

Anexos

Anexo I: Más detalles sobre el hamiltoniano de las moléculas

Las moléculas de este trabajo están formadas, desde el punto de vista de la respuesta magnética, solo por tres iones lantánidos (capa electrónica $4f$). Los electrones de esta capa se encuentran muy localizados, por lo que puede describirse bien su paramagnetismo mediante la teoría cuántica de Brillouin. Se define así un momento magnético $\vec{\mu}$ del ion libre:

$$\vec{\mu} = \hat{\gamma}\vec{j} = \gamma\hbar\vec{J} \quad (30)$$

Donde γ es el ratio giromagnético y \vec{j} el momento angular total $\vec{j} = \hbar\vec{J}$, con \vec{J} como vector de números cuánticos asociados a \vec{j} . El ratio giromagnético relaciona así momento magnético y momento angular total. En sistemas electrónicos el momento magnético se reescribe en función del magnetón de Bohr μ_B mediante el factor de Landé g y el hamiltoniano queda:

$$\gamma\hbar \equiv -g\mu_B \Rightarrow H_{libre} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = g\mu_B\vec{J} \cdot \vec{H} \quad (31)$$

La definición del factor de Landé es:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (32)$$

En presencia de otros iones, como en un sólido o en nuestras moléculas, es necesario incluir términos adicionales en el hamiltoniano que representan la interacción del ion con el campo cristalino generado por el resto de iones de su entorno:

$$H_{cristal} = H_{libre} + B_{nm}O_n^m \quad (33)$$

Los O_n^m son los operadores equivalentes de Stevens, polinomios de los operadores J , J_z , J_+ y J_- ; y los B_{nm} son sus coeficientes.

Anexo II: Protocolo experimental de las medidas magnéticas

Las muestras que se analizan en este trabajo son cristales que se encuentran en una disolución de piridina (C_5H_5N , $p_m = 79.10 \text{ g/mol}$), con aproximadamente 11 moléculas de piridina por cada molécula magnética. Al extraer los cristales de la disolución pueden quedar algunas moléculas de piridina, lo que introduce una indeterminación en la masa y el número de moles de cada muestra. Para evitar esta indeterminación hay que buscar parámetros que no dependan del número de moles de la muestra. De la misma forma, el número de moles que se estime con los resultados obtenidos debe ser coherente con un peso molecular equivalente al de una molécula magnética y, como mucho, 11 piridinas.

Dos magnitudes físicas que permiten estimar los valores de m_J (es decir, los factores $g_{eff,z}$ de la ecuación 12) son la imanación a campo alto y el producto χT a baja temperatura (no la susceptibilidad, pues diverge en $T = 0$). Sin embargo, las expresiones deducidas para un ángulo θ (sección 4.3) deben promediarse de 0 a $\pi/2$. Para una magnitud K :

$$\langle K \rangle = \int_{\theta=0}^{\pi/2} K(\theta) \sin \theta d\theta \quad (34)$$

- **Imanación a campo alto:**

$$\langle M_{\hat{H}, (H \rightarrow \infty)} \rangle = \frac{NN_A\mu_B}{2}\alpha_{(Ce,Er)} \quad (35)$$

Donde N es el número de moles de la muestra y $\alpha_{(Ce,Er)}$ se define como:

$$\alpha_{(Ce,Er)} \equiv g_J^{(Ce)}|m_J^{(Ce)}| + 2g_J^{(Er)}|m_J^{(Er)}| \quad (36)$$

- **χT a baja temperatura:**

$$\langle (\chi T)_{(T \rightarrow 0)} \rangle = \frac{NN_A\mu_B^2}{3k_B}\gamma_{(Ce,Er)} \quad (37)$$

Con:

$$\gamma_{(Ce,Er)} \equiv \left(g_J^{(Ce)}m_J^{(Ce)}\right)^2 + 2\left(g_J^{(Er)}m_J^{(Er)}\right)^2 \quad (38)$$

A partir de estas magnitudes se define el cociente \mathcal{K} , que solo depende de los valores de m_J de cada ion:

$$\mathcal{K}_{(Ce,Er)} \equiv \frac{3k_B}{2\mu_B} \frac{\langle (\chi T)_{(T \rightarrow 0)} \rangle}{\langle M_{\hat{H}, (H \rightarrow \infty)} \rangle} = \frac{\gamma_{(Ce,Er)}}{\alpha_{(Ce,Er)}} \quad (39)$$

Este desarrollo es análogo en el caso de las moléculas [CeLu₂] y [LaEr₂], con los g_J y m_J correspondientes. Para discriminar los distintos valores de m_J calculamos con ellos el cociente \mathcal{K}_{teor} y lo comparamos con el obtenido experimentalmente \mathcal{K}_{exp} , mediante su error relativo:

$$Err(\mathcal{K}) = \frac{|\mathcal{K}_{exp} - \mathcal{K}_{m_J}|}{\mathcal{K}_{exp}} \quad (40)$$

Para obtener \mathcal{K}_{exp} hay que medir $\langle M_{\hat{H}, (H \rightarrow \infty)} \rangle$ y $\langle (\chi T)_{(T \rightarrow 0)} \rangle$. Esta medida no es directa pues hay que tener en cuenta el efecto de la susceptibilidad de Van Vleck. Suponiendo que el gap entre el doblete fundamental y el primer excitado es lo suficientemente grande este efecto viene determinado por χ_{VV} (ecuación 21). El método seguido es el siguiente:

- **Medida de $\langle M_{\hat{H}, (H \rightarrow \infty)} \rangle$:** A campo alto la imanación satura y su dependencia con el campo es una imanación de saturación $\langle M_{\hat{H}, (H \rightarrow \infty)} \rangle$ más una contribución lineal $\chi_{VV}H$ por la susceptibilidad de Van Vleck.

$$M \simeq \langle M_{\hat{H}, (H \rightarrow \infty)} \rangle + \chi_{VV}H \quad (41)$$

Mediante un ajuste lineal de las medidas de la imanación a alto campo para la temperatura más baja medida (2 K) se obtienen $\langle M_{\hat{H}, (H \rightarrow \infty)} \rangle$ y χ_{VV} .

- **Medida de $\langle (\chi T)_{(T \rightarrow 0)} \rangle$:** A baja temperatura el valor de χT es la suma de $\langle (\chi T)_{(T \rightarrow 0)} \rangle$ y la contribución $\chi_{VV}T$ de la susceptibilidad de Van Vleck.

$$\chi T \simeq \langle (\chi T)_{(T \rightarrow 0)} \rangle + \chi_{VV}T \quad (42)$$

Una vez determinada χ_{VV} de la medida de la imanación basta despejar $\langle (\chi T)_{(T \rightarrow 0)} \rangle$ de la ecuación 42:

$$\langle (\chi T)_{(T \rightarrow 0)} \rangle = (\chi - \chi_{VV})T \quad (43)$$

Terminadas estas medidas y determinados los valores de m_J que minimizan $Err(\mathcal{K})$, puede estimarse el número de moles a partir de las expresiones de la imanación a campo alto (ecuación 35) y del producto χT a baja temperatura (ecuación 37):

$$N_M = \frac{2\langle M_{\hat{H}, (H \rightarrow \infty)} \rangle}{N_A \mu_B \alpha_{(Ce, Er)}} , \quad N_{\chi T} = \frac{3k_B \langle (\chi T)_{(T \rightarrow 0)} \rangle}{N_A \mu_B^2 \gamma_{(Ce, Er)}} \quad (44)$$

Y tomando la media:

$$\langle N \rangle = \frac{N_M + N_{\chi T}}{2} \quad (45)$$

Esta última expresión es la que se tomará como estimación del número de moles de la muestra. Si se conoce también la masa de la muestra puede estimarse su peso molecular.

A continuación se detalla la aplicación de este protocolo experimental a las moléculas estudiadas.

[CeLu₂]

En este caso, con $m_J^{(Lu)} = g_J^{(Lu)} = 0$. Sustituyendo estos valores por los correspondientes al erbio en la ecuación 39 se obtiene $\mathcal{K}_{(Ce, Lu)} = g_J^{(Ce)} |m_J^{(Ce)}|$. Experimentalmente se encuentra $\langle M_{\hat{H}, (H \rightarrow \infty)} \rangle = 2.86 \cdot 10^{-3}$ emu, $\langle (\chi T)_{(T \rightarrow 0)} \rangle = 2.22 \cdot 10^{-7}$ emu/Oe y χ_{VV} despreciable. Como la imanación no llega a saturar el valor de $\langle M_{\hat{H}, (H \rightarrow \infty)} \rangle$ está subestimado, por lo que en lugar de estimar el número de moles con $\langle N \rangle$ se ha estimado solo con la medida de la susceptibilidad: $N_{\chi T}$. El cociente experimental resultante es $\mathcal{K}_{exp} = 5.78$. En la siguiente tabla se muestran los valores de $m_J^{(Ce)}$ que mejor ajustan este cociente, junto al valor de $N_{\chi T}$ correspondiente.

$m_J^{(Ce)}$	$Err(\mathcal{K})$	$N_{\chi T}$ (μmol)
3/2	0.26	1.073
5/2	0.24	0.386

Representamos las medidas magnéticas para los dos valores de $m_J^{(Ce)}$:

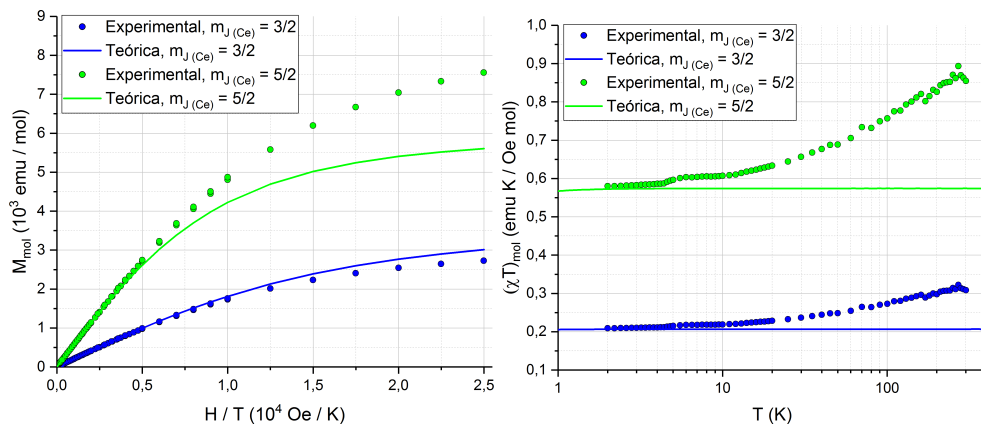


Figura 20: Imanación (izquierda) y producto χT a $H = 1000$ Oe (derecha) de la molécula [CeLu₂]. Para las curvas teóricas se ha tomado $m_J^{(Ce)} = 3/2$ y $5/2$, y el número de moles se ha estimado con $N_{\chi T}$. En la gráfica de la izquierda aparecen superpuestas las medidas de imanación para distintas temperaturas, el hecho de que coincidan indica que χ_m es despreciable.

Al haber determinado el número de moles con la medida de susceptibilidad el ajuste de ésta queda perfecto, por lo que para comprobar el ajuste la medida importante es la de la imanación (figura 21, izquierda): claramente el valor más razonable de $m_J^{(\text{Ce})}$ es $3/2$.

Conociendo la masa de la muestra puede estimarse el número de piridinas por molécula, que como se comentó al comienzo del anexo no debe ser mayor de 11. La masa de $[\text{CeLu}_2]$ no se midió, pues originalmente solo se iba a realizar la medida de su espectro de EPR (cuya forma no depende de la cantidad de muestra que se estudia), y por lo tanto la estimación del número de piridinas no es posible. Esta decisión se tomó en base a que únicamente se disponía de una muestra y la medida del espectro de EPR aporta directamente la información esencial en el caso del estudio de la molécula $[\text{CeLu}_2]$: los valores de m_J del ion Ce^{3+} .

$[\text{LaEr}_2]$

Tomando $m_J^{(\text{La})} = g_J^{(\text{La})} = 0$ y sustituyendo estos valores por los correspondientes al cerio en la ecuación 39 se obtiene $\mathcal{K}_{(\text{La},\text{Er})} = g_J^{(\text{Er})} |m_J^{(\text{Er})}|$. Experimentalmente se encuentra $\langle M_{\hat{H}}, (H \rightarrow \infty) \rangle = 4.17 \cdot 10^{-2}$ emu, $\langle (\chi T)_{(T \rightarrow 0)} \rangle = 1.13 \cdot 10^{-5}$ emu/Oe y $\chi_{\text{VV}} = 2.75 \cdot 10^{-7}$ emu/Oe. El cociente experimental resultante es $\mathcal{K}_{\text{exp}} = 6.05$. En la siguiente tabla se muestran los valores de $m_J^{(\text{Er})}$ que mejor ajustan este cociente, junto al número de moles correspondiente (esta vez tomando ya $\langle N \rangle$).

$m_J^{(\text{Er})}$	$Err(\mathcal{K})$	$\langle N \rangle$ (μmol)
$9/2$	0.11	1.467
$11/2$	0.09	1.085

Representamos las medidas magnéticas para los dos valores de $m_J^{(\text{Er})}$:

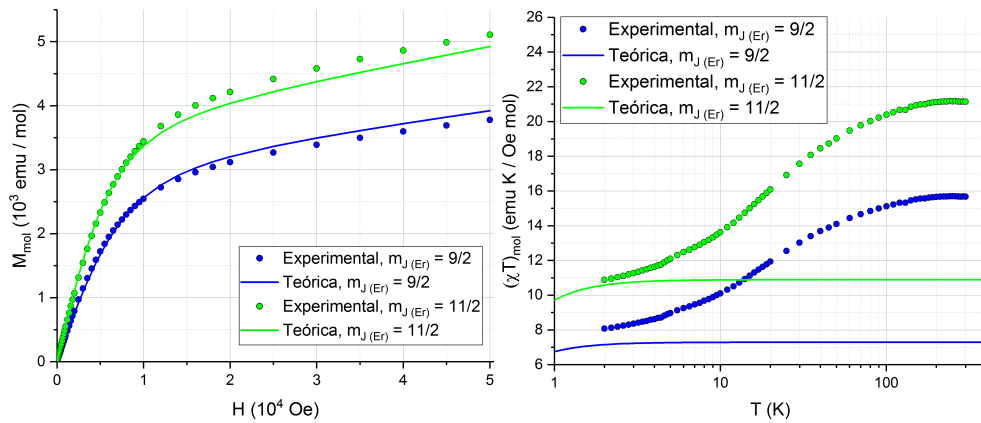


Figura 21: **Imanación a $T = 2$ K (izquierda) y producto χT a $H = 1000$ Oe (derecha) de la molécula $[\text{CeLu}_2]$.** Para las curvas teóricas se ha tomado $m_J^{(\text{Er})} = 3/2$ y $5/2$, y el número de moles se ha estimado con $\langle N \rangle$.

El ajuste de la imanación (figura 21, izquierda) es similar para ambos valores de $m_J^{(\text{Er})}$. Sin embargo, en la medida de χT (figura 21, derecha) se observa que el mejor ajuste lo proporciona $m_J^{(\text{Er})} = 11/2$.

Las medidas magnéticas de la molécula [LaEr₂] tuvieron que repetirse debido a errores experimentales derivados de una señal magnética muy débil por disponer de una cantidad demasiado pequeña de muestra. Sin embargo, la muestra con más masa de muestra que se recibió más tarde se utilizó también para medir primero el espectro de EPR, por lo que la situación es la misma que la de la molécula [CeLu₂]: no se conoce la masa de muestra y la estimación del número de piridinas no es posible.

[CeEr₂]

El cociente \mathcal{K} con el que estimar los m_J de los iones es esta vez el deducido inicialmente (ecuación 39). Experimentalmente se encuentra $\langle M_{\hat{H}, (H \rightarrow \infty)} \rangle = 2.98 \cdot 10^{-2}$ emu, $\langle (\chi T)_{(T \rightarrow 0)} \rangle = 7.57 \cdot 10^{-6}$ emu/Oe y $\chi_{VV} = 2.12 \cdot 10^{-7}$ emu/Oe. El cociente experimental resultante es $\mathcal{K}_{exp} = 5.68$. Suponiendo que tanto el ion Ce³⁺ como los iones Er³⁺ conservan los valores de m_J que tenían en las moléculas [CeLu₂] y [LaEr₂]:

$m_J^{(Ce)}$	$m_J^{(Er)}$	$Err(\mathcal{K})$	$\langle N \rangle$ (μmol)
3/2	9/2	0.08	0.709

Se obtiene así un error $Err(\mathcal{K})$ muy pequeño, y por lo tanto es razonable suponer que se conservan los valores $m_J^{(Ce)} = 3/2$ y $m_J^{(Er)} = 11/2$. A diferencia de las otras moléculas se pudo medir la masa de la muestra: $m = 1.74$ mg. Se obtienen así aproximadamente 3 moléculas de piridina por molécula de [CeEr₂], lo que entra dentro de lo esperado.

Anexo III: Protocolo experimental de las medidas de C_p

Ajustando los máximos de las curvas experimentales de calor específico molar a los máximos de las curvas teóricas correspondientes se obtiene el número de moles N de cada muestra:

Molécula	N (μmol)
[CeLu ₂]	0.321
[LaEr ₂]	0.057
[CeEr ₂]	0.456

La muestra de la molécula [CeLu₂] es parte de la que se usó para medir la imanación y la susceptibilidad, y por lo tanto al no conocer la masa de muestra no es posible la estimación del número de piridinas (ver anexo II). En el caso de la molécula [LaEr₂] la cantidad de muestra es muy pequeña y el error en la medida de la masa es grande, por lo que la estimación del número de piridinas es bastante malo. Sí es posible la estimación para el caso de la muestra de la molécula [CeEr₂] (distinta de la utilizada para medir en el SQUID), de masa $m = 1.07$ mg, para la que se obtienen aproximadamente 2 moléculas de piridina por molécula de [CeEr₂]. De nuevo el resultado entra dentro de lo esperado.