

TRABAJO DE FIN DE GRADO

RELAJACIÓN CLÁSICA Y CUÁNTICA DE IMANES MOLECULARES

Autor: Jesús Yus Díez

Director: Fernando Bartolomé Usieto

Curso 2015/2016



Índice general

1. Introducción y Objetivos.	1
1.1. Objetivo.	2
2. Detalles experimentales.	3
2.1. Estructura de los compuestos empleados.	3
2.2. Instrumentación de medida.	4
2.3. Preparación de las muestras.	6
2.4. Simulaciones <i>ab initio</i>	7
3. Modelo teórico.	8
3.1. Magnetización y susceptibilidad magnética.	9
3.3. Capacidad calorífica en sólidos cristalinos.	10
3.4. Procesos de relajación.	11
4. Resultados experimentales.	12
4.1. Nd $(\alpha\text{-fur})_3$	12
4.2. Tb ₂ Ba $(\alpha\text{-fur})_8$	20
5. Conclusión.	24
Bibliografía.	24

1. Introducción y objetivos.

Se define una relajación como el proceso mediante el cual un sistema que se encuentra fuera del equilibrio debido a una excitación externa, vuelve al equilibrio. En concreto, nos centraremos en los fenómenos de relajación clásicos y cuánticos que se producen en materiales formados por imanes moleculares bajo la aplicación de una excitación en forma de campo magnético oscilante. La recuperación de un sistema perturbado magnéticamente se describe mediante la relación:

$$\frac{dM}{dt} = (M - M_0)/\tau$$

donde M es la magnetización en un tiempo t , M_0 es la magnetización en el equilibrio y τ es el tiempo de relajación. En procesos en los que el campo aplicado oscila muy rápidamente, la magnetización ya no es capaz de seguirlo. En tales casos, el fenómeno que se ha de estudiar, es la relajación espín-red.

La energía del imán molecular está determinada por el valor del momento magnético angular total, J , del (de los) ion (iones) que tienen respuesta magnética. El momento angular total tiene una degeneración $2J+1$. El valor de la energía del ion libre está dada por $U = M_J \cdot g^* \cdot \mu_B \cdot B$, donde M_J es la tercera componente del momento angular total, y μ_B y g^* son el magnetón de Bohr y el factor giromagnético respectivamente. La representación de la energía de cada subestado M_J del ion libre en función del campo magnético se puede visualizar como un doble pozo de potencial, con cada pozo simétrico entre sí, donde la barrera de potencial se centra para un campo magnético nulo. Cada pozo tiene J niveles energéticos correspondientes a los estados de cada M_J , donde su valor en energía dependerá del ángulo que forme dicho subestado con el eje en el que apunta el número cuántico J , que es paralelo al campo aplicado. En las relajaciones producidas por el campo magnético oscilante, la fenomenología de la transición entre el estado excitado y el de equilibrio determinará el tipo de proceso de relajación que se produzca. Hay dos procesos por los cuales se puede pasar de un pozo de potencial al contiguo y volver así a una situación estable: el primero es aquél en el que la perturbación es suficientemente grande como para llevar la energía del sistema por encima de la barrera de potencial, el segundo es aquel en el que se puede pasar de un estado a otro por efecto túnel. Ambos procesos tienen unos tiempos de relajación característicos, siendo el segundo típicamente más corto que el primero.

Estos sistemas tienen una gran repercusión tecnológica, se exponen a continuación dos aplicaciones de gran interés:

- El desarrollo de los sistemas binarios de almacenado de información actuales ha llegado a su máxima expresión, hasta el punto que actualmente no se puede reducir más su tamaño. Una forma de poder seguir avanzando en el desarrollo del almacenamiento de información resulta mediante estructuras compuestas por redes de moléculas, que idealmente, al aplicarles una excitación (campo magnético), dotarles de una dirección fija a los momentos de cada molécula (según la dirección que apunte representará un uno o un cero) y posteriormente retirar la excitación nunca pierdan la memoria, es decir, que el espín nunca deje de apuntar en la misma dirección, o lo que es lo mismo, que exista un tiempo de relajación que tiende a infinito.
- En computación cuántica se prevé que suponga un cambio de paradigma cuando se pueda aplicar con éxito. Uno de los retos que existe para ello es el desarrollo de un hardware que cumpla unas

condiciones que lo hagan posible, dada la característica cuántica intrínseca de los imanes moleculares con relajaciones producidas por túnel cuántico, resultarán de interés como plataforma para ser los “qubits” de la nueva computación.

Los sistemas magnéticos de baja dimensionalidad, tales como los imanes de un único ion (single-ion magnets, SIMs), los iones de una única molécula (single-molecular magnets, SMMs) y las cadenas magnéticas de moléculas aisladas (single-chain magnets, SCMs) son los más estudiados por su menor complejidad. Los iones de tierras raras resultan los más interesantes para el estudio de los SIMs y los SMMs, puesto que son las elevadas anisotropías magnéticas, causadas por un momento orbital elevado, y los estados fundamentales del momento angular total de dichos iones de lo que depende la altura que tome la barrera energética entre los estados que apuntan en la dirección paralela al campo, y los que apuntan antiparalelamente. En los imanes SCMs la altura de la barrera también dependerá de las interacciones dentro de la cadena de las entidades magnéticas constituyentes con los defectos que aparezcan. Se puede dar el caso en el que en procesos de relajación lento el campo magnético sintonice los niveles de energía, facilitando las relajaciones por túnel cuántico. Además, si el sistema se encuentra a una temperatura suficientemente baja, es posible que se produzcan interacciones dipolares y de canje entre cadenas, pudiendo cambiar así las propiedades de relajación por un ordenamiento de largo alcance en imanes con un único ion de tierra rara.

1.1. Objetivo.

Este trabajo tiene como principal objetivo la caracterización del comportamiento magnético de dos moléculas, analizando para ello sus propiedades magnéticas, como la magnetización y la susceptibilidad, y térmicas, como la capacidad calorífica. Será este estudio el que nos permita obtener la fenomenología de sus procesos de relajación.

Las moléculas estudiadas están contienen iones trivalentes de dos lantánidos: Neodimio (Nd), ion Kramers, y Terbio (Tb), ion no-Kramers¹ que formarán unos compuestos: $Tb_2Ba(\alpha-fur)_8$ y $Nd(\alpha-fur)_3 \cdot (H_2O)_2$ ² respectivamente. Se escogen iones de tierras raras dado que presentan la propiedad de apantallar los electrones de la capa incompleta del campo eléctrico cristalino (CEF) producido por la interacción mediante enlaces trivalentes con los demás átomos del sólido. Se tiene además en la molécula el ligando α -fur, adjunto al ion metálico que actúa como puente de unión. Este ligando es eficiente en la creación de cadenas de tierras raras estables de una y dos dimensiones. Dicho comportamiento resulta favorable para el estudio de sistemas con procesos de relajación lenta.

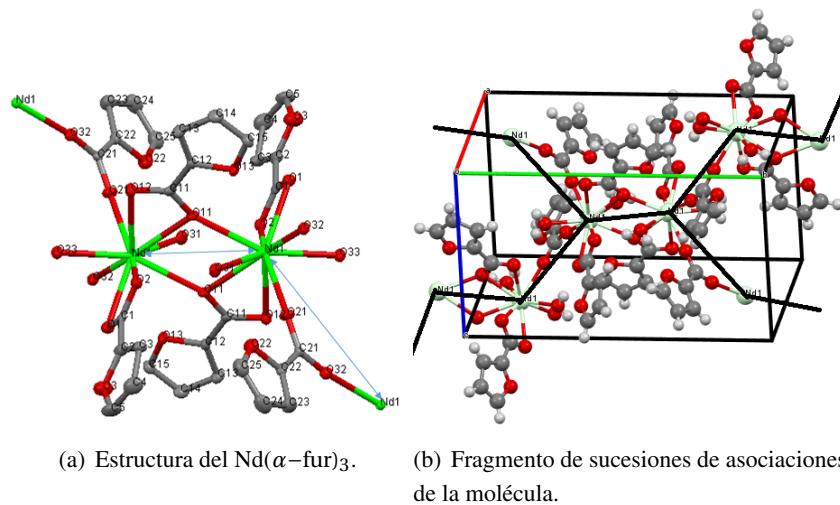
¹Un ion Kramers tiene un número par de electrones en el orbital 4f mientras que un no-Kramers tiene un número impar. Es por ello que un ion Kramers cada nivel energético está doblemente degenerado, para un ion no Kramers, la degeneración de los niveles energéticos es más compleja.

²Expresión compacta del ligando α -fur: $\alpha - C_4H_3OCOO$

2. Detalles experimentales.

2.1. Estructura de los compuestos empleados.

El $\text{Nd}(\alpha\text{-fur})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ tiene un compuesto con un peso molecular de 513.5 u.m.a. El ion de Nd se une a nueve oxígenos, dos de los cuales, (O1, O2), forman parte de un furoato como se muestra en la figura 1(a). Un segundo furoato se une con un oxígeno (O21) a un neodimio, y con otro oxígeno (O32) a un ion de Nd de una molécula vecina, haciendo de nexo entre estos³. Un tercer furoato se acopla al ion de Neodimio, uno de los oxígenos de éste hará de puente con otro ion de Nd, estos dos iones vecinos de Nd están conectados mediante dos vías de oxígeno O11. Tenemos además dos moléculas de agua unidas al ion de Nd⁴.



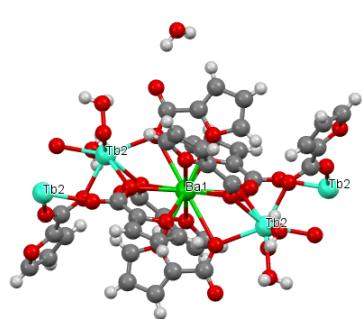
En la figura 1(a) y 1(b) se aprecia como el compuesto forma una red bidimensional de dímeros de Nd unidos entre sí por furoatos bidentados, y unidos al resto de dímeros de la red cristalina también mediante este tipo de ligandos.

El $\text{Tb}_2\text{Ba}(\alpha\text{-fur})_8(\text{H}_2\text{O})_2$ se observa que las dos moléculas de Tb están unidas directamente por un furoato, y que además se acoplan entre ellas y con el ion de Ba mediante otro furoato. Uno de los iones de Tb se une mediante otros dos furoatos al ion de Ba. Será el otro ion de Tb de la molécula quién esté unido a las dos moléculas de agua. Este ion de Ba se une de forma simétrica a los iones de Tb de la siguiente molécula, formando así una cadena molecular.

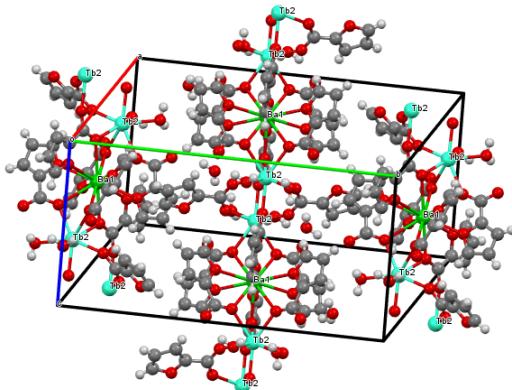
A diferencia del compuesto anterior, la muestra que se analiza tiene una estructura monodimensional, donde cada cadena está aislada de las adyacentes, y dentro de la propia cadena tenemos una estructura tal que cada par de iones de Tb está aislado del siguiente par un ion no magnético de Ba, de forma que se debilita la interacción entre dímeros de Tb.

³A este tipo de furoatos se les llama bidentados en la literatura.

⁴Se omiten las moléculas de agua para una mejor visualización de la estructura del compuesto.



(c) Parte asimétrica de la celda unidad.

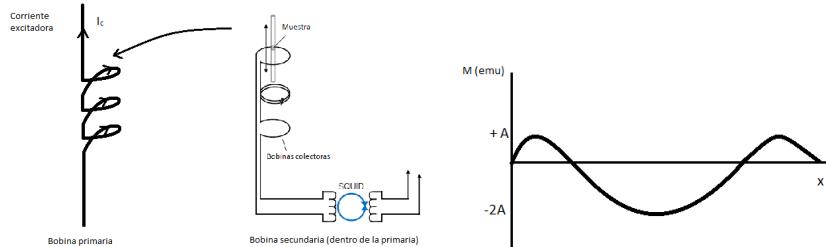


(d) Fragmento de sucesiones de asociaciones de la molécula.

2.2. Instrumentación de medida.

Se han realizado tres medidas, dos para el Nd(α -fur), que consisten en una medida mediante un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) de la magnetización y la susceptibilidad, y una medida de la capacidad calorífica, dado el interés que presentaba dicha medición para la comprensión de la fenomenología de la molécula. Para el Tb₂Ba(α -fur) se realizó una medida de la magnetización mediante el mismo magnetómetro que para el Nd. En concreto, se trata del MPMS (Magnetic Property Measurement System) de Quantum Design, el cual permitía tomar medidas a partir de 1.8 K en temperatura, y aplicar un campo magnético de hasta 5 Teslas.

El funcionamiento del magnetómetro SQUID se basa en la introducción de la muestra encapsulada en un soporte dentro de un tubo en el interior de un criostato refrigerado con helio 4 líquido. El diseño es tal que la muestra quede en el interior de un sistema de bobinas, mediante las cuales se realizarán las variaciones en el campo al que ésta se ve sometida. Una vez introducidas las muestras, las operaciones y la obtención de datos se realiza mediante un programa informático incorporado al magnetómetro. Éste consiste en tres series de bobinas: se tiene una bobina compuesta de un material superconductor que será la que generará un campo aplicado de hasta 5 T, dicha bobina se hallará en el criostato refrigerado, parcialmente aislado del tubo donde se introduce la muestra. Dentro del tubo en el que se encuentra la muestra, tenemos un sistema de bobinas compuesto por una primaria, y una secundaria. La primaria se encarga de excitar a la muestra, y la secundaria, que se halla en el interior de la primaria, se encarga de recoger la respuesta de la muestra a la señal excitadora. La disposición de esta serie es tal que, tenemos tres secciones dispuestas tal como se muestra en la figura 1(e), en la que las de los extremos son tales que la intensidad que circule por ellas causadas por el campo creado por la muestra sea la mitad y de sentido opuesto respecto a la intensidad creada por la bobina del medio. La salida de la señal de dicha bobina captora será analizada por un SQUID integrado en el montaje.



(e) Bobinas captoras de medida del magnetómetro. (f) Señal de salida del SQUID en función de la posición de la muestra.

Hay dos formas de realizar las medidas, dependiendo del modo en que introducimos la corriente en la bobina primaria, en DC o en AC. Se obtienen distintos parámetros magnéticos de interés como la magnetización de la muestra del primer proceso (DC), y la susceptibilidad alterna del segundo (AC). Además, dentro del modo DC existen dos formas de tomar las medidas: de forma directa, disponiendo la cápsula entre ambas series de bobinas de forma que siempre obtengamos la máxima respuesta, o como comúnmente se realiza, moviendo la muestra, de forma que oscile alrededor de la bobina del centro, recogiendo el SQUID la variación de intensidad respecto a la posición de la muestra, siendo la amplitud máxima entorno al pico central de dicha variación la que se tome para la determinación de la magnetización de la muestra, a este tipo de medida se le llama RSO. Una de las principales ventajas de una medida RSO sobre una medida directa es que corrige la posible falta de precisión en colocar la muestra en el centro de la bobina de medida además de eliminar cualquier aporte diamagnético causado por el soporte de la muestra, una “pajita” de plástico, puesto que se detectará de manera uniforme a lo largo de la oscilación, luego la amplitud del pico dará unas medidas con menos ruido de fondo.

Cuando se realiza una medida en AC, se introduce una corriente alterna en la primera bobina que genera un campo magnético aplicado oscilante, causando una oscilación en la magnetización de la muestra, dando lugar a una variación de la intensidad de corriente en la bobina secundaria, la cual se acopla a un SQUID. El voltaje que se mide para la muestra se liga con la magnetización oscilante de la muestra mediante la ecuación diferencial: $V_S \propto \frac{dM}{dt} = \chi \frac{dH}{dt}$, donde χ es la susceptibilidad magnética de la muestra, y H es el campo magnético oscilante aplicado, $H(t) = H_0 \cdot e^{i\omega t}$, proporcional a la intensidad de corriente aplicada en la bobina primaria, de forma que también lo será la señal medida. Podemos así obtener el valor de la susceptibilidad, $\chi = \chi' + i\chi''$, donde la parte imaginaria está causada por efectos disipativos, como rotación de los dominios magnéticos de la muestra, o el movimiento de las paredes de estos dominios cerca de una transición de fase. Ambas partes pueden ser medidas mediante un amplificador sincronizador⁵, capaz de detectar una señal con pequeñas oscilaciones enmascaradas por un ruido de gran amplitud siempre que la frecuencia de la señal de oscilación sea conocida, ya que las señales que están desfasadas $\pm 90^\circ$ con el voltaje de excitación AC corresponden a la susceptibilidad imaginaria, χ'' , mientras que las que están en fase, corresponden a la real, χ' .

Las medidas DC se hicieron entre 0 y 5T, utilizando todo el rango que proporcionaba el magnetómetro, a temperaturas en el entorno de los 2K (1.8K, y 2K, según muestra y medida), haciendo un barrido en frecuencias entre 0.5 y 1400 Hz. Para las medidas en AC primero se realizó un barrido en campos magnéticos en todo el rango permitido, de donde se halla el campo para el cual la respuesta de la muestra

⁵Lock-in-amplifier.

es óptima, resultará ser 4.5 kOe para el Tb y 1.5 y 6.5 kOe para el Nd. A estos campos “óptimos” se realizarán medidas en detalle en función de la temperatura y la frecuencia.

Las medidas del calor específico del $Nd(\alpha\text{-fur})_3$ fueron llevadas a cabo por el Servicio de Medidas físicas de la Universidad de Zaragoza. Para ello utilizaron un PPMS (Physical Property Measurement System) de Quantum Design en un rango de campo de 0 a 5 T y de temperatura de 0.3 a 10 K, en una muestra en polvo fijada con grasa de vacío Apiezon, que favorece el contacto térmico.

La obtención de las estructuras fue realizada por investigadores del Instituto de Química de la Academia de Ciencias de Moldavia en Chisináu, y se realizaron mediante difracción de rayos X con un difractómetro Oxford-Diffraction XCALIBUR E CCD utilizando radiación de $Mo-K\alpha$ seleccionada por un monocromatizador de grafito.

2.3. Preparación de las muestras.

El proceso de preparación de la muestra será: primero se muele el compuesto cristalino hasta que quede reducida a un polvo muy fino, con el fin de tener una muestra más homogénea, posteriormente se seleccionará una cantidad del mismo, se pesará y se introducirá en una cápsula. Por último se le añadirá un aceite Daphne, el cual, dado la ausencia de propiedades magnéticas y térmicas, resultará idóneo para fijar todos los cristales de polvo de la muestra sin falsear las medidas.

El motivo por el que se desean fijar los múltiples cristales que forman el polvo de la muestra es que, en ausencia de campo magnético se puede suponer una distribución aleatoria de los espines de las moléculas que constituyen los minicristales de la muestra, luego al aplicar un campo magnético, el momento magnético de éstas apuntará en la dirección del campo magnético, no porque haya sido el momento magnético el que se haya visto forzado a adquirir dicha dirección, sino porque ha sido el minicristal el que ha rotado, en este caso la magnetización será la máxima. Al disminuir dicho campo, lo que se apreciará es que la distribución de las direcciones de los momentos magnéticos, y también las direcciones de anisotropía de los cristales volverán a ser aleatorias, obteniendo así una magnetización nula (o un proceso pequeño de histéresis). Si no se sabe si son los cristales o los momentos los que están rotando, no se podrán interpretar los resultados, es por ello que se fijan con un aceite todos los cristales, de forma que en el proceso anterior la dirección aleatoria en la que se encuentra cada cristal se mantenga fija durante la variación del campo, siendo el momento magnético el que se vea forzado a cambiar su dirección, de forma que cuando se alcance la magnetización máxima, y se vuelva a disminuir el campo magnético, cuando el campo sea nulo, se llegue a una magnetización remanente, pudiendo así dotar de una interpretación a los datos adquiridos en la medición.

El procedimiento será análogo para todas las muestras medidas. Se exponen a continuación los valores de las muestras empleadas en las mediciones⁶:

⁶Durante todo el estudio se utilizará una única muestra de cada compuesto, salvo para la obtención de la capacidad calorífica (HC) del $Nd(\alpha\text{-fur})_3(H_2O)_2$.

Muestra	Peso (mg)	Peso molecular (u.m.a.)
$\text{Nd}(\alpha\text{-fur})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	$30,03 \pm 0,01$	513,5
$\text{Nd}(\alpha\text{-fur})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (HC)	$1,55 \pm 0,01$	513,5
$\text{Tb}_2\text{Ba}(\alpha\text{-fur})_8$	$41,00 \pm 0,01$	1451,88

El último paso será introducir la cápsula en una “pajita” adecuada para la toma de medidas en los magnetómetros. El módulo en el que se introduce la muestra es de plástico, y que aunque pequeña, tendrá una contribución diamagnética en los resultados obtenidos, pudiéndose corregir mediante la medición en RSO.

2.4. Simulaciones Density Functional Theory - *ab initio*⁷.

Se definen los cálculo *ab initio* como cálculos en los que no se toman presuposiciones, de ahí su gran complejidad. En este caso, son necesarias dichas simulaciones a partir de la teoría del funcional de densidad para poder obtener el valor de los ejes de anisotropía, el tensor g^* , de los iones de tierras raras de las moléculas estudiadas. Proporcionarán además el esquema de niveles electrónicos y la configuración energética de niveles del nivel fundamental, lo cual resultará fundamental para poder realizar un correcto análisis de los resultados obtenidos experimentalmente.

Ejes de anisotropía del Nd obtenidos: $g_x^* = 3,14$; $g_y^* = 2,58$; $g_z^* = 1,47$ Y el desdoblamiento de los niveles será el mostrado en la figura 1 con las energías indicadas para cada uno de los cinco dobletes.

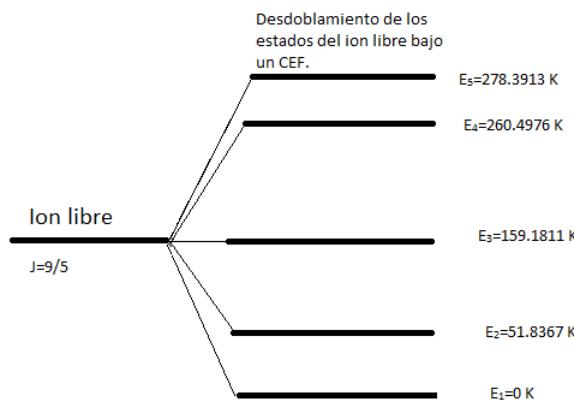


Figura 1: Esquema de desdoblamiento de niveles con la energía a la que se encuentra cada estado.

⁷Todos estos cálculos fueron llevados a cabo por J. Luzón, del Centro Universitario de la Defensa, Academia General Militar.

3. Modelo teórico.

Los iones de tierras raras presentan una respuesta magnética muy diversa según las condiciones de temperatura, presión, o campo a las que se sometan. El comportamiento magnético viene determinado por la población de sus estados fundamentales, que podrá variar según la excitación térmica de la red.

El magnetismo de estos iones viene determinado por la fuerte anisotropía que presenta su orbital 4f, parcialmente ocupado y bastante aislado de las interacciones con el campo cristalino dada su profundidad en el ion, se encuentra, en promedio a un radio de 0,3Å del centro del ion. Los iones libres de Nd^{3+} y Tb^{3+} tienen una configuración electrónica: $[Xe]4f^3$ y $[Xe]4f^8$. Mediante las reglas de Hund obtendremos la ordenación de sus electrones, resultando los números cuánticos representativos del espín, momento angular orbital y momento angular total: $(S = \frac{3}{2}, L = 6, J = |L - S| = \frac{9}{2})$ y $(S = 3, L = 3, J = L + S = 6)$ respectivamente. Expresando estos iones en notación espectroscópica, $^{2S+1}L_J$, tenemos: $Nd^{3+} \equiv ^4I_{9/2}$ y $Tb^{3+} \equiv ^7F_6$.

La descripción del sistema de iones de cada molécula se realizará mediante un Hamiltoniano que, además de incluir los términos propios del ion libre, como son el término cinético y el de la interacción coulombiana de los electrones, se le habrá de introducir términos que describan la interacción espín órbita (LS), el campo eléctrico cristalino (CEF), y la interacción magnética con el campo externo mediante el Hamiltoniano de Zeeman, y la interacción de canje entre los espines de la red.

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{ion\ libre} + \hat{\mathcal{H}}_{LS} + \hat{\mathcal{H}}_{CEF} + \hat{\mathcal{H}}_{Zeeman} + \hat{\mathcal{H}}_{Canje} \quad (1)$$

El estado fundamental de ambos complejos contiene una degeneración 2J+1 ($deg(Nd^{3+}) = 10$ y $deg(Tb^{3+}) = 13$) de los subniveles electrónicos $|J, M_J\rangle$. En la literatura se encuentra que para las tierras raras el campo eléctrico cristalino rompe la degeneración de los subestados del multiplete fundamental en cinco dobletes para el Neodimio, por ser un ion Kramers, mientras que el Tb al ser un ion no-Kramers, tiene una degeneración más compleja y harán falta cálculos teóricos para su determinación. Los autoestados y autovalores de los subestados desdoblados son una combinación lineal de funciones de onda del momento respecto al eje de cuantización, $|J, M_J\rangle$. Dicho eje está definido por el eje principal del tensor giromagnético anisótropo $g^* : |n\rangle = \sum_{M=-J}^J C'_{JM} |J, M_J\rangle$. Por ejemplo, particularizando con el caso del Nd, el estado fundamental $|0\rangle$ y el primer excitado $|1\rangle$ tienen una separación energética dada por las simulaciones *ab initio* de $\sim 51,84K$, menor que la energía respecto al siguiente excitado, $\sim 159,18K$. A energías suficientemente bajas, del orden del Kelvin, solo será necesario tener en consideración los estados fundamentales de la subdegeneración (doblete fundamental en el Nd).

El hamiltoniano efectivo correspondiente a este subespacio bajo la aplicación de un campo magnético se describe, dada la anisotropía que tiene el compuesto $g_x^* \approx g_y^* \leq g_z^*$, mediante el modelo de Heisenberg, que determina la interacción de canje existente entre los iones en la red. A este término se le añade el desdoblamiento provocado por el campo magnético aplicado, para lo cual se utiliza el Hamiltoniano Zeeman.

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_{Heisenberg} + \hat{\mathcal{H}}_{Zeeman} = -2 \sum_{i < j}^N J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j + \mu_B \cdot \hat{g}^* H \cos \theta \hat{S} \quad (2)$$

Donde θ es el ángulo que forman la dirección principal de anisotropía del átomo con la dirección del campo.

Como ya se ha realizado en otros trabajos [10], a las temperaturas que se van a realizar las medidas, se puede no introducir las interacciones de canje en el análisis de la susceptibilidad y aún así obtener un buen ajuste.

3.1. Magnetización y susceptibilidad magnética.

La magnetización (momento magnético por unidad de volumen) en paramagnéticos viene dada por

$$M = M_S B_J(y), \quad (3)$$

donde $M_S = n \cdot \mu$ es la magnetización de saturación, y μ es el momento magnético si todo el multiplete $|J, M_J\rangle$ está poblado. $B_J(y)$ es la función de Brillouin, donde la variable y es $y = g_J \mu_B J B / k_B T$ y que es

$$B_J(y) = \frac{J(2J+1)}{2J} \coth\left(\frac{J(2J+1)}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right) \quad (4)$$

En el caso de que nos encontremos a una temperatura tal que no estén ocupados los multipletes, la utilización de la función de Brillouin para expresar la magnetización no será válida.

La susceptibilidad, χ , representa el momento magnético inducido por un campo \mathbf{H} por volumen unidad, de forma que si la magnetización se define como $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$, donde \mathbf{M} es la magnetización y \mathbf{H} es el campo magnético aplicado, la susceptibilidad será:

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} \approx \frac{\mu_0 M_S B_J(y)}{\mathbf{B}} \quad (5)$$

La variable de la función de Brillouin, $B_J(y)$, bajo las condiciones en las que $y \ll 1$, usando el desarrollo de Taylor-Maclaurin para $\coth(y)$, la función (4) será tal que el valor de la susceptibilidad se expresa como:

$$\chi = \frac{n\mu_0 \mu_{eff}^2}{3k_B T} \quad (6)$$

donde $\mu_{eff} = g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$ y $g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$ son los valores del momento magnético efectivo y la constante giromagnética o valor g de Landé. Esta susceptibilidad se asemeja a la dada por la ley clásica de Curie, $\chi = C \cdot T^{-1}$, de forma que la constante C corresponderá a: $C = \frac{n\mu_0 \mu_{eff}^2}{3k_B T}$.

La susceptibilidad es adimensional, y dado que por convenio se trabaja con la susceptibilidad molar y con unidades CGS, donde toma unidades (emu/mol), haciendo los cambios pertinentes se tiene que:

$$\chi_{CGS}^{mol} = \frac{\mu_{eff}^2 N_A}{30k_B T} \quad (7)$$

3.3. Capacidad calorífica en sólidos cristalinos.

La capacidad calorífica se define como: $C_\alpha = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_\alpha$, siendo $\alpha = T, V, H, \dots$ y U la energía interna. En el sistema que nos encontramos estudiando, la capacidad calorífica de mayor relevancia será la creada por los modos de vibración de la red (fonones), dada por el modelo de Debye, que a temperaturas suficientemente bajas predice que la capacidad calorífica tiene, como se ha visto en la literatura y en cursos del grado, una dependencia térmica de la forma $C_{Red} = A \cdot T^3$

Al aplicar un campo magnético al ion, con momento angular total J, el efecto Zeeman describe como se produce la separación energética entre los $2J + 1$ subniveles producidos por el campo cristalino. En el caso que nos atañe, al ser un ion Kramers⁸ tendremos un doblete en el fundamental donde su energía se relaciona con la temperatura a la que se encuentra el sistema. A energías suficientemente pequeñas, $\delta/k_B \ll T$, el segundo nivel apenas estará poblado, mientras que a temperaturas muy altas, $\delta/k_B \gg T$, ambos niveles se hallaran igualmente poblados. Solo a temperaturas similares a la energía entre los dos niveles, $\delta/k_B \sim T$ serán apreciables las transiciones entre los dos niveles. Este rápido cambio en la energía interna tiene asociado un calor específico que tiende cero a temperaturas altas y pequeñas, donde la energía interna es constante. A este pico en la capacidad calorífica, superpuesto al asociado a la capacidad calorífica de la red, se le conoce como pico de Schottky.

Para un sistema de N partículas independientes que solo pueden estar en el doblete fundamental, siendo g_0 , y g_1 la degeneración de los niveles, y ϵ_1 la separación energética entre los mismos, la energía media a una temperatura dada, utilizando la estadística de Boltzmann es:

$$E = \frac{Ng_1 e^{\frac{\epsilon_1}{k_B T}}}{g_0 + g_1 e^{\frac{\epsilon_1}{k_B T}}} \quad (8)$$

Recordando la definición de la capacidad calorífica, y siendo que ya hemos obtenido la energía, la contribución a la capacidad calorífica por el efecto Schottky viene dada por:

$$C_{Sch,\alpha} = R \left(\frac{\delta}{T} \right)^2 \frac{g_0}{g_1} \frac{e^{\delta/T}}{\left[1 + (g_0/g_1)e^{\delta/T} \right]^2}, \quad \delta = \epsilon_1/k_B \quad (9)$$

El calor específico tiene un máximo a una temperatura intermedia T_m , dada por $\frac{g_0}{g_1} e^{\delta/T_m} = \frac{(\delta/T_m) + 2}{(\delta/T_m) - 2}$ siendo el máximo igual a: $C_{Sch} = \frac{RT}{4\delta} [(\delta/T_m)^2 - 4]$.

Así pues, la capacidad calorífica total, suma de la aportación de la red y del efecto Schottky queda:

$$C = C_{Red} + C_{Sch} = A \cdot T^3 + R \left(\frac{\delta}{T} \right)^2 \frac{g_0}{g_1} \frac{e^{\delta/T}}{\left[1 + (g_0/g_1)e^{\delta/T} \right]^2} \quad (10)$$

Posteriormente se observará como en nuestro sistema la capacidad calorífica obtenida se puede describir mediante la ec. 10, como así lo muestran los ajustes de los datos a dicha relación. De dicho ajuste se obtendrá el valor de δ que no es sino el coeficiente del efecto Zeeman del Hamiltoniano, $\delta = \mu \cdot \cos\theta$.

⁸Solo se estudia la capacidad calorífica de la molécula basada en el ion de Nd.

3.4. Procesos de relajación

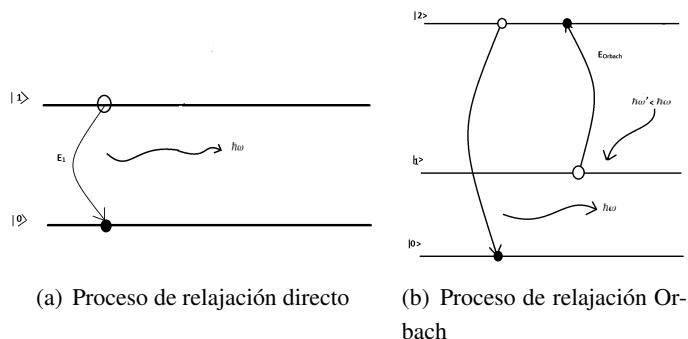
Comportamientos de relajación de iones Kramers⁹.

Los procesos de relajación dependerán de la interacción de los espines con la red, así como de la intensidad del acoplamiento entre las cadenas de los iones respecto a la anisotropía local de cada ion. Los tiempos de relajación entre el espín y la red pueden darse según varios procesos, para relajaciones lentas: procesos directos y procesos tipo Orbach, entre otros, y para procesos de relajación rápidos: *tunneling*.

El directo es un proceso en el que el ion magnético se desexcita de un estado electrónico al singlete fundamental emitiendo un único fonón que es absorbido por un modo vibracional de la red. El tiempo de relajación viene dada por $\tau_{\text{directo}} = \alpha \frac{1}{H^4 T}$.

Un proceso de relajación Orbach, como se explica en la literatura, [3], es un proceso en que el ion se desexcita al fundamental mediante otro nivel intermedio superior. Primero se excita térmicamente a un nivel superior, con energía E_{Or} , mediante la absorción de un fonón con la suficiente energía, para después desexcitarse al nivel fundamental emitiendo un fonón que será absorbido por un modo de vibración de la red. El tiempo de relajación característico es: $\tau_{\text{Orbach}} = \tau_0 \cdot e^{E_{Or}/k_B T}$.

El desarrollo para la obtención de los tiempos de relajación se puede observar en [3]¹⁰. En iones Kramers a alta temperatura predominan,[1] y [3], los procesos de relajación tipo Orbach dentro del doblete fundamental, esto es así porque a las temperaturas que se miden el proceso Orbach prevalece sobre el Directo.



Efecto de los fonones bottleneck.

Este fenómeno es un factor importante a tener en cuenta puesto que afecta a los tiempos de relajación observados para inversiones en espín a bajas temperaturas y con campos a frecuencias de excitación bajas. Este proceso aparece cuando los fonones generados por las relajaciones de los espines tiene un ritmo de producción mayor de los que la red está dispuesta a absorber, ralentizándose así el proceso de relajación directo. Esto resultará en un falseamiento de los resultados, puesto que hará que aparezcan procesos a frecuencias menores de lo esperable si no se tuviese lugar dicho fenómeno.

⁹Dada la dimensión del trabajo y por la imposibilidad de realizar el estudio de los tiempos de relajación del Tb a partir de los datos experimentales obtenidos, se omiten los procesos de relajación de los no-Kramers.

¹⁰En esta referencia también se pueden hallar los procesos de relajación para iones no-Kramers.

4. Resultados experimentales.

Primero se realiza un estudio de las propiedades magnéticas estáticas como son la magnetización y la susceptibilidad en DC, y la capacidad calorífica. Estas medidas permiten obtener la estructura de niveles del compuesto mediante el análisis de la respuesta de las muestras a diferentes campos y temperaturas. A continuación se realizarán medidas dinámicas, magnetización y susceptibilidad en AC, con el fin de obtener el tiempo de relajación del espín del compuesto respecto a la frecuencia con que varía el campo magnético aplicado.

Se expondrán en primer lugar los resultados del compuesto molecular basado en Nd^{3+} , y después los del compuesto basado en el ion Tb^{3+} , que mostrará unas características dinámicas más complejas.

4.1. Nd (α -fur)₃.

Propiedades magnéticas estáticas.

Magnetización.

La magnetización de la muestra se obtuvo a T=1.8 K variando el campo magnético aplicado de 0 a 50 kOe. En la figura 2 se pueden observar los datos obtenidos de la magnetización, el ajuste de los mismos con la función de Brillouin en función del campo, y el resultado esperado según la función de Brillouin, B(J), para el valor de J teórico del ion con el multiplete completamente poblado. A partir de su ajuste, se obtendrá el momento magnético, en magnetones de Bohr, del compuesto, $\mu_{\text{exp}} = n \cdot g_J \cdot J \cdot \mu_{\text{Bohr}}$.

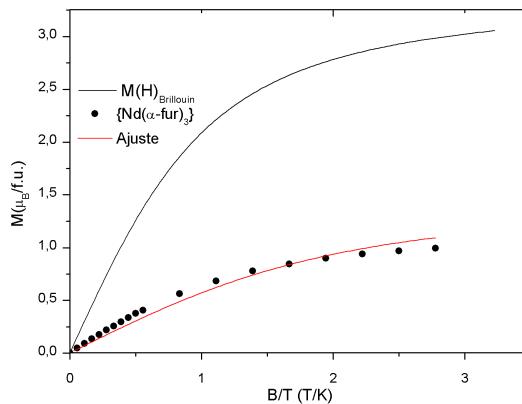


Figura 2: Magnetización DC en función del campo magnético aplicado $M(B/T)$ para el $Nd(\alpha\text{-fur})_3$ a una temperatura de 1.8 K.

Se observa una clara discrepancia, si recordamos la expresión del Hamiltoniano dada en (1), hay numerosos términos perturbativos que afectarán, dependiendo de su magnitud en mayor o menor medida, a la configuración del sistema. En concreto, según los datos obtenidos mediante los cálculos teóricos, y lo hallado en la literatura sobre los compuestos basados en un ion de Neodimio, será el campo cristalino, el acople espín órbita y el efecto Zeeman (depende del campo aplicado, a más campo más influye) los más relevantes, pudiendo despreciar el término de canje. De forma que estas perturbaciones desdoblarán

primero los niveles energéticos del ion, los cuales no estarán completamente poblados, puesto que nos hallamos a una temperatura muy inferior a aquella a la que el CEF separa el doblete fundamental del más energético ($\sim 300K$), teniendo así un momento magnético total real del compuesto menor que el esperado para un ion libre. Al realizar un ajuste de los datos manteniendo constante el factor giromagnético determinado por el campo cristalino y que se nos proporciona en los cálculos *ab initio*, obtenemos un momento magnético:

$$\mu_{\text{exp}} = 1,34(1) \cdot \mu_{\text{Bohr}} \quad (11)$$

Se tiene un momento magnético menor del de un ion libre de Nd^{3+} , $\mu_{Nd^{3+}} = 3,27 \cdot \mu_{\text{Bohr}}$, luego, a esta temperatura se pueden apreciar los efectos causados por el acoplamiento del ion de tierra rara al furoato. Puesto que a la temperatura a la que se ha llegado a realizar el experimento no todos los subestados estaban igual de poblados, estando más poblados aquellos con menor energía. Donde cada estado poblado es una combinación lineal de todos los M_J , donde cada tercera componente “pesa” distinto en el subestado, de esta forma, el valor esperado del momento magnético angular total no sería 4.5, sino inferior, en concreto, del ajuste se halla que resulta ser: $|J| = 1,84(1)$

Susceptibilidad magnética en DC.

Para obtener la susceptibilidad magnética las medidas se realizarán en modo RSO en DC. Para ello, se somete a la muestra a un campo magnético constante aplicado de 1 kOe, y se varía la temperatura en un rango entre 1.8 K y 300 K. La ecuación de Curie da una dependencia de la susceptibilidad magnética, χ , inversamente proporcional con la temperatura. Dicha dependencia puede observarse en los datos obtenidos experimentalmente a temperaturas altas, a partir de los 100 K.

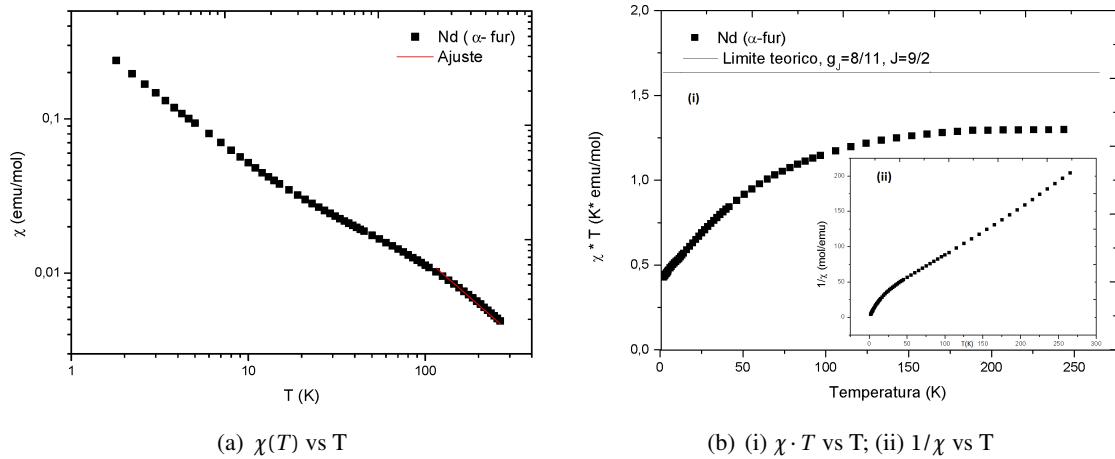


Figura 3: Susceptibilidad en DC en función de la temperatura para el $Nd(\alpha\text{-fur})_3$.

En la figura 3(a) se observa como los datos se ajustan perfectamente a la susceptibilidad de un paramagneto a altas temperaturas, aunque no tan bien para temperaturas bajas, lo cual es coherente con lo ya comentado en la imanación. Dicho ajuste da una dependencia de la susceptibilidad con la temperatura

en forma de la función de Curie: $\chi = C \cdot T^{-1}$, cuya constante será:

$$C = 1,24(2) \text{ [emu} \cdot \text{K/mol]} \quad (12)$$

Comparando este resultado con el obtenido teóricamente, $C_{teórico} = 1,636 \text{ [emu} \cdot \text{K/mol]}$ se puede observar como el resultado experimental es menor que el teórico. Al igual que en la magnetización, la predicción teórica está hecha para un ion libre, lo cual justifica la discrepancia con el resultado experimental donde hay perturbaciones a tener en cuenta.

En la figura 3(b) se observará la diferencia entre el valor teórico y el experimental. También se observa como conforme se disminuye la temperatura, el producto $\chi \cdot T$, inicialmente decrece de forma suave hasta alcanzar un valor mínimo en 1.8 K de $0,43 \cdot \text{emu} \cdot \text{K/mol}$. Esta disminución se debe a una despoblación de los niveles excitados al fundamental conforme se disminuye la temperatura, y por tanto la energía, del sistema. A temperaturas similares a la temperatura ambiente todos los dobletes del multiplete de $|J\rangle$ están ocupados, luego la muestra refleja un valor estable de la constante de Curie.

Capacidad calorífica.

La dependencia de la capacidad calorífica (C) con la temperatura fue obtenida entre 0.35 K y 10 K para campos magnéticos aplicados entre H=0T y H=5T.

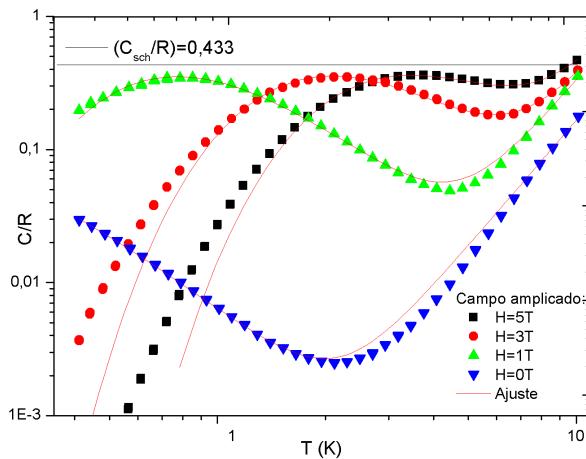


Figura 4: Capacidad calorífica en función de la temperatura para H=0,1,3 y 5T y su ajuste a la ec. XX.

El ajuste a los datos experimentales mediante la ecuación (10) mencionada en teoría para la capacidad calorífica es muy satisfactorio. Se observa la contribución a la capacidad calorífica de la interacción de la red, con dependencia de T^3 como predice la teoría de Debye. También se aprecia el pico Schottky en las curvas con un campo no nulo causado por el desdoblamiento Zeeman del doblete fundamental. Conforme aumenta el campo aplicado, la posición del máximo del pico Schottky, T_{max} , se desplaza hacia temperaturas mayores, esto no afecta al valor del máximo que no depende del campo sino de las propiedades intrínsecas al compuesto.

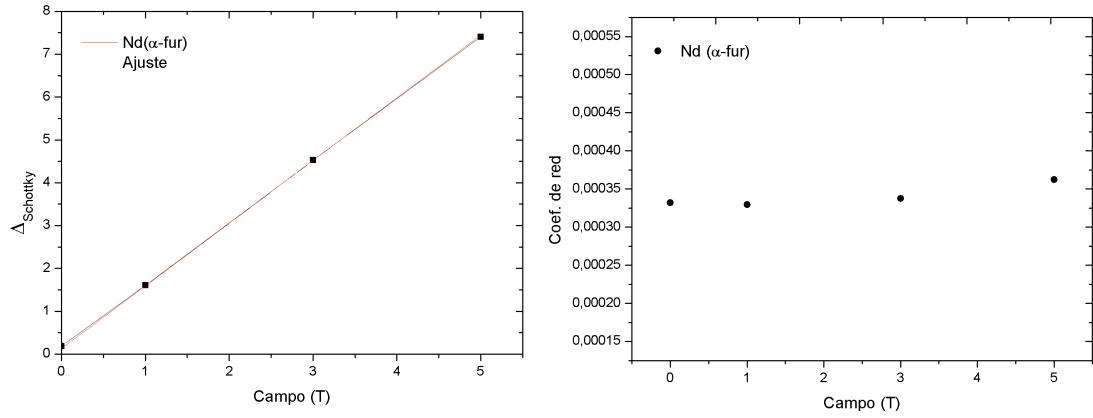
Para realizar el ajuste a los picos Schottky, el valor del cociente de la degeneración del doblete fundamental es la unidad, $\frac{g_0}{g_1} = 1$, el valor de la posición máxima ocurre en $T_m = 0,42\delta$, y el valor de

dicho máximo es $C_{Sch}/R = 0,4332$, que es independiente del valor del campo magnético aplicado y habría de mantenerse constante. En la figura 4 se puede observar que todos los picos se acercan a este valor, si bien no llegan de forma sistemática hasta él, se ha realizado la hipótesis de que dicho fenómeno es debido a un error en el pesado de la muestra, realizando una sobreestimación de dicho peso. En los ajustes se obtiene la magnitud de dicho error mediante la introducción de un factor multiplicativo en la contribución a la capacidad calorífica de Schottky, dando una sobreestimación entorno al 20%.

Mediante el ajuste realizado se obtiene el valor del parámetro $\delta(H)$ para cada campo magnético aplicado. Delta es la energía en unidades Kelvin, luego si representamos su valor frente al campo magnético y ajustamos a una recta, como se muestra en la figura 5(a), la pendiente será el coeficiente Zeeman del doblete fundamental y el valor de la ordenada en el origen será el desdoblamiento a campo cero del doblete fundamental (Zero Field Splitting):

$$\text{Coeficiente Zeeman : } 1,463(6) \text{ K/T} \quad (13)$$

$$\text{ZFS : } 0,13(1) \text{ K/T} \quad (14)$$



(a) Representación de las δ 's del pico de Schottky frente al campo magnético aplicado. (b) Representación del coeficiente de red frente al campo magnético aplicado.

En la figura 5(b) se muestra la contribución de la red a la capacidad calorífica, $C_{red} = a \cdot T^3$. Se observa como el coeficiente de red se mantiene constante conforme se aumenta el campo, lo cual es lo esperado teóricamente, ya que las propiedades de la red no varían con la intensidad del campo magnético aplicado.

Propiedades magnéticas dinámicas.

Para el estudio de los procesos de relajación de la muestra se llevaron a cabo tres medidas de la susceptibilidad magnética, $\chi(T, H, \omega)$, en modo AC en el magnetómetro. La primera consistió en, dado un campo fijo de 1.5 kOe¹¹, variar la temperatura y la frecuencia en unos rangos de 1.8-6.4 K y 0.1-1399 Hz respectivamente. Posteriormente, se realizó el análisis cuando se mantenía una temperatura constante para observar la dependencia de la susceptibilidad con el campo magnético aplicado, se escogió una T=2

¹¹En primera instancia se pensó que dicho campo iba a ser el que reflejase todos los posibles procesos de relajación de la muestra

K, y se varió tanto el campo, entre 0 y 20 kOe, como la frecuencia, en el mismo rango que para un campo fijo. Será al realizar esta medida cuando se observe que la muestra presenta dos procesos de relajación, uno lento y otro rápido, y que dependiendo de la magnitud del campo, dominará uno frente al otro. Es por ello que para la tercera medida, con el mismo procedimiento que para la primera, escogemos un valor de campo aplicado tal que nos de información sobre los dos procesos de relajación, siendo el que tenga un campo de 6.5 kOe el óptimo para dicho objetivo.

Campo aplicado fijo, H=1.5 kOe.

En la representación de $\chi'(T)$ y de $\chi''(T)$ en la figura 5 aparece un máximo, que al aumentar la frecuencia se va desplazando hacia temperaturas más elevadas como es habitual en un proceso de relajación. Esto es así porque conforme se aumenta la frecuencia de oscilación del campo la temperatura, la energía, a la que necesita estar el sistema para poder seguir la oscilación del campo, y llegar a un acople óptimo, es mayor, puesto que le requiere mayor “esfuerzo”.

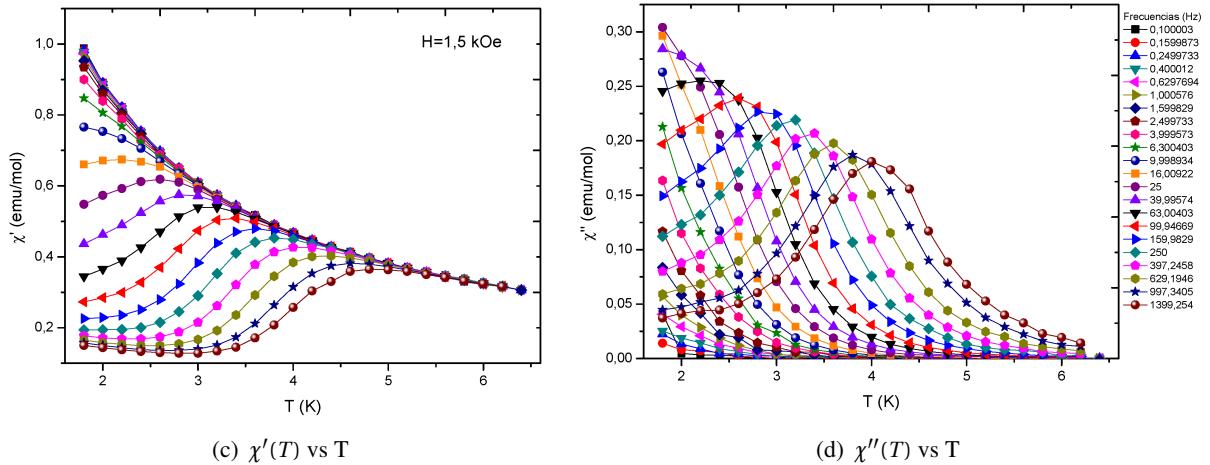


Figura 5: Susceptibilidad AC del $\text{Nd}(\alpha\text{-fur})_3$ a $H=1.5 \text{ kOe}$ y frecuencias: $0,1 < \omega < 1399 \text{ Hz}$.

Si representamos la susceptibilidad imaginaria en función de la frecuencia, figura 6, para las distintas temperaturas, observamos que disminuye la magnitud del máximo del proceso de relajación, esto es consecuencia de que al elevar la temperatura a la que se encuentra la muestra, los procesos de relajación son más rápidos, dando lugar a que el ritmo de producción de fonones del ion sea mayor que el ritmo que puede absorber la red. Además se observa un posible proceso de relajación para 1.8 K a muy baja frecuencia, $\sim 0.1 \text{ Hz}$, este proceso se podría asociar a un proceso de relajación más lento, si bien, dadas las características del mismo, podría tratarse de un fonón bottleneck.

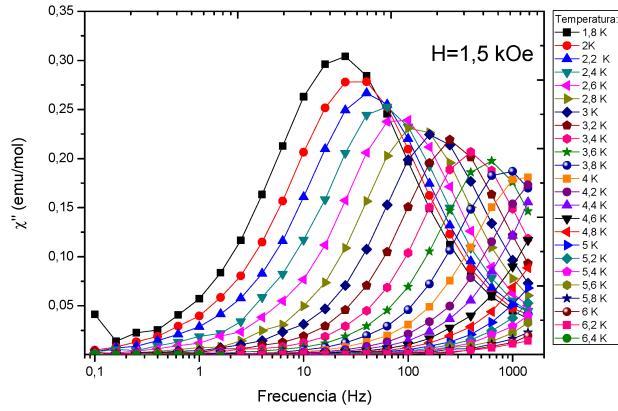
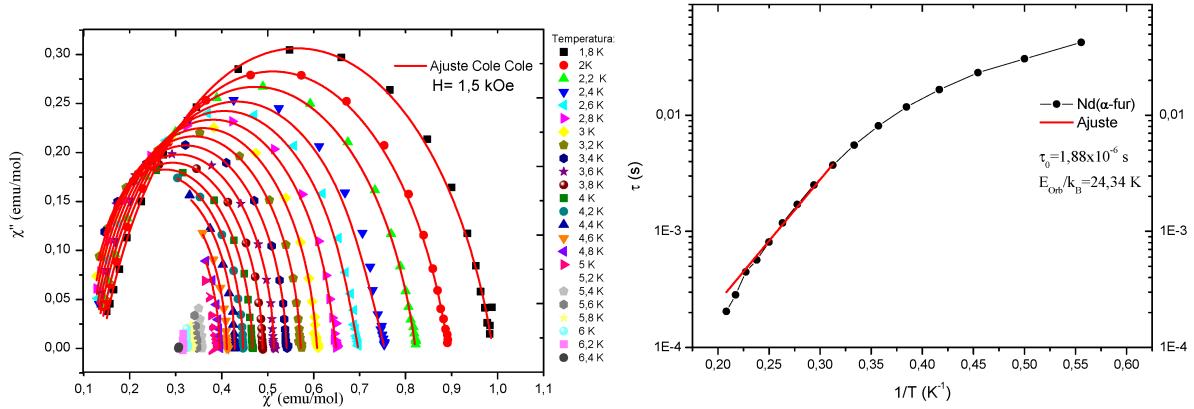


Figura 6: Susceptibilidad AC imaginaria, $\chi''(\omega)$ del $\text{Nd}(\alpha\text{-fur})_3$ a $H=1.5$ kOe para distintas temperaturas.

Realizando una representación de Argand $\chi''(\omega)$ frente a $\chi'(\omega)$ se aprecia la existencia de un único proceso de relajación. Realizando un ajuste de la función compleja de la susceptibilidad, $\chi = \chi' + i\chi''$, mediante una función Cole-Cole se pueden hallar los tiempos de relajación de cada isoterma.



(a) Representación de Argand de algunos $\chi'(\omega), \chi''(\omega)$ isotermos. (b) Tiempos de relajación del compuesto $\text{Nd}(\alpha\text{-fur})_3$ para $H=1.5$ kOe.

El proceso de relajación sigue una dependencia con la temperatura tipo Orbach, con una energía de activación $E_{Or}/k_B = 24.34\text{K}$. Conforme se desciende la temperatura, la pendiente se hace progresivamente más suave, y en algún momento alcanzaría un tiempo de relajación constante, en el entorno de los $\sim 0.1\text{s}$. Este tiempo de relajación resulta muy grande como para ser causado por un túnel cuántico, luego, se puede deducir que se tratará de un proceso de relajación puramente clásico.

Campo aplicado variable.

Se mantiene la muestra a una temperatura fija de 2 K, y se varía el campo en un rango (0-20 kOe). En la figura 7(c) observamos que existen dos procesos claros de relajación, uno rápido, con una frecuencia

alta, de entorno a 50 Hz y otro más lento, en el entorno de 0.5 Hz. Hasta un campo de 3 kOe no es realmente apreciable la existencia de un segundo proceso de relajación, pues a dichos campos el proceso que predomina es el lento; conforme se aumenta el campo aumenta en relevancia el proceso lento, siendo el único proceso visible a campos de 12.5 y 20 kOe.

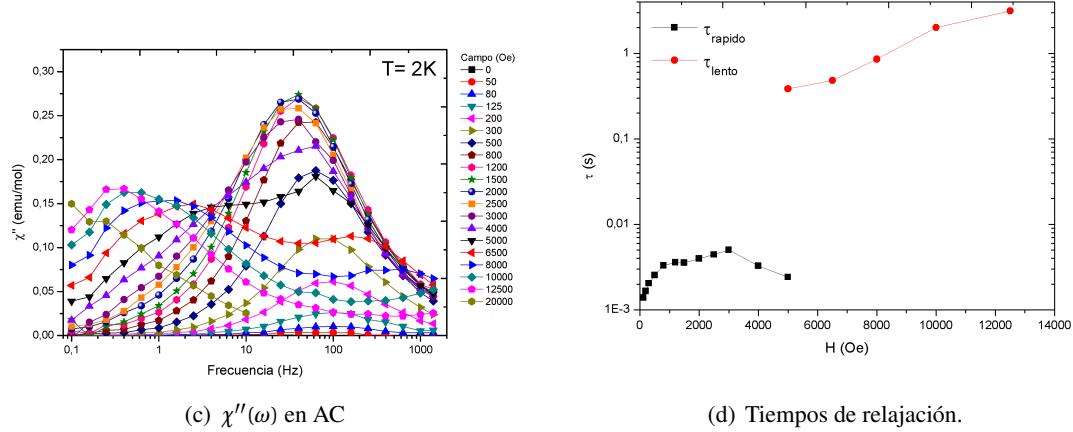


Figura 7: Susceptibilidad en AC y tiempos de relajación del $\text{Nd}(\alpha\text{-fur})_3$ para $T=2\text{K}$.

Representando las posiciones de frecuencia y los valores de susceptibilidad de los máximos de la susceptibilidad, 7(d), se pueden determinar los tiempos de relajación para cada campo aplicado. Si se realiza una comparativa ¹² entre los resultados de 7(d) y los obtenidos en 7(b) se puede apreciar como el proceso de relajación es el mismo, como era esperado.

Campo aplicado fijo, $H=6.5\text{ kOe}$.

Para este campo el procedimiento que se ha seguido es análogo al de un campo fijo $H=1.5\text{ kOe}$. En la figura 8 se observan los dos procesos de relajación: el proceso de relajación que se observaba en 1.5 kOe mantiene, como era de esperar, la misma dinámica, si bien ahora, para frecuencias menores que 250 Hz se observa un proceso de relajación completamente distinto, manteniéndose en un rango de temperaturas significativamente menor.

¹²Anexo B.

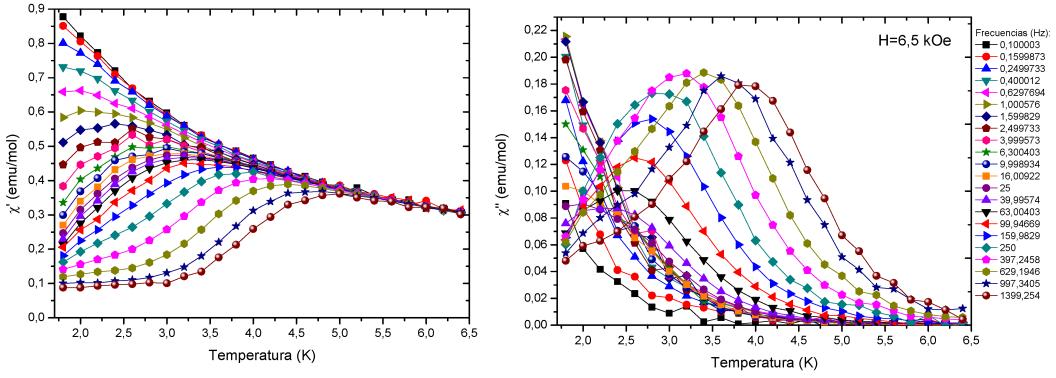


Figura 8: Susceptibilidad AC real, $\chi'(T)$, e imaginaria, $\chi''(T)$ del $\text{Nd}(\alpha\text{-fur})_3$ a $H=6.5\text{kOe}$ para distintas frecuencias.

A continuación se representa la susceptibilidad imaginaria frente a la frecuencia, observándose con nitidez los dos procesos de relajación, uno lento en un rango de frecuencias del entorno de 1 Hz y otro rápido del orden de 10^2 Hz.

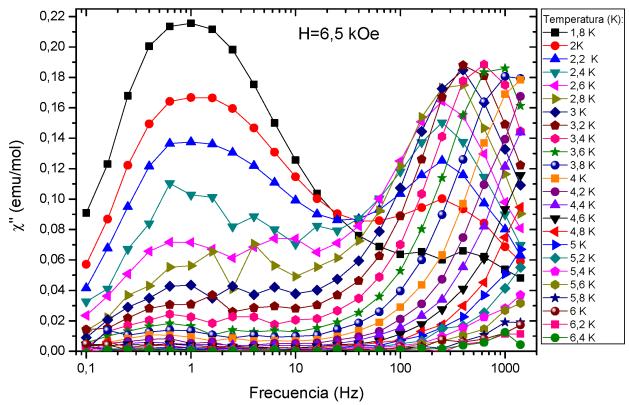
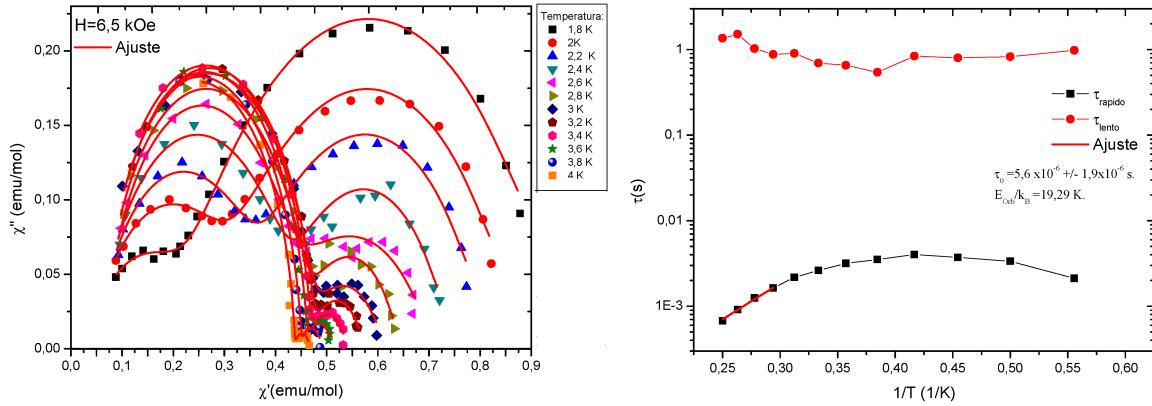


Figura 9: Susceptibilidad AC $\chi''(\omega)$ del $\text{Nd}(\alpha\text{-fur})_3$ a $H=6.5\text{kOe}$ para distintas temperaturas.

Esto se observa de forma más clara realizando una representación de Argand, y ajustando a una función Cole Cole estos datos. Solo se realizará el ajuste hasta una temperatura de 4 K, pues para mayores temperaturas no se dispone de suficiente estadística como para realizar un buen ajuste.



(a) Representación de Argand de algunos $\chi'(\omega), \chi''(\omega)$ isoter- (b) Tiempos de relajación del compuesto $\text{Nd}(\alpha\text{-fur})_3$ pa- mos. $H=6.5$ kOe.

El tiempo de relajación correspondiente al proceso rápido discrepa del observado para 1.5 kOe, tiene un tiempo de relajación y una energía de activación algo menor. Esto se debe a que se cogen menos puntos para realizar el ajuste pues los datos obtenidos del ajuste Cole-Cole para un campo fijo de 6.5 kOe no tienen la misma resolución. El tiempo de relajación del proceso lento será del orden de 1 segundo.

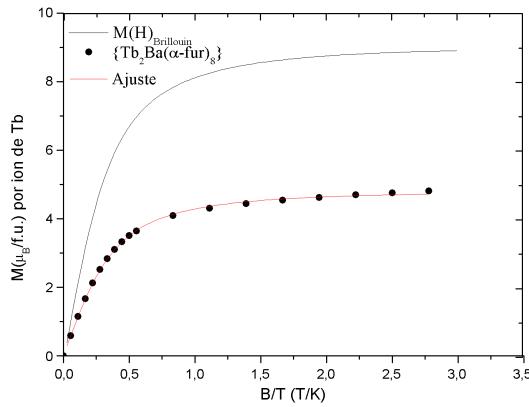
4.2. $\text{Tb}_2 \text{Ba}(\alpha\text{-fur})_8$.

Propiedades magnéticas estáticas.

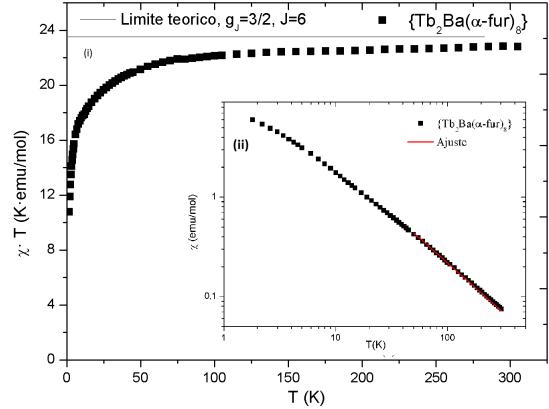
En este trabajo hemos medido la magnetización y la susceptibilidad en DC, y dados los resultados obtenidos, para poder obtener datos de interés habría que realizar experimentos a menor temperatura y mayores frecuencias y campos.

Magnetización y susceptibilidad magnética.

Experimentalmente se ha procedido de modo análogo al realizado en el compuesto de Nd.



(c) $M(B/T)$ a $T=1.8$ K.



(d) Representación de (i) susceptibilidad por temperatura, $\chi \cdot T$ en DC; y (ii), el inverso de la susceptibilidad $1/\chi$ vs temperatura.

Figura 10: Magnetización y susceptibilidad magnética en DC para el $\text{Tb}_2\text{Ba}(\alpha\text{-fur})_8$ a $T=1.8$ K.

La representación de la magnetización se realiza por ion de Tb. Se observa en la figura 10(c) como la magnetización obtenida a partir de los datos experimentales sale menor que la esperada según la función de Brillouin. Este efecto es homólogo al que se daba en el compuesto de Nd. Además, hay que tener en cuenta que al haber dos iones de Tb por molécula y un ion no magnético de Bario entre cada dímero de Tb, sería de esperar una mayor influencia de la perturbación dada por el canje entre los iones de Terbio del propio dímero que con los del dímero contiguo, estando por tanto cada dímero aislado de lo que sucede al rededor, algo que no sucedía en el Nd donde había una red bidimensional de dímeros de Nd.

De esta forma, al realizar el ajuste, nos sale que cada ion contribuye como si, en vez de un ion, fuese una fracción $n = 0,563(3)$ de ion. Se puede interpretar como que la dirección del momento angular total de Tb no apuntan de forma paralela entre sí, ni con el campo debido a la interacción de intercambio que sufren entre ellos, y con el resto de la molécula. El factor giromagnético viene fijado por el campo eléctrico cristalino, y al igual que en el compuesto de Nd^{3+} , se obtiene mediante cálculos *ab initio DFT*.

De esta forma se obtiene el valor del momento magnético neto del compuesto en unidades de magnetones de Bohr por fórmula unidad, es decir, por dos iones de Tb.

$$\mu_{\text{f.u.}} = 4,77(3)\mu_B/\text{f.u.} \quad (15)$$

Si comparamos este resultado con el esperado teóricamente, $\mu_{\text{eff}} = 9\mu_B/\text{f.u.}$, se observa como el momento magnético es casi la mitad, consecuencia de la contribución efectiva de cada ion a la magnetización. Realizando el cociente entre el momento magnético experimental y el teórico, podemos hallar el ángulo θ de los espines respecto a la dirección del campo magnético.

$$\mu_{\text{neto}} = 2 \cdot \mu_{\text{Tb}} \cdot \sin(\theta) \quad (16)$$

$$\theta = 15,37^\circ \quad (17)$$

En la representación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura, figura 10(d), se cumple la ley de Curie para la susceptibilidad paramagnética a altas temperaturas. Del ajuste de los datos experimentales con la misma se da con la constante de Curie: $C_{\text{exp}} = 21,81(8)$ [emu·K/mol]

Se observa que comparándola con la obtenida de forma teórica, $C_{\text{teórica}} = 23,625$, sale ligeramente menor, pero se obtiene un ajuste satisfactorio. Esto se pone de manifiesto al observar como a altas temperaturas, la representación de $\chi \cdot T$, que no es sino C , tiende a tomar un valor de $\sim 22,8$ [emu · K/mol], más próximo al teórico, esta discrepancia con el valor obtenido con el ajuste anterior es debido a que para realizarlo se han tomado valores más bajos de la temperatura que aquellos en los que la constante de Curie ya tiende de forma límite a la $C_{\text{teórica}}$.

Puede observarse, como al disminuir la temperatura, $\chi \cdot T$ decrece de forma suave conforme se van despoblando térmicamente los estados electrónicos desdoblados del Tb por el campo cristalino hasta alcanzar un valor de 10,75 [emu · K/mol] en $T = 1.8$ K.

Propiedades magnéticas dinámicas.

En este compuesto no se observa una dinámica interesante en el rango de temperaturas en el que se toman las medidas, si bien sí se aprecia como a una temperatura inferior, podrían darse procesos de relajación interesantes. El procedimiento experimental que se ha seguido es análogo al de la muestra de Nd, con un rango de variación de temperaturas (1.8-6.4K) y de campos magnéticos (0-50 kOe). Las medidas para un campo fijo se han realizado a 4.5 kOe, y las medidas para un campo variable, a 1.8 K.

Campo aplicado fijo, H=4.5 kOe.

Representando $\chi'(T)$ y $\chi''(T)$ observamos la aparición de un máximo, reflejando un proceso de relajación, que en ambos casos, al aumentar la frecuencia disminuye sustancialmente en magnitud. Sin embargo la susceptibilidad imaginaria, no se desplaza en la temperatura, contrario al comportamiento del Nd (α -fur)₃. Se observa, al menos en el rango de temperaturas y con la técnica experimental empleada, un único proceso de relajación. No se observa la parte de más baja temperatura de los picos de susceptibilidad para cada frecuencia, en particular en la componente real, donde no se observa completamente el proceso de relajación.

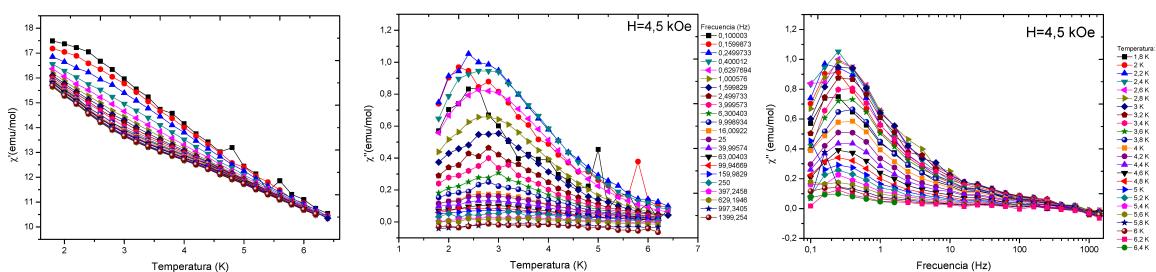


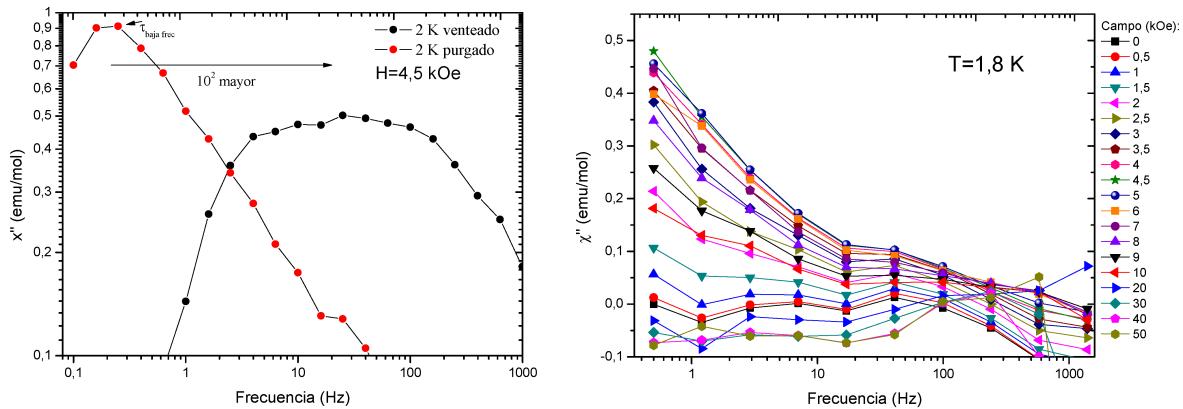
Figura 11: Susceptibilidad AC real, $\chi'(T)$, e imaginaria, $\chi''(T)$ y $\chi''(\omega)$ del $\text{Tb}_2\text{Ba}(\alpha\text{-fur})_8$ a $H=4.5$ kOe para distintas frecuencias y temperaturas.

En la figura 11(c) se muestra la susceptibilidad imaginaria en función de la frecuencia para las distintas temperaturas. Para todos los valores del campo aparece un proceso de relajación en el entorno frecuencial de 0.2 Hz. Este proceso se asocia a un efecto tipo fonón-bottleneck. Esta relajación no tiene una relación directa con la dinámica del espín del ion, sino que está afectada por efectos termodinámicos.

En el experimento, el contacto térmico con el baño de He que refrigerera la muestra dentro del magnetómetro no es lo suficiente alto, de ahí la presencia de dichos fonones. Para demostrar la fuerte influencia de dicho baño se pueden variar las condiciones termodinámicas de la muestra. En particular se repite la medida mediante la opción “venteado” del magnetómetro, que consiste en mantener la muestra a una presión de Helio gas mayor, venteando He dentro de la cavidad de forma continua con T=2 K.

En la figura 12(a) se aprecia que cuando la muestra se encuentra a una presión de 0.1 mBar hay un incremento de dos órdenes de magnitud en la frecuencia en la que se produce el proceso de relajación frente al proceso empleado anteriormente, “purgado”, en el que la muestra está en el vacío. La variación observada está causada por el incremento en el contacto térmico que se produce entre la muestra y el baño, que facilita la observación de los fonones emitidos por la relajación. Este proceso se observa a muy baja frecuencia no por las propiedades de relajación magnéticas intrínsecas de la muestra, pues está, como se comprobado, muy influenciado por la interacción del espín con la red, y dominado por efectos intrínsecos.

El comportamiento de este proceso de relajación será a campo nulo, no permitiéndonos apreciar este efecto, ya que probablemente la relajación sea tan rápida que somos capaces de detectarla, a unas frecuencias del orden, de más de 10 kHz, según lo que se observa en literatura, lo cual podría asociarse a una relajación por medio de efecto túnel.



(a) $\chi''(\omega)$ a $H=4.5$ kOe y $T=2$ K en modo “purgado” y “venteado”. (b) $\chi''(\omega)$ vs ω para $Tb_2Ba(\alpha-fur)_8$ $H:0-50$ kOe, $T=1.8$ K.

Figura 12: Efecto de someter la muestra a una mayor presión de He gas.

Observando la figura 12(b), a medida que se aumenta el valor del campo, el efecto fonón-bottleneck se acentúa hasta un valor máximo en $H=4.5$ kOe, valor de campo a partir del cual el efecto deja progresivamente de afectar a la medida, hasta alcanzar valores nulos para campos de 20 kOe. Esto es debido a que, tanto para estos campos altos como para campos próximos a 0, la interacción del espín con la red es mayor que la que le aporta el campo magnético externo, bien porque el campo es muy pequeño como para “forzar” al momento del espín a que le siga, bien porque es tan grande que es incapaz de hacerlo. Sin embargo, a campos intermedios el momento angular es capaz de seguir al campo y relajarse por un mecanismo clásico que no se ha podido observar intrínsecamente.

5. Conclusión.

Tras la realización de la síntesis magnética de dos imanes moleculares $\text{Nd}(\alpha\text{-fur})_3$ y $\text{Tb}_2\text{Ba}(\alpha\text{-fur})_8$ se pueden realizar las siguientes conclusiones.

- $\text{Nd}(\alpha\text{-fur})_3$:

La difracción mediante Rayos-X muestra que se trata de un compuesto estructuralmente complejo, de dos dimensiones, pues se tienen cadenas de dímeros de Nd interconectadas entre sí. Los cálculos *ab initio* muestran un sistema de cinco dobletes con una energía suficientemente grande entre sí como para asumir que a baja T el sistema se puede aproximar por un doblete efectivo. De los datos de la magnetización y de la capacidad calorífica se puede concluir que a campo nulo, hay una interacción magnética debida al canje entre los iones de Nd que provoca un desdoblamiento del doblete fundamental a campo 0 de 0.13(1) K/T.

De las medidas de la susceptibilidad en AC se puede concluir que tenemos dos procesos de relajación, uno lento con $\tau = 1\text{s}$ y otro más rápido con $\tau = 0.1\text{s}$. Este último proceso resulta ser tipo Orbach. Cuando se está bajo un campo nulo, el sistema no presenta ningún tipo de dinámica observable, y será al aplicar un campo magnético externo, cuando aparezcan dichos procesos de relajación, primero el más rápido, y a partir de un cierto campo, 3 kOe, se hace apreciable la existencia de ambos. A medida que se aumenta el campo solo somos capaces de apreciar el proceso más lento.

No se encuentra ningún proceso mediante efecto túnel cuántico en este compuesto, resultando todos “clásicos”. Si ha de existir un proceso túnel, la frecuencia y temperaturas a las que exista deben ser tan alta y baja, respectivamente que están fuera de nuestras capacidades experimentales.

- $\text{Tb}_2\text{Ba}(\alpha\text{-fur})_8$:

En este compuesto las técnicas de difracción muestran cadenas de dímeros aisladas entre sí. De las medidas en AC se concluye que se observa un proceso de relajación a bajas frecuencias, pero dado que no se puede obtener la totalidad de su dinámica por falta de rango de medida no se podrá realizar un análisis más profundo. Sí que se puede observar que el proceso de relajación observado está falseado por el efecto conocido como “fonón bottleneck”. Si se varían las condiciones experimentales, cambiando las densidades de fonones con un aumento de la conexión térmica entre la muestra y el baño térmico, se observa un proceso de relajación del orden de 100 veces mayor.

Cabe resaltar que las diferencias entre ambos compuestos pueden ser debidas a varios factores, como son que el Nd sea Kramers y el Tb no, y que la estructura del Nd es bidimensional con dímeros interacituantes entre sí, mientras que el Tb que es una cadena de dímeros separados por un ion no magnético, el Ba.

Sería de interés académico realizar una comparación más completa mediante el estudio del imán molecular de $\text{Tb}(\alpha\text{-fur})$, para así poder comparar la diferencia por ser o no Kramers con el compuesto de Nd estudiado, el estudio de esta molécula está realizado en [11]. Si se estudia además el $\text{Nd}_2\text{Ba}(\alpha\text{-fur})$, se espera poder observar las consecuencias de la introducción de un ion no magnético entre dímeros de Nd, y ver como afecta tanto a la estructura de la red como a su comportamiento magnético.

Bibliografía

- [1] J. Bartolomé, F. Luis and J. F. Fernández, Eds., *Molecular Magnets*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.
- [2] Sthepen Blundell , *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, USA, 2001.
- [3] Richard L. Carlin, A.J. van Duyneveldt , *Magnetic Properties of Transition Metal Compounds*, 1^a edición, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1977.
- [4] E.S.R. Gopal, *Specific Heat at Low Temperatures*, 1^a edición, Plenum Press, New York, 1966.
- [5] J. Sthör, H.C. Siegmann, *Magnetism. From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- [6] Richard L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986.
- [7] E. Bartolomé, J. Bartolomé, A. Arauzo, J. Luzón, L. Badía, R. Cases, F. Luis, S. Melnice, D. Prodiuse, S. Shovaf y C. Turtae, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 10999.
- [8] Elena Bartolomé, Juan Bartolomé, Silvia Melnice, Denis Prodius, Sergiu Shova, Ana Arauzo, Javier Luzón, Fernando Luis y Constantin Turtac, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 10153.
- [9] Richard L. Carlin and Ramon Burriel, *Phys. Rev. B*, 1983, **27**, 3012.
- [10] Ibha Chaterjee, *Phys. Rev. B*, 1985, **31**, 3158.
- [11] E. Bartolomé, J. Bartolomé, A. Arauzo, J. Luzón, L. Badía, R. Cases, F. Luis, S. Melnice, D. Prodiuse, S. Shovaf y C. Turtae, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 5038.
- [12] Carol Gardiner , *Magnetism and Excitations in Praseodymium Compounds*, St. Hugh's College, Oxford DPhil Thesis, Hillary Term 2003.