{III}$ .

### Aquesta recerca podria millorar els sistemes d'emmagatzematge d'informació a escala molecular

Així, una part important del treball està dedicat a l'estudi de les propietats magnètiques d'alguns complexos  $Mn_6$  a partir dels mètodes teòrics basats en la DFT, amb vista a establir el signe i la magnitud de la constant d'acoblament d'intercanvi dins d'aquests sistemes i per a la cerca de factors estructurals que determinen les seves propietats magnètiques (*Inorg. Chem.* 48. 2009, 8012 i *Dalton Trans.* 2009, 5873). Amb aquesta finalitat, s'han aplicat les eines computacionals tant del CESCO com del BSC, que han descrit de forma efectiva les estructures magnètiques de complexos de metalls de transició polinuclears.



**Figura 3.** Si l'alineament dels octaedres corresponents als àtoms coordinats als cations  $Mn^{III}$  és perfecte, augmenta l'anisotropia magnètica del complex  $Mn_6$ .

En un primer treball, es va estudiar la relació entre les propietats magnètiques i l'estat fonamental de les molècules analitzades. A pesar que la magnitud dels acoblaments magnètics és molt petita, d'uns pocs  $cm^{-1}$ , la metodologia emprada reproduceix correctament aquest tipus d'interaccions, com ho demostra la similitud entre les corbes de susceptibilitat magnètica mesurades experimentalment i les generades a partir dels valors de les interaccions determinades teòricament. Els resultats deixaven entreveure l'existència d'una correlació entre les barreres d'energia i l'estructura molecular.

Més tard, es va trobar que els angles diedres formats per dos àtoms de mangnès i el lligand pont oximat ( $Mn-N-O-Mn$ ) són els paràmetres magnetoestructurals clau, de manera que modificant aquest angle s'obtenen comportaments magnètics diferents. Si els angles diedres  $Mn-N-O-Mn$  presents en la molècula són menors que  $30^\circ$ , les interaccions entre els dos cations  $Mn^{III}$  són antiferromagnètiques, és a dir, els espins tenen signe oposat donant lloc a una molècula d'espí relativament petit ( $S = 4$ ). Mentre si els angles diedres són més grans que aquest valor màgic de  $30^\circ$ , les interaccions són ferromagnètiques, tenint tots els cations el mateix signe d'espí donant lloc a un valor total d' $S = 12$ . Aquest resultat permet al grup experimental conèixer com modificar les propietats magnètiques amb l'estructura, i com modificar les síntesis realitzades per poder variar

aquest angle de torsió en nous complexos d'aquesta família. En l'actualitat, s'ha estès la col·laboració al grup dels Profs. Verdager i Gouzerh, de la Universitat Pierre et Marie Curie de París, que han sintetitzat nous complexos  $Mn_6$  similars (*Chem. Commun.*, en premsa).

Paral·lelament, es va realitzar un estudi de l'anisotropia magnètica d'aquests complexos (*Chem. Commun.* 2008, 52). Aquesta propietat és molt difícil tant de predir com de determinar experimentalment. D'aquesta manera, els mètodes teòrics permeten analitzar com varia amb els canvis estructurals que es poden induir en aquesta família de complexos. En aquest cas, el fet que els entorns de coordinació dels àtoms metàl·lics quedin ben alineats juga un paper fonamental perquè l'anisotropia magnètica sigui gran (Figura 2).

Aquest estudi és especialment destacat ja que va permetre veure que existia una correlació entre l'espí de la molècula i l'anisotropia magnètica que no s'havia detectat prèviament. De manera que els dos paràmetres fonamentals estan inversament relacionats, cosa que implica que si s'augmenta un, l'altre disminueix. Aquest fet és un greu problema, ja que per obtenir una barrera molt alta és necessari que ambdós siguin el més gran possible. Per aquest motiu, arran d'aquest treball, els grups experimentals s'han replantejat l'estratègia per obtenir nous complexos amb barreres molt altes d'anisotropia magnètica. ■