

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Química/Kimika Fakultatea

Kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

**Zn²⁺ eta Dy³⁺ ioietan oinarritutako SMM baten erlaxazio-denboren azterketa Ln³⁺
matrize ezberdinak erabiliz**

Egilea: Markel Teixeira Esteban

Zuzendaria: Dr. Andoni Zabala Lekuona

2023ko ekaina, Donostia-San Sebastián

Laburdurak

AC	Korronte alternoa
D	Anisotropia axiala
DC	Korronte zuzena
Et₃N	Trietilamina
H	Eremu magnetikoa
H₄L	1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrakis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbentzil)ziklotetradekanoa
J	Momentu magnetiko totala
K_b	Boltzmann-en konstantea
M	Magnetizazioa
MeOH	Metanola
Oe	Oersted
PXRD	X izpien bidezko difrakzioa lagin polikristalinoentzat
QTM	Tunel kuantiko bidezko magnetizazioaren erlaxazioa
S	Espina
SCXRD	X izpien bidezko difrakzioa lagin monokristalinoentzat
SMM	Single-Molecule Magnet
TA-QTM	Termikoki ahalbidetutako tunel kuantiko bidezko magnetizazioaren erlaxazioa
T_b	Blokeo-tenperatura
U_{eff}	Barrera energetikoa
X_M'	Fasezko suszeptibilitate molarra
X_M''	Fasez kanpoko suszeptibilitate molarra
μ_B	Bohr magnetoia
τ	Erlaxazio-denbora
τ₀	Itzultze-denbora

AURKIBIDEA

1	SARRERA	9
2	ATAL ESPERIMENTALA.....	19
2.1	Materialak eta metodoak	19
2.2	Sintesia	19
2.2.1	Monokristalen sintesia	20
2.2.2	Lagin polikristalinoen sintesia	20
2.2.3	Matrize desberdinetan diluitutako materialen sintesia.....	21
3	EMAITZAK ETA EZTABAIDA.....	22
3.1	Lagin polikristalinoen karakterizazio neurketak.....	22
3.2	Monokristal-egituraren deskribapena.....	23
3.3	Neurketa magnetiko dinamikoak	25
3.4	Histeresi neurketak	33
4	ONDORIOAK	39
5	APENDIZEA	43
5.1	4-Tm konplexuaren datu kristalografikoak, egituraren irudi gehigarria eta SHAPE neurketak	43
5.2	Neurketa magnetiko dinamikoak.....	45
5.2.1	Dy konplexua	45
5.2.2	1-Eu_{Dy} konplexua.....	46
5.2.3	4-Tm_{Dy} konplexua.....	48
5.2.4	5-Y_{Dy} konplexua.....	50
5.2.5	2-Gd_{Dy} konplexua	52
5.3	Histeresi neurketak	53
5.3.1	Dy konplexua	53
5.3.2	1-Eu_{Dy} konplexua.....	53
5.3.3	3-Ho_{Dy} konplexua	54
5.3.4	4-Tm_{Dy} konplexua.....	55
5.3.5	5-Y_{Dy} konplexua.....	56
6	ERREFERENTZIAK	57

LABURPENA

Lan honen helburua, [Zn₂(μ-H₂L)₂(μ-sukzinato)Dy₂(NO₃)₂](NO₃)₂·2H₂O·6MeOH (**Dy**) koordinazio-konposatuak duen iman molekular portaera hobetzea da. Horretarako, Eu³⁺ (**1-Eu_{Dy}**), Gd³⁺ (**2-Gd_{Dy}**), Ho³⁺ (**3-Ho_{Dy}**), Tm³⁺ (**4-Tm_{Dy}**) eta Y³⁺ (**5-Y_{Dy}**) ioiak erabiliko dira matrize bezala eta hauen iman molekular portara aztertuko da, tunel kuantiko prozesua txikitzeko helburuarekin.

Horretarako, lehenengo **Dy** koordinazio-konposatuaren **1-Eu**, **2-Gd**, **3-Ho** eta **4-Tm** analogo bimetalikoen sintesi eta karakterizazioa burutu da. Sintesarako aurretik taldean **Dy** konposatua sortzeko erabilitako sintesi prozedura berdina erabili da, hots, 1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrakis (2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbentzil)ziklotetradekano (H₄L) estekatzailea, azido sukziniko zubia eta Zn(NO₃)₂·6H₂O eta Ln(NO₃)₃·nH₂O gatzak erreakzionarazi dira. Karakterizaziorako, X-izpien difrakzioa erabili da, lagin monokristalino nahiz polikristalinoetan, sortutako lagin berrien egitura jakiteko eta **Dy** konposatu tetranuklearraren berdina dela egiaztatzeko.

Bestalde, **1-Eu_{Dy}**, **2-Gd_{Dy}**, **3-Ho_{Dy}**, **4-Tm_{Dy}** eta **5-Y_{Dy}** konposatuen sintesia burutu da aipaturiko prozedura berdinarekin, erabilitako Ln:Dy proportzioa 10:1 izanik. Modu honetan, konposatu bakoitzaren ia molekula guztiak bis(ZnLn) izango dira eta horien artean gutxi batzuk (ZnLn)(ZnDy) formula izango dute. Alegia, Dy³⁺ ioiek matrizeak sortzeko hautatutako beste Ln³⁺ ioiak izango dituzte inguruan. Gainera, konposatu hauen propietate magnetikoak neurtu eta tenperatura bakoitzeko erlaxazio-denborak (τ) kalkulatu dira. Ondoren, Arrhenius-en ekuazioa aplikatu da (ln τ vs T⁻¹) konparaketak egiteko.

Azkenik, **1-Eu_{Dy}**, **2-Gd_{Dy}**, **3-Ho_{Dy}** eta **4-Tm_{Dy}** konposatuen histeresi-zikloa nola aldatzen den aztertu da. Horretarako, interesatzen ez den Ln³⁺ metalaren kontribuzioa kendu behar izan da soilik Dy³⁺ ioiarena ikusteko.

ABSTRACT

The aim of this study is to improve the single-molecule magnet behavior of the following coordination compound: $[\text{Zn}_2(\mu\text{-H}_2\text{L})_2(\mu\text{-succinate})\text{Dy}_2(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{MeOH}$ (**Dy**). To do this, Eu^{3+} (**1-Eu_{Dy}**), Gd^{3+} (**2-Gd_{Dy}**), Ho^{3+} (**3-Ho_{Dy}**), Tm^{3+} (**4-Tm_{Dy}**) and Y^{3+} (**5-Y_{Dy}**) ions will be used as a matrix and their molecular magnet behavior will be studied in order to reduce the quantum tunnelling process.

For this purpose, the bimetallic **1-Eu**, **2-Gd**, **3-Ho** and **4-Tm** analogues of **Dy** have been synthesized and characterized first. In order to do that, the synthetic route previously described by the group was used: 1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrakis(2-hydroxy-3-methoxy-5-methylbenzyl)cyclotetradecane (**H₄L**) ligand, bridging succinic acid and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ salts have been reacted. Single crystal and powder X-ray diffraction measurements were used for characterization of the samples with the aim of verifying that were isostructural to the tetranuclear **Dy** compound.

Subsequently, the synthesis of the doped **1-Eu_{Dy}**, **2-Gd_{Dy}**, **3-Ho_{Dy}**, **4-Tm_{Dy}** and **5-Y_{Dy}** compounds has been performed following the same procedure, but using a 10:1 Ln:Dy ratio. Thus, almost all molecules of each compound will have the general bis(ZnLn) formula and only a few compounds will show the heterotrimeric (ZnLn)(ZnDy) formula. In other words, Dy^{3+} ions will be surrounded by the Ln^{3+} metals selected to create the matrix. In addition, the magnetic properties of these compounds have been measured and the relaxation times (τ) have been calculated for each temperature. Then, the Arrhenius equation has been applied ($\ln \tau$ vs T^{-1}) for comparative purposes.

Finally, the hysteresis cycle variation of the compounds **1-Eu_{Dy}**, **2-Gd_{Dy}**, **3-Ho_{Dy}** and **4-Tm_{Dy}** has been studied. To do this, it has been necessary to remove the contribution of the Ln^{3+} metal that is not of interest keeping the magnetic data regarding the Dy^{3+} ion.

1 SARRERA

Egun, metal paramagnetikoetan oinarritutako koordinazio-konposatuek interes handia piztu dute zientzialari ugariaren artean, hauetako batzuk magnetizazioaren aurrean erakusten duten erlaxazio geldoari esker. Mota honetako konposatuei, molekula bakarreko imanak (SMM, Single-Molecule Magnet) esaten zaie eta magnetizazioaren aurrean norabide berean orientatuta duten imanen agregazio independenteak dira. Honen ondorioz molekula hauei kanpo eremu magnetiko bat aplikatzean, atomoen momentu magnetiko guztiak lerrokatu egingo dira eta domeinu magnetiko bakoitzak 1 edo 0-ari dagokion informazioa gorde dezake tenperatura baten azpitik (T_b , blokeo-tenperatura), histeresi magnetikoa sortuz. Bit baten informazioa molekula bakar batean gordetzeko aukera izatea izugarritzko abantaila izango litzateke datuak biltegitatzeko momentuan, hala nola, disko gogorren fabrikazioan edo ordenagailu kuantikoen erabilpenean. Izan ere, molekula bakarra gai izango litzateke bit bati dagokion informazioa gordetzeko. Gaur egun, ordea, ehunka nanometroko tamaina duten domeinuak ageri dira disko gogorretan.

Koordinazio-konposatu hauek magnetismoaren erlaxazio geldoa deritzon fenomeno fisikoa erakusten dute. Molekula hauen portaera sortzen da espinaren birorientazioa eragozten duen barrera energetiko bat dutelako (U_{eff}). Barrera termiko honen altuera, espin balioaren (S) eta anisotropiaren (D) araberakoa da, 1 eta 2 ekuazioetan erakusten den bezala.

$$U_{eff} = S^2 \cdot |D| \quad (S = \text{osoa}) \dots\dots\dots 1. \text{ ekuazioa}$$

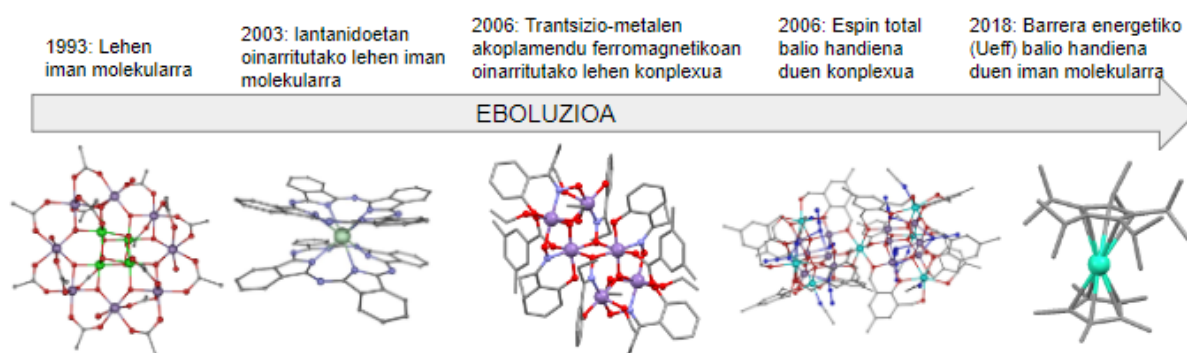
$$U_{eff} = (S^2 - 1/4) \cdot |D| \quad (S = \text{erdi-osoa}) \dots\dots\dots 2. \text{ ekuazioa}$$

Molekula bakoitzak, bere oinarrizko momentu angeluar intrintsekoaren (S) egoera izango du eta energetikoki $\pm M_s$ azpiegoeretan ($M_s = 2 \cdot S + 1$) banatzen da (1. irudia). Azpiegoera egonkorrenak positiboki eta negatiboki balio berdina izango dute eta espinaren proiektzioari buruzko informazioa ematen dute, egoera negatiboak -z (spin-down) noranzkoan orientatuta eta balio berdineko egoera positiboak +z (spin-up) noranzkoan. Oinarrizko azpiegoera hauetatik, azpiegoera kitzikatueta bitarteko energia, anisotropiaren (D) balioaren araberakoa da. Espinaren energia kostu txikiena duen proiektzioak z ardatzean orientatuta dagoena da, koordinazio-konposatuaren egitura hau kontutan hartuz, D balio altuagoak lortu daitezke.

espin total balio handiagorekin. Egun, errekorra Mn₇²⁺Mn₁₂³⁺ konplexuan dago, $S = 83/2$ rekin,⁶ baina ez dago bermatuta iman molekular gisa duen portaera. 2011. urtean, sistema desberdinetako D eta S -ren balioak konparatzean, Neese-ren taldeak frogatu zuen bi balio hauek alderantziz proportzionalak direla, hau da, geroz eta espin balore handiagoko konposatuak sortu, anisotropia txikitu egiten dela.⁷

Arazo honi aurre egiteko, 2003. urtean Ishikawaren taldeak lantanidoak aztertu zituen zentro metaliko bezela eta hauetan oinarritutako lehen iman molekularra sortu zuten.⁸ Horretarako, TBA[Pc₂Ln] sistemak erabili zituzten (TBA⁺ = N(C₄H₉)₄⁺ eta Pc²⁻ = ftalozianina dianioia), $U_{eff} = 230$ K eta $U_{eff} = 28$ K lortuz Ln³⁺ = Tb eta Dy-rako, hurrenez hurren. Aipaturiko Tb molekula honek, barrera termikoaren balio altua zuen eta hori lortzeko zentro metaliko bakar bat nahikoa izan zitekeela ondorioztatu zuten.

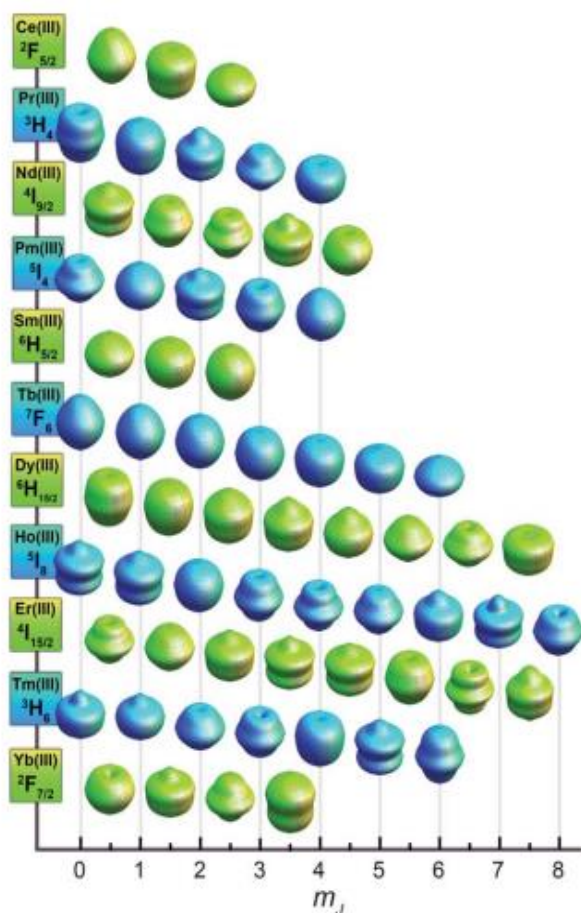
Puntu horretatik aurrera, barrera-energia eta blokeo-tenperatura altuagoak lortzeko arazoari aurre egiteko, lan praktikoak aldatu egin ziren, sistemaren espin-balore maximoa lortu beharrian, anisotropia handitzea eraginkorragoa zela jakinez. Azken urteetan, barrera energetikoaren hobekuntza nabarmendu da Dy³⁺-z osatutako konplexuak erabilita. Bereziki, sandwich motako konplexuak nagusitu dira. Hala nola, ziklopentadienilotik (Cp) eratorritako ligandoa erabilita, [Dy(Cp^{ttt})₂][B(C₆F₅)₄] (Cp^{ttt} = 1,2,4-terc-butilziklopentadienilo) konposatuak blokeo-tenperatura errekor bat ezarri zuen 2018. urtean. Hain zuzen, R. A. Layfield-en taldeak sortutako konposatu honek 80 K-eko blokeo-tenperatura eta 1541 cm⁻¹-eko barrera energetikoa ditu.⁹



2. irudia: Iman unimolekularren ikerketaren bilakaera historikoa.

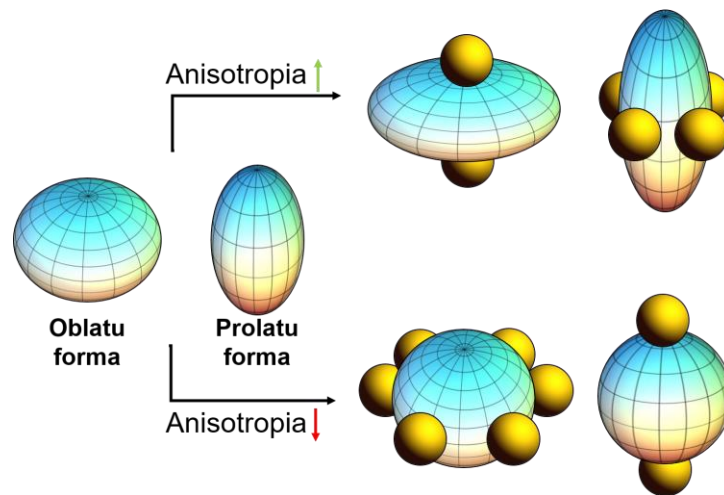
Trantsizio metalek ez bezala, lantanidoek balentzia elektroiak 4f orbitaletan dituzte. Orbital hauetan dauden elektroien proiektzioaren orientazioa ezin da $\pm M_s$ zenbaki kuantikoekin adierazi, espin-orbita akoplamendua oso handia delako. Akoplamendu hau, nukleoaren karga handitzean gertatzen da. Atomoak karga handiagoa duenez, elektroien arteko akoplamenduak eragiten duen interakzioaren garrantzia murriztu egiten da, espin-orbita interakzioa nagusituz, hau da, 4f orbitalak $5s^2$ eta $5p^6$ orbitalez inguratuta daude eta ondorioz, ligandoek ez dute 4f orbitalen momentu magnetiko totala suntsitzen eta degeneratuak mantenduko dira edozein kristal eremutan.¹⁰

Akoplamendu hau dela eta, koordinazio-konposatuaren anisotropia balorea asko handitzen da eta elektroia deskribatzeko $\pm M_J$ zenbaki kuantikoa erabili behar da, J momentu angeluar totaletik eratorria. Datuen arabera, argi dago f-elementuek potentzial handia dutela iman molekular indartsuagoak sortzeko garaian, izan ere, barrera termikoaren balioa %1200 handitu da trantsizio metalez osatutako iman molekularrekin konparatzean.¹¹ Barrera termikoaren balioa altua izateko eta, ondorioz, SMM portaera hobea erakusteko, f-elementuek $\pm M_J$ balio altueneko oinarritzko egoera izan behar dute eta ahalik eta energia-tarte handiena izan behar dute M_J azpiegoeren artean. Horrela, U_{eff} balioa ere handia izango da. Hori nola lortu jakiteko, f orbitaletan dauden elektroiak deskribatzeko erabiltzen den $\pm M_J$ egoeren hodei elektronikoaren forma prolatua (axialki luzatua), oblatua (ekuatorialki hedatua) edo isotropikoa (esferikoa) izan daitekeela jakin behar dugu (3. irudia).



3. irudia: Lantanidoen M_J eta elektroi dentsitatearen erlazioa.¹²

Anisotropia axial magnetikoa handitzeko ($\pm M_J$ balio handiena egonkortu), lantano bakoitzaren elektroi dentsitatearen forma nolakoa den jakiteak, ligandoen diseinu egoki bat sortzea ahalbidetzen du. Hau beteko da ioi oblatu baten kasuan dentsitate elektroniko handiko ligandoak z ardatzean koordinatuz (bat goitik eta bestea behetik; esaterako, sandwich motako konposatuak), edo prolatu baten kasuan ligandoak plano ekuatorialean koordinatuz (4. irudia). Ligandoak horrela koordinatuz, eragozpen txikiagoa egongo da ioiaren balio altueneko $\pm M_J$ egoeraren eta ligandoen dentsitate elektronikoen artean.¹³

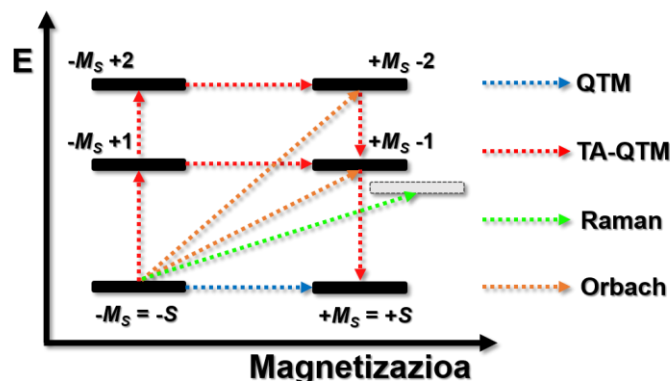


4. irudia: Nola handitu edo txikitu anisotropia ligandoa koordinatzeko moduaren arabera.

Gaur egun, molekula bakarreko imanen espin dinamika fenomeno konplexutzat hartzen da. Erlaxazio-denborek temperaturarekiko duten menpekotasunetik abiatuta, normalean hiru erlaxazio-erregimen nagusi ikusten dira (5. irudia):

- (i) Raman bidezko erlaxazio-prozesua: Espinak frekuentzia jakin batekin, f_1 , absorbatzen du fotoi bat eta egoera kitzikatu birtual batera pasatzen da; handik, azkar erlaxatzen da, beste frekuentzia bateko fotoi bat igorritik, f_2 . Hala, sistemari transferitutako energia bi fotoiek absorbatutako eta igorritako energiaren arteko diferentzia da. Erlaxazio-prozesu honen abiadura soilik temperaturaren araberakoa da.¹⁴
- (ii) Orbach bidezko erlaxazioa: Espinak f_1 frekuentziako fotoi bat absorbatzen duenean zuzeneko prozesu baten bidez, askoz kitzikatuago dagoen maila batera pasatzen da eta bertatik erlaxatzen da fotoi berri bat igorritik, f_2 . Espina, oinarriko egoeran kontrako zeinua duen beste egoerara pasatzen da, egoera kitzikatu batetik pasatuz. Prozesu honetan, espinak kitzikatzeko beharrezko fotoiak behar dira eta horregatik, temperatura altuetan da nagusi. Ondorioz, erlaxazio abiadurak barrera energetikoaren (U) altueraren eta temperaturaren araberako menpekotasun esponentziala du.¹⁵
- (iii) Tunel bidezko erlaxazio-prozesua (QTM, Quantum Tunneling of the Magnetization): Momentu magnetikoaren norantzaren inbertsioa barrera energetikoa gainditu gabe gertatzen denean. Hau da, espinaren birorientazioa $+M_s$ eta $-M_s$ maila endekatuen arteko tunel kuantikoaren bidez emango litzateke. Gauza

bera gertatu daiteke $\pm M_s$ balio berdineko bikote kitzikatuen artean (TA-QTM, Thermally Assisted QTM), baldin eta biak endekatuta badaude. Prozesu honetan ez dagoenez energiaren beharrik, tenperaturarekiko independentea da.



5. irudia: Orbach, Raman eta QTM bidezko erlaxazio mekanismoak.

Erlaxazio-denborak (τ) Arrhenius-en ekuazioa doitu daitezke imanak guztiz purua den Orbach prozesua jarraitzen badu:

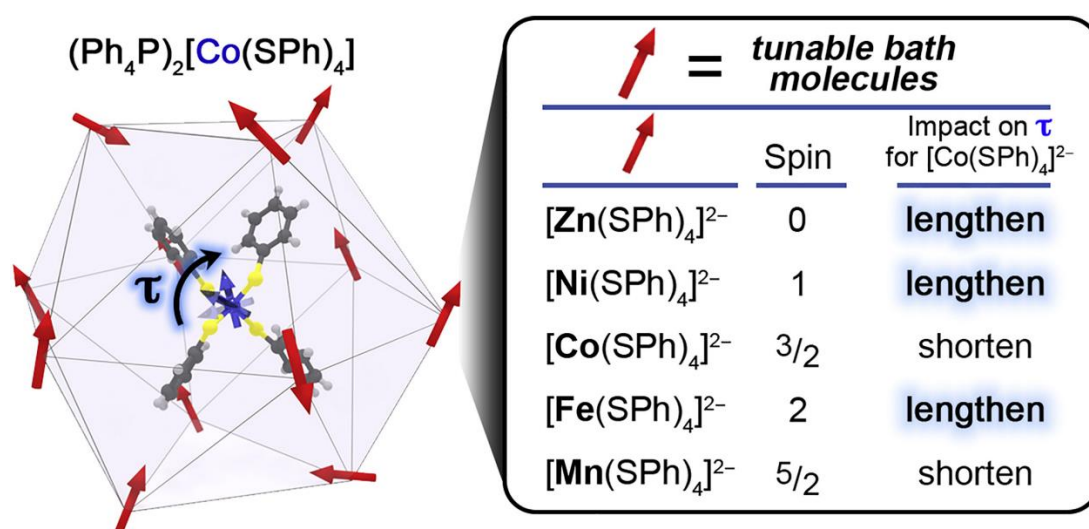
$$\tau^{-1} = \tau_o^{-1} \exp(-U_{\text{eff}}/K_b T) \quad 3. \text{ ekuazioa}$$

Arrhenius-en ekuazioa, erreakzio kimiko edo prozesu kimiko baten zinetika menpekotasuna tenperaturarekiko neurtzen duen espresio matematiko lineal bat da.¹⁶ Bestalde, magnetizazioaren erlaxazioan Orbach prozesuarekin Raman nahiz tunel efektuak lehiatzen dutenean, adierazpen honek deskribatzen ditu hobeto erlaxazio denborak, non lehen eta bigarren terminoek tunel kuantikoa eta Raman prozesua deskribatzen duten, hurrenez hurren:

$$\tau^{-1} = \tau_{\text{QTM}}^{-1} + CT^n + \tau_o \exp(-U_{\text{eff}}/K_b T) \quad 4. \text{ ekuazioa}$$

Oro har, tenperatura jakin batean Raman eta Orbach bidezko erlaxazioekin lehiatzen duen QTM prozesua sartzen bada, erlaxazio-denbora murriztu egiten da praktikan. Hainbat estrategia proposatu dira QTM-ren eragina murrizteko azken urteotan. Horietako bat iman molekularra egitura analogoa duen matrize diamagnetiko batean kristalizatzean datza, izan ere, koordinazio-konposatuen zentro metalikoen arteko interakzio dipolarrak ekidin daitezke QTM txikituz.

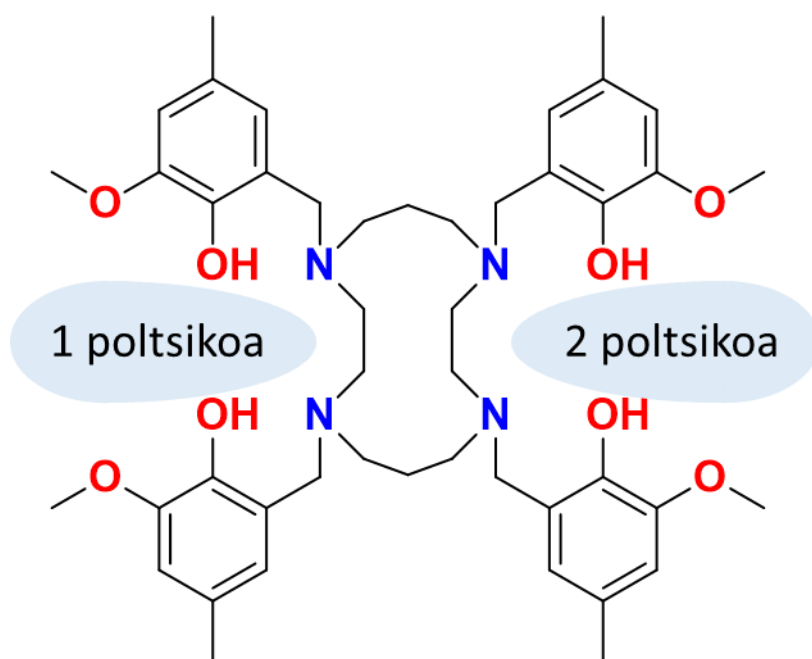
Azken urteetan, Y^{3+} diluzio diamagnetikoak erabiliz, emaitza positiboak lortu dira QTM-ren murrizketaren inguruan.¹⁷ Hala ere, aipatutako estrategiaren aldaera gisa, aipagarria da Joseph M. Zadrozny-ren taldeak 2022. urtean aplikatutakoa.¹⁸ $[\text{Co}(\text{SPh})_4]^{2-}$ (SPh = tiofenoxidoa) iman molekularra, espin balioa $3/2$ duena, hainbat matrize paramagnetiko eta diamagnetiko isoestrukturaletan diluitu zuten. Alde batetik, espin altuko Mn^{2+} ($S = 5/2$), Fe^{2+} ($S = 2$) eta Ni^{2+} ($S = 1$) zentro metalikoetan oinarritutako matrize paramagnetikoak erabili ziren. Bestalde, Zn^{2+} -a ($S = 0$) proposatu zen matrize diamagnetiko bezala. Magnetizazioaren eragina eragozten duen Zn^{2+} ioian oinarritutako matrize diamagnetikoa erabilita $\text{Co}\cdots\text{Co}$ interakzioak ekiditen dira, eta tenperatura baxuetako erlaxazio-denborak (τ) hobetzen zirela ikusi zuten (6. irudia). Ni^{2+} eta Fe^{2+} konposatuak erabilita, ikusi zen tenperatura baxuetan $M_S = 0$ azpiegoera ia guztiz populatua zegoela, eremu magnetiko guztiak 0-ra eroriz eta, nolabait, egoera diamagnetiko bat sortuz metal paramagnetikoak erabiliz. Hau gertatzen da konposatu hauetan D -ren balioa positiboa delako, hots, balio absolutu txikieneko M_S egoerak daude oinarritzko egoeran eta altuenekoak kitzikatueta. Horrela, interakzio dipolarren murrizketak, tunel bidezko erlaxazioaren efektua partzialki deuseztatzen du, tenperatura baxuetako erlaxazio-denbora (τ) handiagoak lortuz, Zn^{2+} diluzio diamagnetikoarekin gertatzen den bezala. Aldiz, isotropikoa den Mn^{2+} konposatua erabiliz, tenperatura baxuetan $M_S = \pm 5/2$ egoera da populatuta dagoena. Honen ondorioz, ez dira elkarrekintza elektronikoak ekiditen eta tunel bidezko erlaxazioaren abiadura azkartu egiten dela ikusi zuten.¹⁹



6. irudia: Matrize desberdinen inpaktua erlaxazio-denboretan.²⁰

Lan honetan, aipaturiko estrategia berdina aplikatu da, baina lantanidoei zuzenduta. Horretarako, taldean²¹ sortutako Dy³⁺ ioian oinarritutako koordinazio-konposatua ([Zn₂(μ-H₂L)₂(μ-sukzinato)Dy₂(NO₃)₂](NO₃)₂·2H₂O·6MeOH), hemendik aurrera **Dy** deitua, diluitu da hainbat matritzetan. 3. irudian ikus daitekeen bezala, ioi honen $M_J = \pm 15/2$ -en dentsitate elektronikoak forma oblatua du. Horren ondorioz, posizio axialean elektroi dentsitate emaile handia duten ligandoak sartuz, anisotropia handituko da. Hori da hain zuzen gertatzen dena erreferentzia gisa hartutako Dy³⁺ ioian oinarritutako konposatuan. Hain zuzen, karga negatibo altuena ematen duten fenoxido taldeak ioiaren gain- eta azpialdean daude kokatuta eta hain emaileak ez direnak, aldiz, nolabait plano ekuatorialean. Kristal egituraren deskribapen atalean hobeto azalduko da hau.

Ligandoaren diseinuari erreferentzia eginez, lan honetarako, 1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrakis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbentzil)ziklotetradekano (H₄L) Mannich basea (7. irudia) erabili da. Ligando hau oso egokia da 3d trantsizio metalekin edo 3d-4f sistema heterodinuklearrekin lan egiteko. Izan ere, ligando honen berezitasuna da 1,4,8,11-tetraazaziklotetradekano (cyclam) makrozikloaren bidez lotutako bi unitate konpartimental dituela. Honen ondorioz, ioi metalikoak koordina ditzake cyclam-aren erdigunean (N₄ koordinazioa), barruko konpartimentuetan (N₂O₂ koordinazioa) edo kanpo konpartimentuetan (O₄ koordinazioa). Hala ere, hasiera batean ligando hau diseinatua izan da azken biak erabiltzeko asmoarekin, hau da, 7. irudiko 1 eta 2 poltsikoak.



7. irudia: H₄L ligandoaren irudia.

Erreferentziatzen hartu dugun Dy³⁺ ioian oinarritutako molekula honen tunel kuantiko efektua txikitzeko, garrantzitsua da molekulak inguruan ez edukitzea eremu magnetikoa sortzen duen beste ioi metalikorik elkarrekintza elektronikoak saihesteko.²²

Horretarako, **Dy** konposatuan $M_J = \pm 15/2$ egoera oblatua egonkortzen dela kontuan hartuta, 3. irudian ikusi daiteke Ho³⁺ eta Tm³⁺-en forma oblatua egonkortzen bada, honen $M_J = 0$ izango dela, alegia momentu magnetiko txikiko oinarritzko egoera. Bestalde, Gd³⁺-ak 4f orbitaletan 7 elektroi dituenez, isotropikoa izango da eta ez du iman molekular portaera aurkeztuko, baina momentu magnetiko handia sortuko du eta horrek emaitzak kaskartzea esperoko genuke.²³ Azkenik, Eu³⁺-ak 6 elektroi ditu 4f orbitaletan, eta ondorioz, ioi honen momentu magnetiko intrintsekoaren ($S = 3$) eta momentu magnetiko orbitalaren ($L = 3$) balioak, berdinak izango dira. Bi momentu magnetiko hauen bektoreak kontrako direkzioan daudenez, bata bestearekin deuseztatuko da, $J = 0$ ($J = S - L = 3 - 3 = 0$) emanez.

Aipatutako 4 ioi metalikoak matrize bezala erabiliz, Dy³⁺-ren iman molekular portaera aztertuko da lau kasuetan. Horretarako, ezinbestekoa da Dy³⁺ iman molekularrak duen egitura berdinak sintetizatzea (gelaxka unitate berdinak, simetria elementu berdinak, etab), bestela, Dy³⁺ konplexuak ez lirateke aipaturiko ioi metaliko hauengandik inguratuta egongo.

2 ATAL ESPERIMENTALA

2.1 Materialak eta metodoak

Sintesietan erabilitako disolbatzaile eta errektibo guztiak ohiko merkataritza-iturritatik erosi dira eta ez da inongo purifikazio-prozesu gehigarririk aplikatu. H₄L ligandoa aurretik taldean deskribatu bezala sintetizatu da.²⁴

Lagin polikristalinoen azterketarako Philips X'PERT difraktometro bat erabili da ondorengo baldintzetan: $5 \leq 2\theta \leq 40^\circ$ tarte bitartean, 0,02°-ko tartearekin, angelu bakoitzean 2,5 s-ko eskuratzeko-denborarekin, Cu-K α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) erradiazioarekin eta giro-tenperaturan.

Kalitate eta tamaina egokiko monokristalen datuak X izpien bidezko difrakzioz neurtzeko, Bruker SMART APEX CCD difraktometroa erabili da, azalera-detektatzaile batekin ekipatuta eta Mo-K α ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$) erradiazio monokromatikoa erabiliz 100 K-etan. Egiturak metodo zuzen bidez ebatzi dira eta minimo karratuen matrize osoa erabiliz errefinatu dira SHELXL-2014 programarekin.

Neurketa magnetiko dinamikoak (ac neurketak) 3,5 Oe-ko korrante alternoko eremu magnetiko batekin egin dira Quantum Design Model 6000 magnetometroan, guztiak kanpo eremu magnetiko zuzenik gabe.

Azkenik, 2 K-etan neurtutako magnetizazio kurbak Quantum Design SQUID MPMS-7T magnetometroan egin dira.

2.2 Sintesia

Sintesia burutzeko, hiru kasu desberdin aztertu dira. Kasu guztietan hasieran jarraitutako prozedura berdina izan da: H₄L, Ln(NO₃)₃·nH₂O eta Zn(NO₃)₂·6H₂O-ren kantitate egokiak ontzi batean ipini eta metanoletan disolbatzen dira. Garrantzitsua da zink nitratoa ontzian sartzen den azken konposatua izatea. Izan ere, higroskopikoa da eta ingurune ur molekular har ditzake. Hori gertatzean, erreakzioa ez dela espero bezala gertatzen ikusi dugu. Nahastea

irabiatzen utzi behar da guztiz gardendu arte (kasu batzuetan ultra-soinu bainua erabili behar izan da). Ondoren, beste bial batean azido sukziniko eta Et₃N-ren kantitate estekiometrikoak gehitu eta irabiatu behar da, hau ere metanol disoluzioan. Konplexua sortzeko, bi disoluzioak gardenak daudenean, sukzinatoaren disoluzioa tantaka gehitzen da iman bitartez irabiatzen dagoen ligando eta metalen disoluziora.

Aipatu bezala, 3 sintesi kasu desberdin gauzatu dira. Lehenik, konposatu puruen (**1-Eu**, **2-Gd**, **3-Ho** eta **4-Tm**) kristalen sintesia. Bigarrenik, konposatu horien eskala handiko sintesia lagin polikristalinoa lortzeko. Azkenik, Dy³⁺ ioiarekin dopatutako material polikristalinoen sintesia egin da.

2.2.1 Monokristalen sintesia

[Zn₂(μ-H₂L)₂(μ-sukzinato)Ln₂(NO₃)₂](NO₃)₂·2H₂O·6MeOH (Ln³⁺ = Eu (**1-Eu**), Gd (**2-Gd**), Ho (**3-Ho**) eta Tm (**4-Tm**))

Kristalak eratzea helburu izanik, hasieran H₄L (0,03 mmol; 24,02 mg), Ln(NO₃)₃·nH₂O (0,03 mmol) eta Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,03 mmol; 8,9 mg) pisatu eta 40 mL metanoletan disolbatu dira. Ondoren azido sukzinikoa (0,015 mmol; 1,72 mg) eta Et₃N (0,09 mmol; 0,013 mL) gehituko zaizkio, hauek ere metanoletan (bolumen minimoan) disolbatuta. Behin bi disoluzio gardenak edukita, bigarrena lehenengoari gehitzen zaio tantaka eta irabiatu bitartean. Bukaeran disoluzioa giro tenperaturan uzten da kristalak sortu arte. Horretarako, ontziaren gainean parafilma jarri eta honi zulo batzuk egin behar zaizkio. Honen bidez lurrunketa mantsoagoa gauzatzen da eta kalitate hobeko kristalak lortu daitezke.

2.2.2 Lagin polikristalinoen sintesia

[Zn₂(μ-H₂L)₂(μ-sukzinato)Ln₂(NO₃)₂](NO₃)₂·2H₂O·6MeOH (Ln³⁺ = Eu (**1-Eu**), Gd (**2-Gd**), Ho (**3-Ho**) eta Tm (**4-Tm**)).

Bigarren kasu honetan erabilitako neurriak hauek dira: hasieran, H₄L (0,075 mmol; 60 mg), Ln(NO₃)₃·nH₂O (0,075 mmol), eta Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,075 mmol; 22,2 mg). Gero, azido sukzinikoa (0,0375 mmol; 4,4 mg) eta Et₃N (0,225 mmol; 0,03 mL). Nahaste bakoitza metanol bolumen minimoan disolbatzen da eta prozedura bera jarraitzen da. Kontzentratua egitearen helburua lagin polikristalino kantitate altua azkar sortzea da. Horretarako, prozesuaren bukaeran sukzinikoa eta trietilamina dituen disoluzioa tantaka gehitu ondoren, nahastea 70 °C-

tara eramaten da disolbatzailea lurruntzeko. 15 minutu pasa eta gero, disoluzioa iragaz-paperaren bidez filtratzen da eta bertan uzten da lehortzen hurrengo egunerarte.

Etekinak: **1-Eu** = %76,69 ; **2-Gd** = %81,78 ; **3-Ho** = %85,45 ; **4-Tm** = %79,22

2.2.3 Matrize desberdinetan diluitutako materialen sintesia

[Zn₂(μ-H₂L)₂(μ-sukzinato)Ln₂(NO₃)₂](NO₃)₂·2H₂O·6MeOH (Ln³⁺ = Eu + Dy (**1-Eu_{Dy}**), Gd + Dy (**2-Gd_{Dy}**), Ho + Dy (**3-Ho_{Dy}**), Tm + Dy (**4-Tm_{Dy}**) eta Y + Dy (**5-Y_{Dy}**))

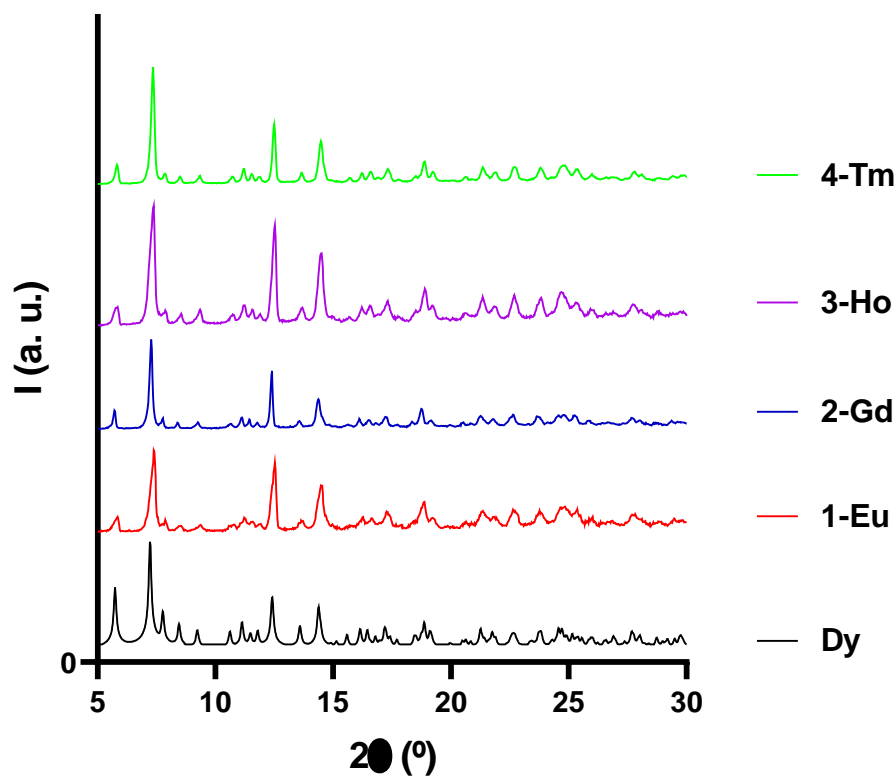
Hirugarren kasuan sintesi bakoitzeko bi lantanido erabiltzen dira. Alde batetik Dy(NO₃)₃·5H₂O-a eta bestetik lehen aipaturiko Eu³⁺, Gd³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺ eta Y³⁺ ioien nitrato gatzak. Erabilitako Dy:Ln proportzioa 1:10 izan da. Erabilitako neurriak H₄L (0,15 mmol; 120,16 mg), Dy(NO₃)₃·5H₂O (0,0134 mmol; 5,88 mg), Ln(NO₃)₃·nH₂O (0,136 mmol) eta Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,15 mmol; 44,62 mg). Ondoren, azido sukzinikoa (0,075 mmol; 8,85 mg) eta Et₃N (0,45 mmol; 0,06 mL). Kopuruak aurreko kasuekin konparatuz igo egin direnez, erreaktiboak disolbatzea gehiago kostatzen da eta ondorioz, kasu batzuetan ultra-soinu bainua erabili da eta disoluzioen tenperaturak igo egin dira 60 °C-tara. Kontzentratuetan egiten den bezala, sukziniko disoluzioa tantaka gehitu ondoren, ontzia 70 °C-tara eramaten da eta disolbatzailea lurruntzean grabitate bidez iragaz-paperarekin filtratzen da eta lehortzen uzten da hurrengo egunera arte.

Etekinak: **1-Eu_{Dy}** = %77,85 ; **2-Gd_{Dy}** = %82,96 ; **3-Ho_{Dy}** = %84,32 ; **4-Tm_{Dy}** = %82,06 ; **5-Y_{Dy}** = %79,17

3 EMAITZAK ETA EZTABAIDA

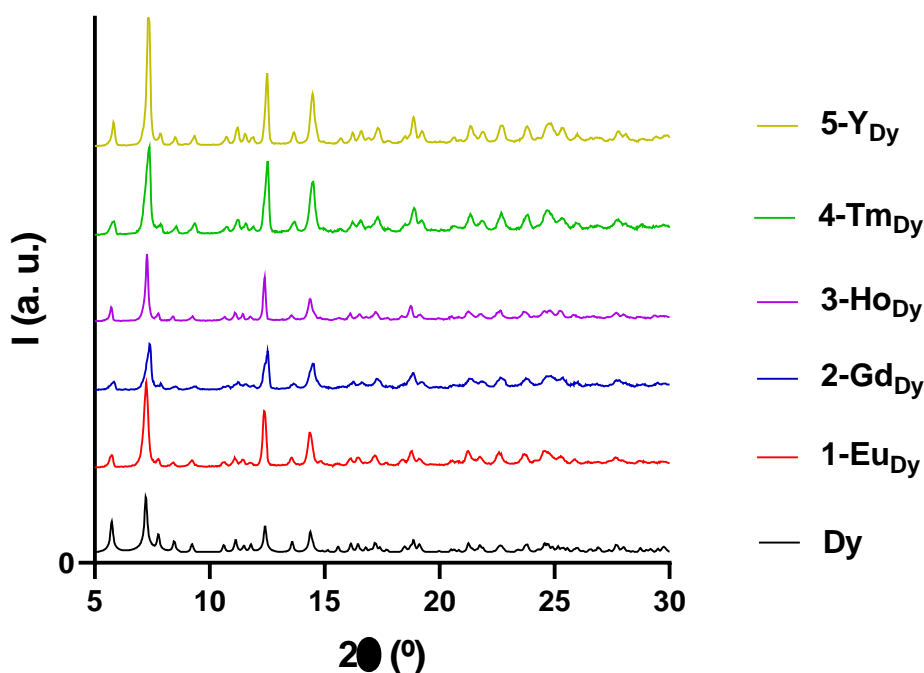
3.1 Lagin polikristalinoen karakterizazio neurketak

X-izpien bidezko difrakzioa, materialen karakterizaziorako (bereziki lagin polikristalinoentzat) erabiltzen den teknika bat da. Honen bidez, material baten egitura kristalinoaren informazio zehatza jaso daiteke. Lehenik eta behin, 2. sintesi kasuan lortutako **1-Eu**, **2-Gd**, **3-Ho** eta **4-Tm** konposatuei aplikatu zaie, **Dy**-rekiko isoestrukturalak direla egiaztatzeko (1. grafikoa). Ondoren, gauza berdina aplikatu da matrizeetan diluitutako laginentzat eta berriro ere **Dy** konposatua erabili da erreferentziatzeko sistema bezala.



1. grafikoa: PXRD analisia **1-Eu**, **2-Gd**, **3-Ho** eta **4-Tm** konposatuentzat.

Erreferentziatzat **Dy** difrakzio patroia teorikoa erabili da.



2. grafikoa: PXRD analisia **1-Eu_{Dy}**, **2-Gd_{Dy}**, **3-Ho_{Dy}**, **4-Tm_{Dy}** eta **5-Y_{Dy}** lagin dopatuentzat. Erreferentziatzat **Dy** difrakzio patroia teorikoa erabili da.

X-izpi sorta bat lagin polikristalinoei aplikatzean, izpiak sakabanatu egiten dira eta interferentziak sortzen dira materialaren atomoen elkarreraginaren ondorioz. Interferentzia horiek difrakzio-patroi bereizgarri bat sortzen dute, X-izpien difrakzio-patroi deritzona. 1. eta 2. grafikoean ikus daitezke, esperimentalki neurtutako difrakzio-patroi guztiek bat egiten dutela **Dy** konposatuarentzat simulatutako difrakzio-patroi teorikoarekin. Metodo honen bidez, gure konposatuak, **Dy**-rekiko isoestrukturalak direla konprobatu da. Ondorioz, metal hauek **Dy** diluitzeko matrize egokiak sortzen dituztela egiaztatu da.

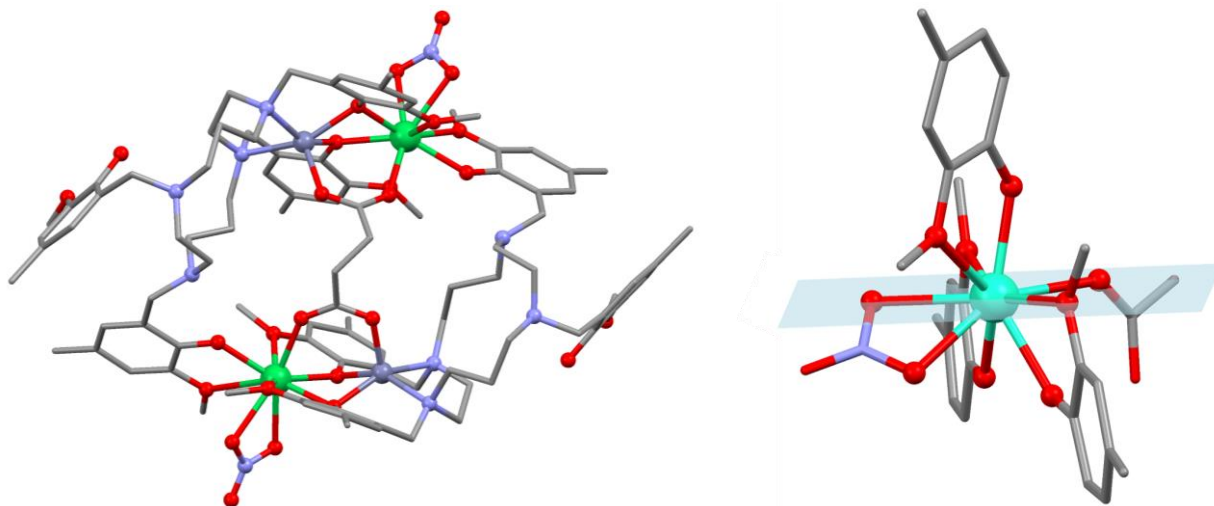
3.2 Monokristal-egituraren deskribapena

1-Eu, **2-Gd**, **3-Ho**, **4-Tm** eta **Dy** konposatuak isoestrukturalak dira eta ortorrombikoa den *Pba*2 talde espazialean kristalitzen dira (A1.1 taula). Isoestrukturalak direnez, soilik **4-Tm** konposatua deskribatuko da. Aipatu beharra dago aztertutako Ln³⁺ guztien kristalak lortu eta neurtu direla, baina oraingoz soilik **4-Tm** konposatuarena ebatzi da. Konposatu honek [Zn₂(μ-H₂L)₂(μ-sukzinato)Tm₂(NO₃)₂]²⁺ katioiak ditu eta karga positiboa, NO₃⁻ anioiekin berdintzen da (8. irudia). H₄L ligando bakoitzak bi poltsiko bikoitz ditu (7. irudia) eta soilik horietako batean sartzen dira Zn²⁺ eta Tm³⁺ ioiak. Beste poltsikoan, berriz, soilik eraztun aromatiko bat

koordinatzen da Tm^{3+} ioira. Beste eraztun aromatikoa berdin mantentzen da eta fenol taldeak protonatuta jarraitzen du. Hortaz, lau fenol taldeetatik hiru daude desprotonatuta, non hauetako bik zubi lana egiten duten Zn^{2+} eta Tm^{3+} ioien artean eta besteak fenoxido monokoordinatu portaera du.

Fenoxido monokoordinatuaren protoiak migratu egiten du gertueneko amina taldera, ligando bakoitzean zentro asimetriko bat sortuz. Gainera, egonkortuta dago oxigeno-nitrogeno bitarteko hidrogeno loturaren bitartez. Zentro kuarternario hauen estereokimika bideratzen duen ezer ez dagoenez, bi enantiomeroak sortzen dira aldi berean, hau da, nahaste errazemiko bat sortzen da (A1.2 irudia).

Sukzinikoak, alde batetik, zubi lana egiten du poltsiko bereko Zn^{2+} eta Tm^{3+} ioien artean eta bestalde, lotura egiten du ligandoaren poltsiko bakoitzean dauden bi zentro metalikoen artean. Zn^{2+} ioiek ZnN_2O_3 koordinazio ingurunea dute eta oinarri karratuko piramide egitura erakusten dute SHAPE balioen arabera (A1.3 taula). Zn-O loturak 1,967 Å eta 2,091 Å-eko distantzia tartean agertzen dira eta Zn-N lotura, berriz, 2,100 Å eta 2,230 Å bitartean. Tm^{3+} ioiak bestalde, TmO_9 koordinazio ingurunea du eta $Tm-O_{fenoxido}/Tm-O_{sukziniko}$ lotura distantziak dira laburrenak (2,267-2,299 Å tartean), $Tm-O_{nitrate}$ lotura distantziak pixka bat luzeagoak dira (2,400-2,466 Å) eta azkenik, karga gabeko metoxi taldearen $Tm-O_{metoxido}$ lotura distantziak dira luzeenak (2,523-2,731 Å tartean). Aipatzekoa da koordinazio ingurune honek sandwich modukoa sortzen duela, hau da, atomo karga emaileenak ioiaren gainaldean (bat) eta azpialdean (bi) daude 8. irudian eskuinean ikus daitekeen bezala. Honek ongi azaltzen du zergatik egonkortzen den oblatu egoera elektronikoa. Amaitzeko, koordinazio-esfera, muffin poliedrora doitzen da egokien (A1.4 taula).



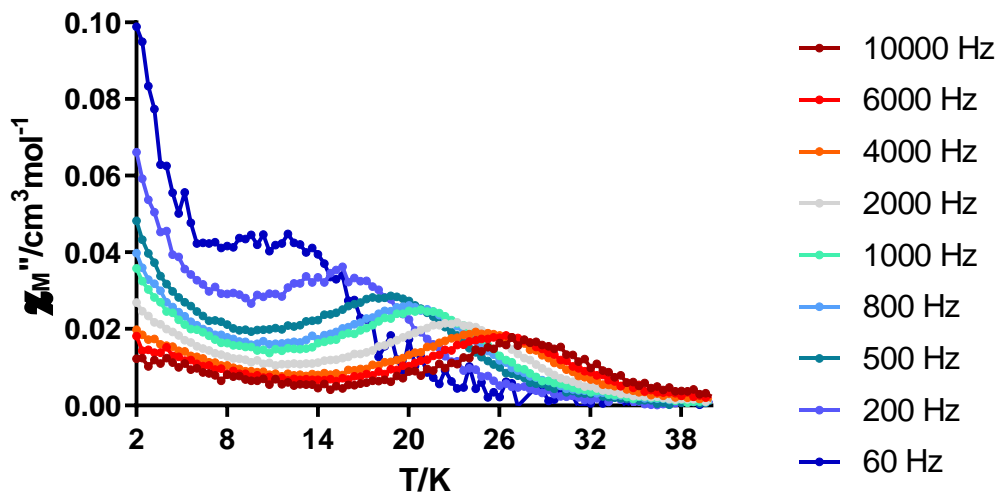
8. irudia: 4-Tm konposatuaren egitura (ezkerrean) eta Tm³⁺ ioiaren koordinazio-ingurunea handituta (eskuinean). Tulio, zink, oxigeno eta nitrogeno atomoak, kolore berdez, urdin ilunez, gorritz eta urdin argiz margotuak daude, zehaztutako ordenean. Hidrogeno atomoak, disolbatzaile molekula eta kontraioiak ezabatu dira konposatua argiago ikusteko.

3.3 Neurketa magnetiko dinamikoa

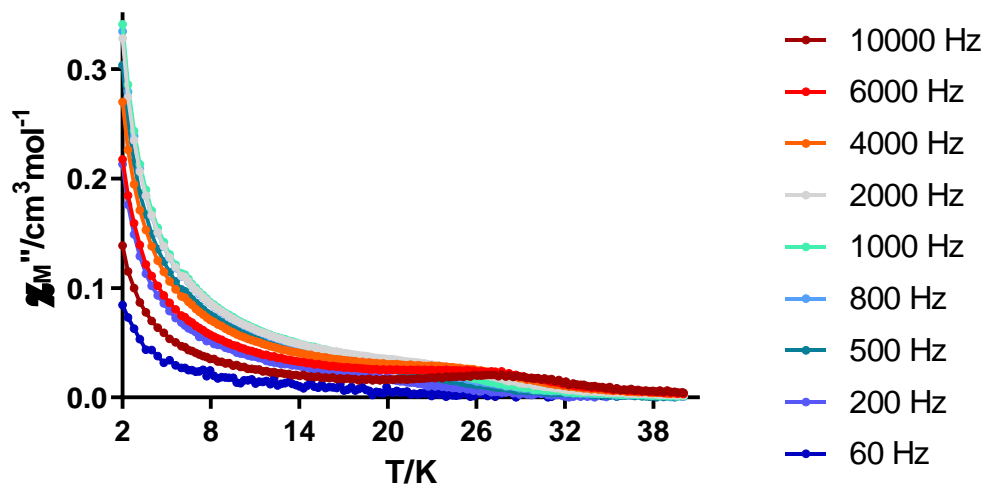
Iman molekularren propietate magnetikoak aztertzeko oso erabilgarria den neurketa magnetiko bat korrante alternoko (ac) neurketa da. Neurri hauen erregistrarako, eremu magnetiko estatiko (dc) bat ere aplikatu daiteke tunel kuantiko bidezko erlaxazioa saihesteko. Eremu magnetiko oszilatzaile bat aplikatzean, tenperatura konkretu batetik behera koordinazio-konposatuaren momentu magnetikoaren noranzkoak (z ardatzean) ezin ditu eremu magnetikoak eragindako noranzko aldaketak jarraitu. Hau nabarmenagoa da eremu magnetikoaren oszilazio-maiztasuna edo frekuentzia handia denean. Lagina ez bada gai bere momentu magnetikoa erlaxatzeko aplikatutako eremu alernoarekin, energiaren zati bat molekula xurgatuko du, eta suszeptibilitate magnetikoa erakutsiko du.²⁵

Dy konplexuak matrize desberdinetan duen iman molekular portaera aztertzeko, erlaxazio-denborak eta barrera energetikoen balioak kalkulatzeko helburu izanik, fasez kanpoko suszeptibilitate molar magnetikoa (χ_M'') neurtu da tenperatura eta frekuentziaren menpe, korrante alternoko (3,5 Oe) eremu batean, kanpo eremurik aplikatu gabe. Izan ere, azertu diren material guztiek erakusten dute fasez kanpoko seinalea baldintza hauetan. 3-6. grafikoetan ikus daitezkeen bezala, grafiko guztiek frekuentziaren menpeko maximo bat (10000 Hz-tan 28 K inguruan agertzen dena) erakusten dute. Horretaz gain, tenperatura baxuetan infiniturantz

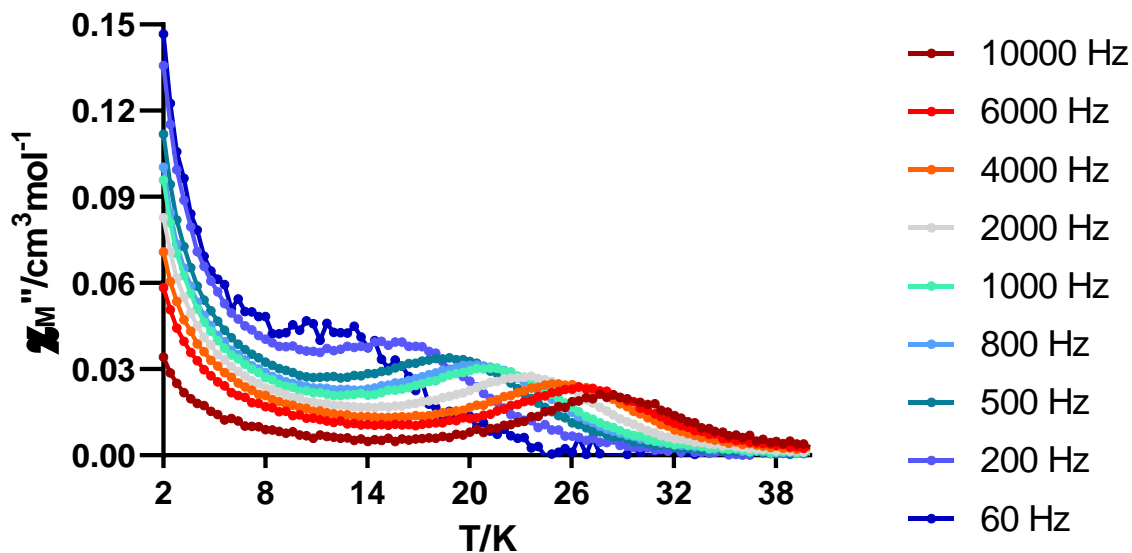
doazen “isats” moduko seinaleak agertzen dira, QTM erlaxazio-prozesuaren bereizgarri direnak.



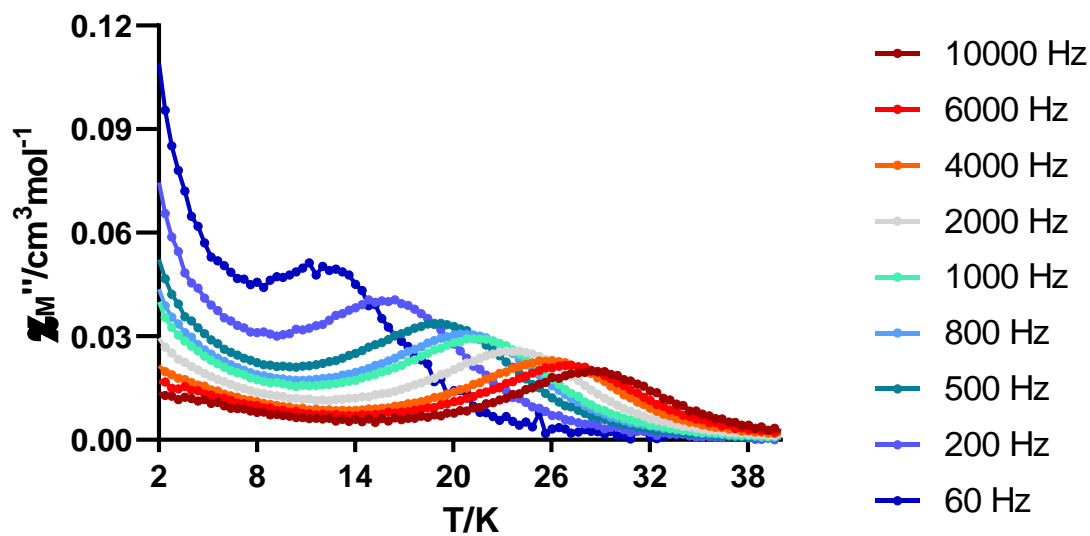
3. grafikoa: Fasez kanpoko suszeptibilitate magnetikoaren (χ''_M) menpekotasuna temperaturarekiko **1-Eu_{Dy}** konposatuarentzat.



4. grafikoa: Fasez kanpoko suszeptibilitate magnetikoaren (χ''_M) menpekotasuna temperaturarekiko **2-Gd_{Dy}** konposatuarentzat.



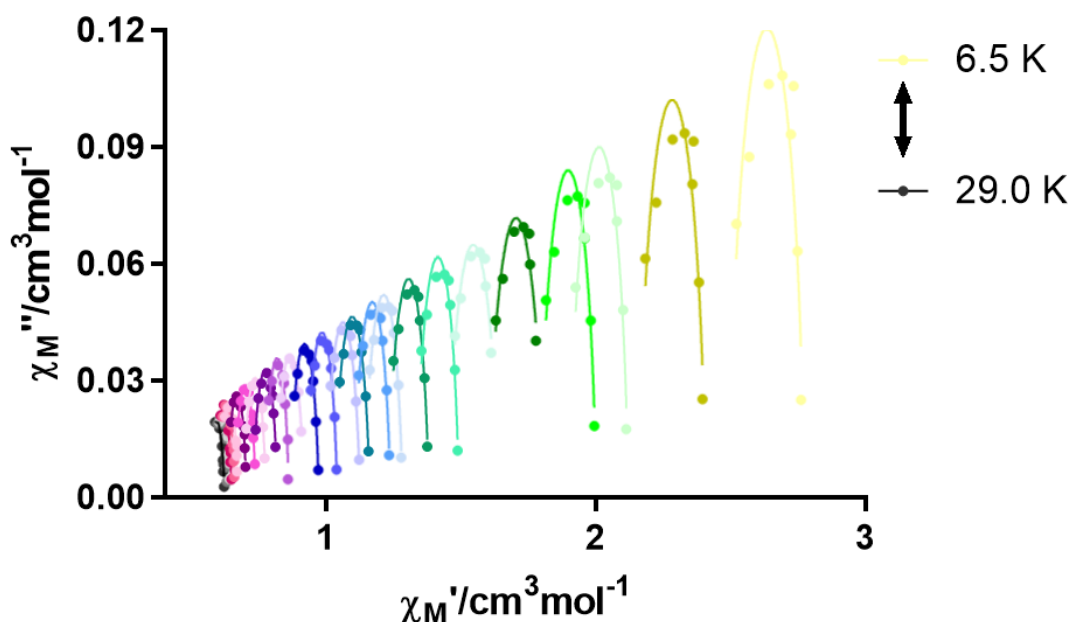
5. grafikoa: Fasez kanpoko suszeptibilitate magnetikoaren (χ_M'') menpekotasuna temperaturarekiko **4-Tm_{Dy}** konposatuarentzat.



6. grafikoa: Fasez kanpoko suszeptibilitate magnetikoaren (χ_M'') menpekotasuna temperaturarekiko **5-Y_{Dy}** konposatuarentzat.

Alde batetik, 12 K (60 Hz) eta 28 K (10000 Hz) arteko maximoak, erlaxazio mantsoko prozesu batekin lotuta daude (Orbach eta Raman) eta bestalde, temperatura baxuenetan agertzen diren isatsak, erlaxazio azkarreko prozesu batekin (tunel kuantikoa). Temperatura baxuetako X_M '-ren isatsak dira azken horren adierazle. Oro har, **Dy** konposatuak emandako emaitza hartzen badugu erreferentziatzat (A2.1 grafikoa), ikus daiteke **2-Gd_{Dy}**-ren isatsak X_M ' ardatzean erakusten duen igoera beste konposatuena baino askoz handiagoa dela (4. grafikoa). Hala nola, temperatura altuko maximoek isatsekiko erakusten duten intentsitate erlatiboa ere askoz txikiagoa da. **2-Gd** momentu magnetiko handiko konposatua denez, $Dy \cdots Gd$ interakzio dipolar sendoak ematen dira eta, ondorioz, **2-Gd_{Dy}** konposatuan tunel bidezko erlaxazio-prozesua nabarmena da. **1-Eu_{Dy}** eta **5-Y_{Dy}**-ren kasuan, ikus daiteke (3. grafikoa eta 6. grafikoa) isatsen eta maximoen arteko intentsitate erlatiboa handiagoa dela **Dy** konposatuan baino. Hori QTM bidezko erlaxazio-prozesuaren txikiagotzearen ondorioa da. Hain zuzen ere, Dy^{3+} ioiek inguruan zenbat eta eremu magnetiko txikiagoa sortzen duten ioiak izan (Eu^{3+} eta Y^{3+} kasu), QTM gutxiago jasango du. **4-Tm_{Dy}**-ren kasuan berriz, zaila da kualitatiboki ezer esatea. Grafiko honetatik (5. grafikoa) ezin da informazio oso esanguratsurik atera eta hurrengo neurketetan aztertuko da gehiago. Azkenik, **3-Ho_{Dy}** konposatuaren neurketa magnetiko dinamikoak etorkizun batean neurtuko dira.

Egindako neurketen tratamendua nola egin den ikusteko, **2-Gd_{Dy}** konposatua erabili da adibide gisa. **1-Eu_{Dy}**, **4-Tm_{Dy}** eta **5-Y_{Dy}**-ren neurketak apendizean aurki daitezke (A2.3-16 grafikoa). Barreraren kalkulurako beharrezko parametroen balioak aipaturiko tenperaturetan lortzeko, lehenik fasez kanpoko suszeptibilitatea irudikatu da fasezko suszeptibilitatearekiko (7. grafikoa). Grafiko hauei, Cole-Cole grafikoa deitzen zaie. Grafiko honetako kurbak Debye-ren ohiko modelora doitzuz,²⁶ R, Q eta α balioak lortzen dira aztertutako temperatura bakoitzerako (1. taula). Lehenengo biek X ardatza (X_M) zein puntutan mozten den adierazten dute eta erlaxazio-denborak kalkulatzeko beharrezkoak diren parametroak dira. α parametroak, berriz, 0 eta 1 arteko balioak hartzen ditu eta aldi berean gertatzen diren erlaxazio-prozesuei buruzko informazioa ematen du. α balioa geroz eta handiagoa izan, tenperatura horretan gertatzen diren prozesu kopurua handiagoa izango da. Bestalde, $\alpha = 0$ balio teoriko batek erlaxazio-prozesu bakarra gertatzen dela adieraziko luke.



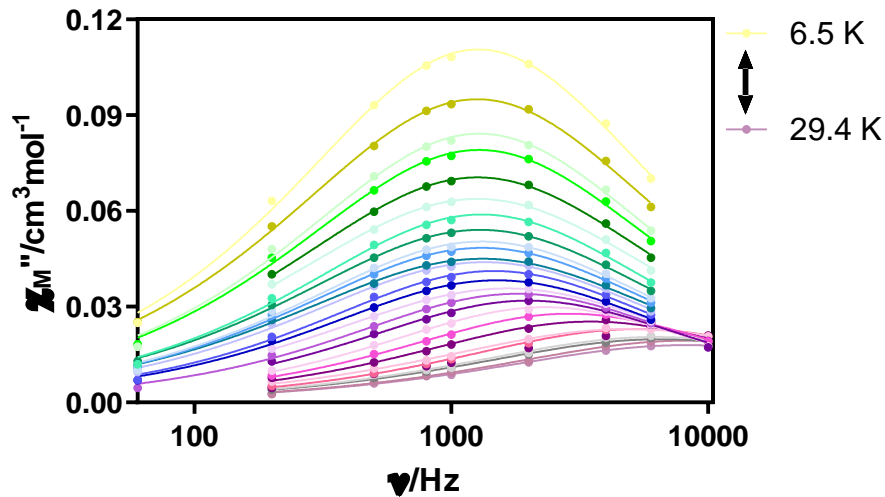
7. grafikoa: Cole-Cole doikuntza **2-GdDy** konposatuarentzat. Puntuak datu esperimentalak dira eta lerro jarraiek lortutako doikuntza onenak adierazten dituzte.

Aztertutako konposatuen temperatura bakoitzeko α balioak handiak dira (1. taula), baina orokorrean joera bera jarraitzen dute. Temperatura baxuenetako (2-11 K) alfa balioak altuak direla ikus daiteke. Igoera hau, temperatura hauetan QTM prozesua sartzen delako gertatzen da, Orbach eta Raman prozesuekin batera. Bitarteko tenperaturetan (11-22 K), α balioak txikituz doaz QTM-ren eragina txikitzen doalako eta, azkenik, temperatura altuenetan (22-29,4 K) α balioak txikitu egiten dira, magnetizazioaren erlaxazioa Orbach prozesu puruago baten bidez ematen delako.

1. taula: **2-GdDy** konposatuaren temperatura bakoitzeko α balioak.

Temperatura (K)	α balioak
2,0	0,3176
5,1	0,3094
11,0	0,2462
16,0	0,2201
22,0	0,2093
25,6	0,1717
27,2	0,1367

Hiru parametro hauek kalkulatu ondoren, fasez kanpoko suszeptibilitatea frekuentziaren aurrean irudikatzen da (8. grafikoa).



8. grafikoa: Fasez kanpoko suszeptibilitate magnetikoaren (χ''_M) menpekotasuna frekuentziarekiko temperatura desberdinetan **2-GdDy** konposatuarentzat. Puntuak datu esperimentalak dira eta lerro jarraiek lortutako doikuntza onenak adierazten dituzte.

8. grafikoa ikus daiteke, temperatura altuetako maximoen posizioak desplazatu egiten direla pixka bat temperatura aldatzen denean, hau da, temperatura hauekiko maximoak frekuentzia puntu desberdinetan agertzen dira. Temperatura baxuetan berriz, maximoen posizioak frekuentzia puntu berdinetan mantentzen dira. Azken hori QTM-ren eraginaren ondorioz gertatzen da. Temperatura batetatik behera, QTM-ren eragina oso handia denez, temperaturarekiko independentea den prozesu honen bitartez erlaxatzen da konposatua eta ondorioz, maximoa posizio berdinean agertzen da.

Cole-Cole grafikoetatik lortutako R eta Q parametroekin berriz ere Debye-ren erregresioa eginez, konposatu bakoitzak temperatura desberdinetan izango dituen erlaxazio-denborak lortu ditugu, zeinak ondoren Arrhenius-en ekuaziora doitzen diren (4. ekuazioa).

Aipatu beharra dago soilik **2-GdDy** laginarekin kalkulatu daitezkeela tunel kuantiko prozesua ematen deneko erlaxazio-denborak, izan ere, temperatura baxuetan soilik material honek erakusten ditu maximoak 60-10000 Hz frekuentzia tartean. Beste kasu guztietan maximoak

aparatuaren frekuentzia-mugatik behera egongo lirateke eta, ondorioz, ezin dira datuak modelora doitu erlaxazio-denborak lortzeko (A2.5, A2.9 eta A2.13 grafikoak).

Beste konposatuekin (**1-Eu_{Dy}**, **4-Tm_{Dy}** eta **5-Y_{Dy}**) ezin izan da tenperatura baxuetako QTM portaera aztertu eta ondorioz, 3. ekuazioa erabili da erlaxazio denborak Raman eta Orbach prozesuetara doitzeko.

Behin tenperatura bakoitzeko erlaxazio-denborak zeintzuk diren ezagututa, hauek 4. ekuaziora doitu dira eta 2. taulan agertzen diren parametroak lortu dira. Kasu bakoitzean lortutako doikuntzak A2.6, A2.10, A2.14 eta A2.16 grafikoetan agertzen dira. Esan bezala, soilik **2-Gd_{Dy}** konposatuan lortu dira hiru erlaxazio-prozesuentzako (Orbach, Raman eta QTM) parametroak. **1-Eu_{Dy}** eta **4-Tm_{Dy}** konposatuentzat Orbach eta Raman prozesuen kontribuzioa aztertu da eta, **Dy** eta **5-Y_{Dy}** konposatuentzat, ordea, Orbach prozesuarena soilik (Raman erlaxazio-mekanismoa sartuta doikuntzak ez ditu zentzuzko balioak ematen).

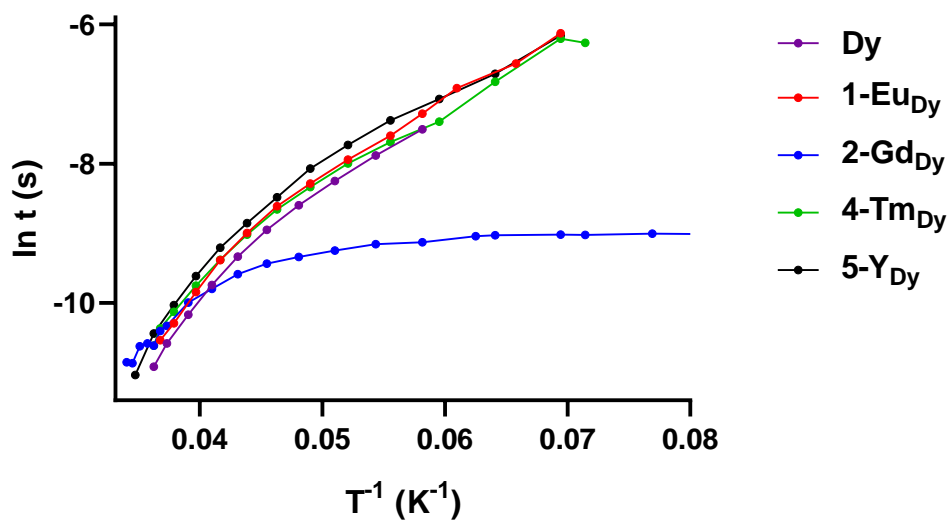
2. taula:, Orbach, Raman eta QTM erlaxazio-prozesuentzat lortutako parametroak.

Konp.	Orbach		Raman		QTM
	U_{eff} (K)	τ_0 (s)	C (s ⁻¹ K ⁻ⁿ)	n	τ_{QTM} (s)
Dy	260,93	$2.10 \cdot 10^{-9}$			
1-Eu_{Dy}	305,9	$4,89 \cdot 10^{-10}$	$4,01 \cdot 10^{-3}$	4,5	
2-Gd_{Dy}	220,0	$1,28 \cdot 10^{-8}$	39,74	1,2	$1,33 \cdot 10^{-4}$
4-Tm_{Dy}	340,0	$1,76 \cdot 10^{-10}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	4,2	
5-Y_{Dy}	316,83	$2,81 \cdot 10^{-10}$			

Barrera energetikoen balioei erreparatuz, ikus daiteke **1-Eu_{Dy}**, **4-Tm_{Dy}** eta **5-Y_{Dy}** konposatuek antzeko balioak dituztela eta **Dy** konposatuarenak baino handiagoak direla. **Dy**-ren kasuan, erlaxazio-prozesua lehen bi azpiegoera kitzikatuen arteko konbinaketa batetik gertatzen da (aurretik konposatu honentzat lortutako kalkulu teorikoetan oinarritutako eztabaida da hau). **1-Eu_{Dy}**, **4-Tm_{Dy}** eta **5-Y_{Dy}** konposatuek, berriz, barrera energetiko balio handiagoak dituztenez, badirudi magnetizazioaren erlaxazio-prozesua gehiago ematen dela aipaturiko energia altuagoa duen azpiegoera kitzikatutik, energia gutxiagoko azpiegoera kitzikatutik baino. **2-Gd_{Dy}**-ren

kasuan berriz, QTM-ren eragina nabarmena denez, kontrako joera izango du eta energia gutxieneko azpiegoera kitzikatuak erlaxazio-prozesuan kontribuzio handiagoa izango duela ondorioztatu daiteke.

Propietate magnetiko dinamikoekin amaitzeko, Arrheniusen grafikoa ($\ln t$ vs T^{-1}) irudikatu da lagin dopatu guztiak grafiko berdinean sartuz eta hauen emaitza kualitatiboa eztabaidatu da (9. grafikoa). Konposatuek hainbat erlaxazio-bide erabiltzen dituzte eta horrek eragina du erlaxazio denboretako Arrhenius-en doikuntza linealean, linealtasun hau galduz.²⁷



9. grafikoa: Erlaxazio-denboren temperatura bakoitzerako Arrhenius irudikapena **Dy**, **1-Eu_{Dy}**, **2-Gd_{Dy}**, **4-Tm_{Dy}** eta **5-Y_{Dy}** konposatuentzat.

2-Gd konposatuak momentu magnetiko total handia duenez, espero genuen bezala ez da **Dy** imanarentzat matrize egokia eta horren ondorioa da 9. grafikoko **2-Gd_{Dy}** konposatuaren temperatura bakoitzeko erlaxazio-denboretan ikusten dena. Temperaturaren alderantzizkoa 0,04 K^{-1} (25 K) baino handiagoa denean, beste konposatuek mantentzen duten nolabaiteko linealtasuna galdu eta erlaxazio-denbora laburragoak lortzen direla ikus daiteke. Beste era batera esanda, erlaxazio-denborak temperaturarekiko independenteak bilakatzen dira QTM prozesuaren ondorioz. Balio hauek, proiektu honen hasieran teorikoki **2-Gd_{Dy}** konposatuari buruzko pentsatutako portaerarekin bat egiten dute.

Beste konposatuen balioak aztertzean, frogatu da **1-Eu_{Dy}**, **4-Tm_{Dy}** eta **5-Y_{Dy}** konposatuek, **Dy**-k baino erlaxazio-denbora luzeagoak dituztela temperatura guztietan, hau da, matrize bezala erabili daitezke konposatuaren iman molekular portaera hobetzen dutelako. Honekin batera,

ikusi daiteke matrize hauek erabiltzeak tenperatura baxuenetan duela eragina, bertan baitaude erlaxazio-denboraren hobekuntzan erlaxazio-denbora desberdinen balio esanguratsuenak. Hala ere, **Dy** konposatuaren tenperatura baxuenetako informazioa ezin izan denez lortu, ezin da jakin zein puntutaraino eman den hobekuntza.

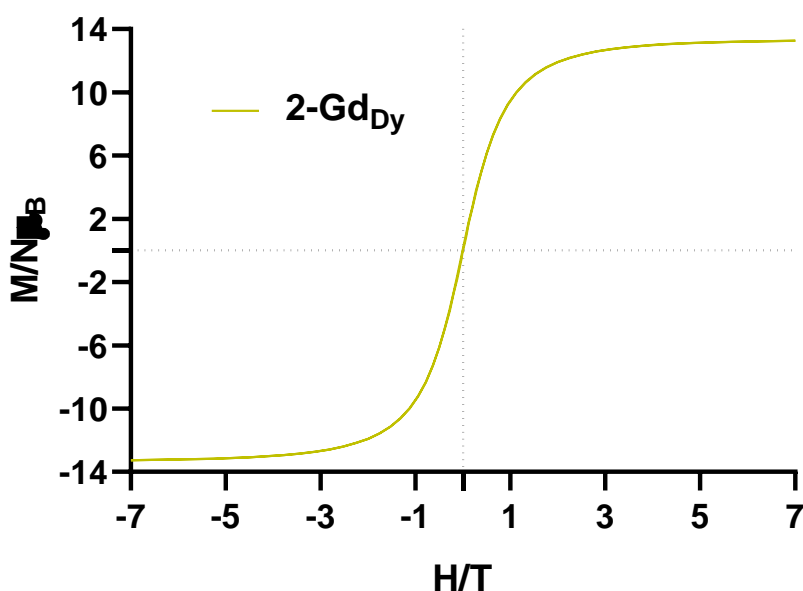
1-Eu_{Dy} eta **4-Tm_{Dy}** konposatuak, **Dy** konposatuarekiko aztertzean, joera antzekoa gertatzen da. Nahiz eta aipatutako hobekuntza global bat egon, denbora guztian hobekuntza tartea berdina izan da. Aipaturiko bi konposatu hauek **5-Y_{Dy}**-rekiko konparatzean, berriz, emaitzak pixka bat kaskartzen dira, izan ere, erlaxazio-denbora laburragoak dituzte. Hala ere, aipatu beharra dago **1-Eu_{Dy}** eta **4-Tm_{Dy}**-ren tenperatura baxuenetako erlaxazio-denborak **5-Y_{Dy}** konposatuaren zuzenarekin elkartzen direla, erlaxazio-denbora oso antzekoak lortuz. Emaitzak ikusita, badirudi arrazionalki hautatutako Eu³⁺ eta Tm³⁺ matrizeek lanaren hasierako hipotesian proposatutako emaitza ematen dutela, hau da, erlaxazio-denbora luzeagoak ematen dituztela. Are gehiago, badirudi lortutako emaitzak **Dy** lagin puru eta **5-Y_{Dy}**-ren artean kokatzen direla, hau da, aukeratutako bi matrizeek nolabaiteko diamagnetismoa eragin dutela Dy³⁺ ioiaren inguruan. Edonola ere, desberdintasunak hain txikiak izanik, emaitza gehiago lortu beharko dira etorkizunean ondorio zuzenak ateratzeko.

3.4 Histeresi neurketak

Sistema batek iman molekular gisa jokatzeko duen ala ez zehazteko bigarren teknika, histeresi neurketak dira. Grafiko mota hauetan materialaren magnetizazioa (M) irudikatzen da aplikatutako eremu magnetikoarekiko (H). Konplexu baten magnetizazioa eremu baten bitartez asetzen da, magnetizazio balioa konstante izan arte. Ondoren, pixkanaka gutxitzen da eremu magnetikoa, guztiz kendu arte. Materiala iman molekularra baldin bada, eremu magnetikoa aplikatzean eta kentzean erakutsiko dituen magnetizazio balioak desberdinak izango dira, hau da, histeresi irekiera bat sortuko da. Izan ere, neurketa T_b azpitik egiten denean, kanpoko eremu magnetikoa balio maximotik zerora doan heinean, materialak energia-barrera dela eta magnetizazioari eusteko joera izango du eta, ondorioz, histeresi kurban irekiera bat ikusi ahal izango da. Gauza berdina egiten da kontrako noranzkoa duen eremu magnetikoa aplikatuz, eta horrela, histeresi-zikloak sortzen dira. Ziklo irekiera geroz eta handiagoa izan, konposatuaren

magnetizazio-mantentze ahalmena handiagoa izango da eta ondorioz, iman molekular portaera hobe izango du.

Lagin dopatuen histeresi-zikloaren aldaketak nolakoak diren jakiteko, 2 K-etan egin dira neurketa guztiak. Tenperatura horretatik gora zikloa itxi egiten da. Kasu hauetan, ikusi da **1-Eu_{Dy}** konposatuak hobekuntza bat duela (A3.2 grafikoa), histeresi zikloa zabalagoa delako **Dy** puruarekin alderatzen badugu. Aldiz, beste konposatuen (**2-Gd_{Dy}**, **3-Ho_{Dy}** eta **4-Tm_{Dy}**) histeresia ez da ondo antzematen (10, A3.3 eta A3.5 grafikoa). Honen arrazoia izan daiteke **2-Gd_{Dy}**, **3-Ho_{Dy}** eta **4-Tm_{Dy}** konposatuetan oso Dy^{3+} gutxi dagoela beste lantanidoekin konparatuz (**1-Eu**-ren kasua berdina da, baina honen magnetizazioa oso ahula da) eta, hori dela eta, histeresi kurbetan ikusten den Dy^{3+} ioiaren kontribuzioa arbuigarria bilakatzen da. Ondorioz, interesatzen ez zaigun metalaren ($Ln^{3+} = Gd, Ho$ edo Tm) kontribuzio paramagnetikoa kentzea erabaki da.



10. grafikoa: **2-Gd_{Dy}** konposatuaren histeresi kurba Gd^{3+} -ren kontribuzioarekin.

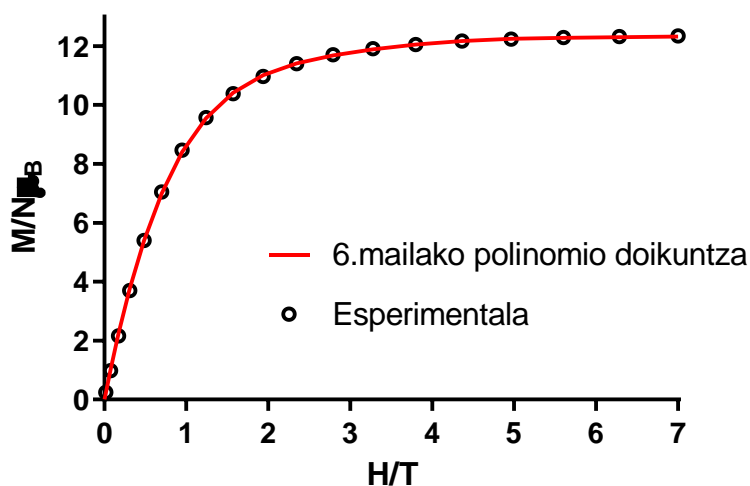
Horretarako, oinarri bezala 2 K-etan **2-Gd**, **3-Ho** eta **4-Tm** konposatu puruentzat neurtutako magnetizazio kurbak (M) aztertu dira. Egin diren kalkuluen eredu bezala, **2-Gd_{Dy}** konposatuaren tratamendua erakutsiko da jarraian.

10. grafikoa ikusten den bezala, **2-GdDy** materialari 7 T-ko eremu magnetiko bat aplikatzean, 13,26 μ_B-ko balioa lortzen da. **Dy** konposatu puruak, berriz, 7 T-ko eremupean 10,15 μ_B-tan asetzen da (A3.1 grafikoa). **2-GdDy** konposatuaren disprosio proportzioa (sintesian aplikatutako estekiometriaren arabera) %9,09 denez, H = 7 T-ko eremu bat aplikatzean 0,92 μ_B-ko balioa izango du metal honen kontribuzioak:

$$2 - Gd_{Dy}: \mu_{B,Dy} = \frac{\%9,09 \cdot 10,15 \mu_B}{\%100}$$

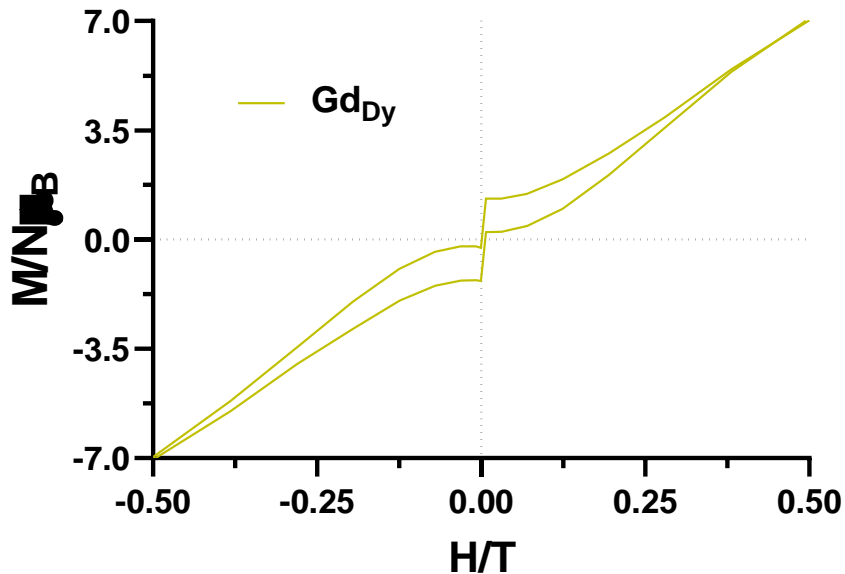
Horren ondorioz, **2-GdDy** konposatuari aipaturiko balioa kenduz, Gd³⁺ konposatuaren kontribuzioa kalkula daiteke: 13,26 - 0,92 = 12,34 μ_B, eta hau izango da H = 7 T-ko eremuan metalak duen asetze balioa.

Behin asetze balioa zein den jakinda, **2-GdDy** konposatuari Gd³⁺ ioiaren kontribuzioa kendu ahal izateko **2-Gd** material puruaren magnetizazio kurba moldatu da 12,34 μ_B-tan asetzeko. Lortutako kurba ahal bezain modu zehatzenean simulatu ahal izateko 6. mailako polinomio batetara doitu da (11. grafikoa). Horrela, doiketa honen bidez, balio positibo nahiz negatiboko balioak kalkulatu dira teorikoki.



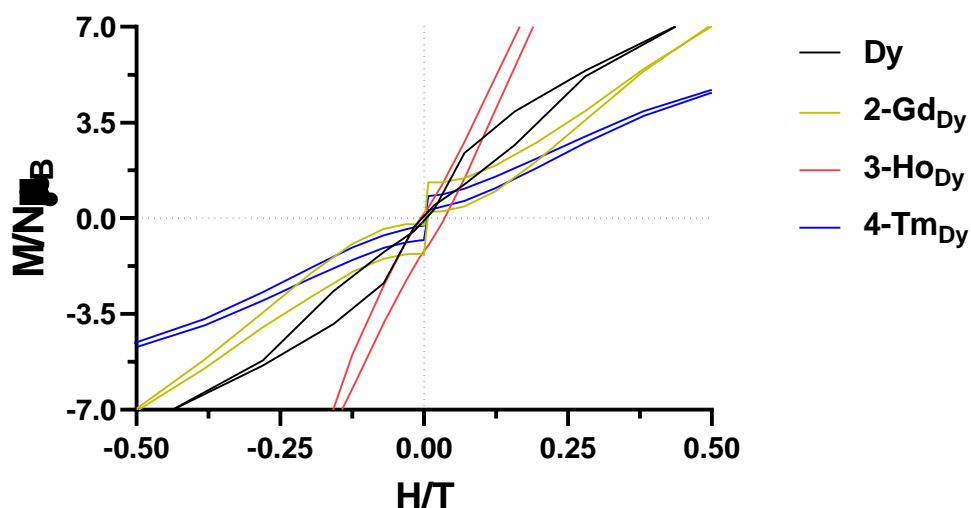
11.grafikoa: **2-Gd** konposatuaren magnetizazio kurba. Puntuak datu esperimentalak dira eta lerroak lortutako doikuntza onena adierazten du.

Azkenik, **2-Gd_{Dy}** konposatuarekin lortutako balioei, **2-Gd** konplexuaren balio simulatuak kendu zaizkio Dy³⁺-ak ematen duen seinalea zein den jakiteko (12. grafikoa).



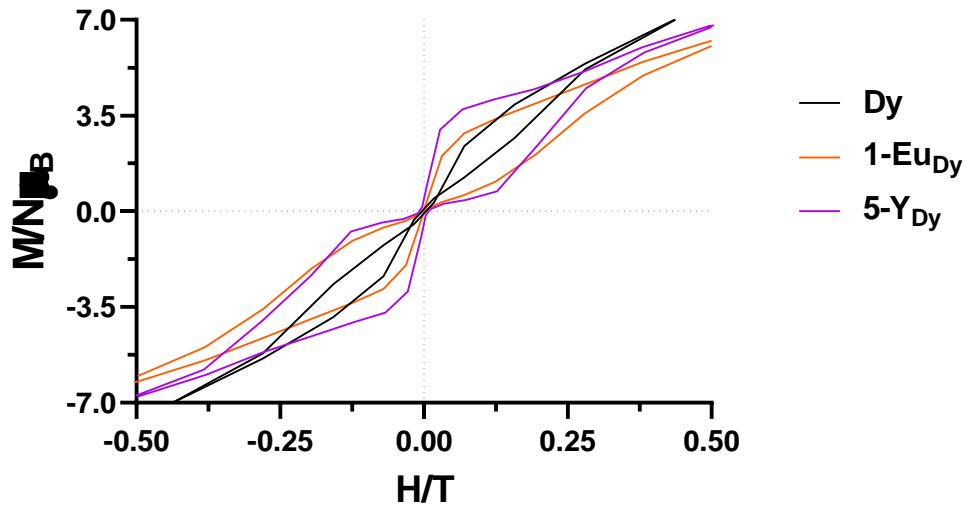
12.grafikoa: **2-Gd_{Dy}** konposatuaren histeresi kurba behin **2-Gd**-ren balioak kendu ondoren.

Metodologia hau aplikatu ondoren, Dy³⁺-ren seinale erreala ikus daiteke. Kasu honetan, lehen aipatutako histeresi irekiera ikusten da eta bat dator **2-Gd_{Dy}** konposatuak duen iman molekular portaerarekin. Azkenik, lagin dopatu guztiekin kalkulu berdinak egin ondoren, alde batetik **2-Gd_{Dy}**, **3-Ho_{Dy}**, **4-Tm_{Dy}** konposatuak irudikatu dira **Dy** (erreferentzia sistema) konposatuarekin batera (13. grafikoa) eta bestalde, **1-Eu_{Dy}**, **5-Y_{Dy}** eta **Dy** konposatuen beste grafiko (14. grafikoa) bat ere eratu da hauen iman molekular portaera aztertzeko.



13. grafikoa: 2-Gd_{Dy}, 3-Ho_{Dy}, 4-Tm_{Dy} eta Dy konposatuen histeresi kurbak.

13. grafikan aztertutako konposatu guztiek aurkezten dute histeresi irekiera bat. Gainera, **3-Ho_{Dy}** kasuan izan ezik, beste guztietan irekierak itxi egiten dira bi ardatzen 0 puntuan. Normalean aplikatutako eremu magnetikoa kentzean, konposatuek magnetizazio guztia galtzen dute eta ondorioz, itxi egiten da histeresi kurba. **3-Ho_{Dy}** konposatuak, berriz, ez du portaera berdina aurkezten eta histeresi kurba denbora guztian mantentzen da irekita. Joera hau, seinale oso ona da, izan ere, goi mailako iman molekularrek izaten duten portaera da eta ondorioz, etorkizunean egingo diren neurketa magnetiko dinamikoak aztertu beharko lirateke konposatu honen iman molekular portaera ondo aztertzeko. **2-Gd_{Dy}** konposatuaren kurbak, **Dy**-renak baino irekiera txikiagoa duela ikus daiteke. Esperotako balioen barruan sartzen da, hau da, isotropikoa den konposatuak iman molekular portaera okertuko du eta horren erreflexua da histeresi kurba. Azkenik, **4-Tm_{Dy}** konposatuaren neurketa magnetiko dinamikoetan tenperatura baxuetan ikusi den hobekuntza ez da ikusten konposatu honen histeresi-kurban, eta ez da konparagarria esperotako balioekin. Are gehiago, irekiera **Dy** konposatuarena baino txikiagoa denez, iman molekular portaera okerragoa duela ondorioztatu daiteke eta hasiera batean, **Dy** konposatuak baino irekiera zabalago bat espero zen, edo gutxienez **2-Gd_{Dy}** konposatuak duena baino nabarmenagoa. Hau guztia esanda, nahiz eta emaitzak ustezko zentzuarekin eztabaidatu diren, kontuan hartu beharra dago egindako tratamendua ez dela ohikoa eta zehaztasun faltak ere izan ditzakeela. Hori dela eta, etorkizunean jarraitasuna izango duen ikerketa lerroa da hau.



14. grafikoa: $1-Eu_{Dy}$, $5-Y_{Dy}$ eta Dy konposatuen histeresi kurbak.

Azkenik, $1-Eu_{Dy}$, $5-Y_{Dy}$ eta Dy konposatuen histeresi kurbak aztertu dira. Lehenengo begiradan, $1-Eu_{Dy}$ eta $5-Y_{Dy}$ konposatuek Dy -ren portaera magnetikoa hobetu dutela ikusi daiteke. Ikerlari askok erabili ohi duten Y^{3+} elementu diamagnetikoa erabiltzean, histeresi kurbak irekiera nabarmen bat duela ikusi daiteke. Irekiera hau, konposatuaren momentu magnetiko intrintsekoa nulua delako gertatzen da, hau da, konposatu hau diamagnetikoa denez, ez du Dy^{3+} -aren propietate magnetikoetan eragingo eta $Dy \cdots Dy$ interakzioak saihestuko dituenenez, iman molekular hobeago bat izango da. $1-Eu_{Dy}$ konposatuak ere irekiera bat duela ikusi daiteke. Kasu honetan, Eu^{3+} elementuak momentu magnetiko totala ia nulua delako gertatzen da. Konposatu honen momentu magnetiko intrintseko eta orbital balioak bata bestea deuseztatzen du eta ondorioz, portaera diamagnetiko batera hurbiltzen da konposatua. Horren ondorioz, lan honen lehen hipotesiarekin bat egiten dute histeresi neurketa hauek.

4 ONDORIOAK

1- Taldean sortutako **Dy** koordinazio konposatuaren **1-Eu**, **2-Gd**, **3-Ho** eta **4-Tm** analogo monokristalino eta polikristalino bimetalikoen sintesia eta karakterizazioa burutu da. Sintesarako, aurretik **Dy** konposatua sortzeko erabilitako sintesi prozedura berdina erabili da, konposatuak errendimendu altuan lortuz. Karakterizaziorako, X-izpien difrakzioa aplikatu zaie (PXRD/SCXRD) sortutako material berriei eta **Dy** konposatuarekiko isoestrukturalak direla konprobatu da.

2- **1-Eu_{Dy}**, **2-Gd_{Dy}**, **3-Ho_{Dy}**, **4-Tm_{Dy}** eta **5-Y_{Dy}** konposatu dopatuen sintesia eta karakterizazioa burutu da aurreko puntuan azaldutako prozedura berdina erabilia eta Ln:Dy proportzioa 10:1 izanik. Karakterizaziorako, X-izpien difrakzioa aplikatu zaie (PXRD) sortutako lagin dopatuei eta **Dy** konposatu tetranuklearrarekiko isoestrukturalak direla konprobatu da. Horren ondorioz, Eu³⁺, Gd³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺ eta Y³⁺ ioiek **Dy** konposatuarentzako matrize egokiak sortzen dituztela egiaztatu da.

3- **4-Tm** konposatuaren egitura deskribatu da. Deskribapenaren bitartez, **4-Tm** konposatuak eta honen egitura berdina duten lagin monokristalinoek ortorrombikoa den *Pba2* talde espazialean kristalizatzen dutela ikusi da. Gainera, metalen eta ligandoaren arteko koordinazio ingurunea nolakoa den aztertu da eta guztietan Ln³⁺ ioiaren inguruko koordinazio-esfera oblatu egoera elektronikoak egonkortzeko aproposa dela ondorioztatu da.

4- **1-Eu_{Dy}**, **2-Gd_{Dy}**, **4-Tm_{Dy}** eta **5-Y_{Dy}** lagin dopatuen neurketa magnetiko dinamikoak aztertu dira **Dy** erreferentziazko sistema izanik. Horretarako, fasez kanpoko suszeptibilitate molar magnetikoa neurtu da tenperatura eta frekuentziaren menpe, 3,5 Oe-ko korrante alternoko eremu baten bidez. Lortutako datuei tratamendu bat eginez, lagin dopatu bakoitzaren erlaxazio-denborak kalkulatu dira aztertutako tenperatura bakoitzeko. **2-Gd_{Dy}**-ren kasuan, tenperatura altuenetan izan ezik, **Dy** konposatuak baina erlaxazio-denbora laburragoak lortu direla konprobatu da. Balio hauek, Gd³⁺ ioiak duen momentu magnetiko totalaren ondorioa dira eta proiektu hasieran teorikoki proposatutakoarekin ados daude. **1-Eu_{Dy}**, **4-Tm_{Dy}** eta **5-Y_{Dy}** konposatuek, berriz, **Dy** konposatuaren erlaxazio-denborak hobetu dituzte. Hobekuntza hau, matrize bezala erabili diren Eu³⁺(*J* = 0), Tm³⁺(*M_J* = 0) eta Y³⁺(diamagnetikoa) ioiek, Dy...Dy

interakzioak ekiditen dituztelako gertatzen da, proiektu hasierako planteamenduan pentsatu zen bezala. Tm^{3+} ioiaren kasuan benetan oinarrizko egoera $M_J = 0$ dela etorkizunean frogatuko da kalkulu teorikoen bitartez.

5- **1-Eu_{Dy}**, **2-Gd_{Dy}**, **3-Ho_{Dy}**, **4-Tm_{Dy}** eta **5-Y_{Dy}** konposatuen histeresi-zikloak aztertu dira **Dy** erreferentziazko sistema izanik. **3-Ho_{Dy}** konposatuaren histeresi-kurbak, esperotakoa baino emaitza hobekoak eman ditu. Hala ere, konposatu honen neurketa magnetiko dinamikoak etorkizunean neurtuko direnez, ezin da ondorio garbirik eman. **1-Eu_{Dy}**, **2-Gd_{Dy}** eta **5-Y_{Dy}** konposatuen histeresi-kurbak, bat egiten dute neurketa magnetiko dinamikoetan lortutako emaitzekin, izan ere, **1-Eu_{Dy}** eta **5-Y_{Dy}** konposatuen histeresi kurbak **Dy** erreferentzia sistemarenak baino zabalagoak dira, eta **2-Gd_{Dy}** materialarena, berriz, estuagoa. **4-Tm_{Dy}** konposatuarekin, bestalde, ez dira esperotako balioak lortu, izan ere, **2-Gd_{Dy}** konposatuak baino irekiera txikiagoa du. Gainera balio hauek ez datoz bat neurketa magnetiko dinamikoekin eta, beraz, etorkizunean landuko da konposatu honen portaeraren zergatia.

CONCLUSIONS

1-The synthesis and characterization of monocrystalline and polycrystalline bimetallic **Dy** analogues **1-Eu**, **2-Gd**, **3-Ho** and **4-Tm** has been performed. The synthetic procedure is the same as for the creation of **Dy** compound, getting high yields for all compounds. For the characterization, X-ray diffraction techniques (PXRD/SCXRD) were used and it has been proven that they are isostructural to the **Dy** compound.

2- The synthesis and characterization of doped compounds **1-EuDy**, **2-GdDy**, **3-HoDy**, **4-TmDy** and **5-YDy** was performed following the same procedure as the one described above using a 10:1 Ln:Dy ratio. X-ray diffraction (PXRD) was applied for the characterization of these doped compounds and, once again, the materials happened to be isostructural to the reference material. Consequently, it has been proven that Eu³⁺, Gd³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺ and Y³⁺ ions generate suitable matrices for the **Dy** compound.

3-The crystal structure of compound **4-Tm** has been described. By the description, it has been proved that monocrystalline samples of these materials crystallize in the orthorhombic *Pba2* spatial group. In addition, by analysing the coordination sphere around the metal center, it is clear that the ligand field is suitable to stabilize the oblate like electron densities of Ln³⁺ ions.

4- Dynamic magnetic properties of doped **1-EuDy**, **2-GdDy**, **4-TmDy** and **5-YDy** samples were measured, being **Dy** the reference system. For this purpose, out-of-phase magnetic molar susceptibility was measured at different temperatures and frequencies using an AC 3,5 Oe field. By processing the obtained data, the relaxation times of each doped sample have been calculated for each analysed temperature. On the one hand, in the case of **2-GdDy** it has been proven that, except for highest temperatures, the relaxation times are shorter than for the reference **Dy** system. These values are a consequence of the total magnetic moment of the Gd³⁺ ion, and are in agreement with the theoretically proposed values at the beginning of the project. On the other hand, **1-EuDy**, **4-TmDy** and **5-YDy** compounds displayed improved relaxation times. This is because the Eu³⁺ ($J = 0$), Tm³⁺ ($M_J = 0$) and Y³⁺ (diamagnetic) ions avoid the undesirable Dy···Dy interactions, as it was hypothesized at the beginning of the project.

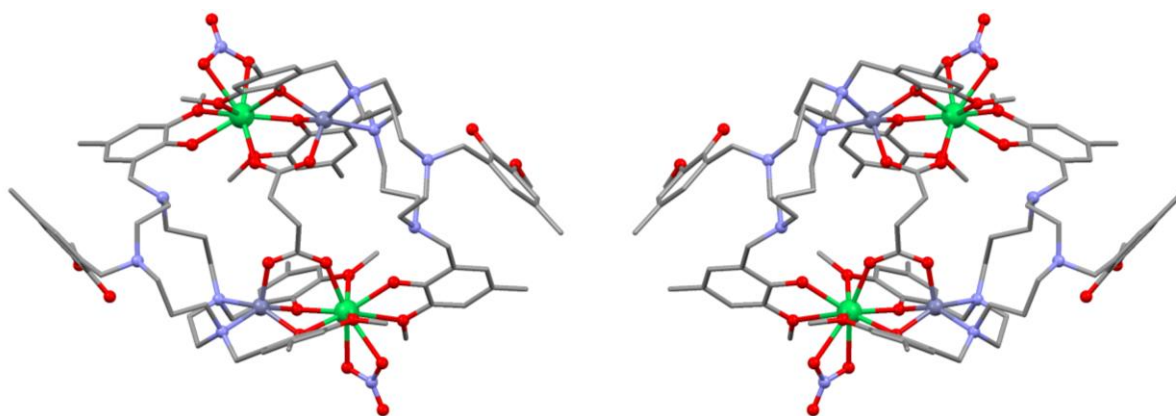
5- The hysteretic behaviour of **1-Eu_{Dy}**, **2-Gd_{Dy}**, **3-Ho_{Dy}**, **4-Tm_{Dy}** and **5-Y_{Dy}** systems has been studied considering **Dy** the reference compound. **3-Ho_{Dy}** displayed better than expected results, though dynamic magnetic measurements need to be carried out in order to obtain a reliable conclusion. The obtained curves for **1-Eu_{Dy}**, **2-Gd_{Dy}** and **5-Y_{Dy}** are in good agreement with the ac magnetic properties. On the one hand, the cycles for **1-Eu_{Dy}** and **5-Y_{Dy}** display broader opening than **Dy**. On the other hand, the cycle for **2-Gd_{Dy}** is narrower. Finally, the hysteresis loop for **4-Tm_{Dy}** is quite surprising, since it is even narrower than the one observed for **2-Gd_{Dy}**, which is not the same conclusion as the one obtained in ac measurements. Therefore, this issue will be studied in future works.

5 APENDIZEA

5.1 4-Tm konplexuaren datu kristalografikoak, egituraren irudi gehigarria eta SHAPE neurketak

A1.1 taula: 4-Tm konposatuaren datu kristalografikoak

Structure	4-Tm
Formula	C ₉₈ N ₁₂ O ₃₂ Tm ₂ Zn ₂
<i>M_r</i> (g/mol)	2325,70
Sistema kristalinoa	<i>ortorrombikoa</i>
Talde espaziala	<i>Pba2</i> (2)
<i>a</i> (Å)	20,783 (3)
<i>b</i> (Å)	22,790 (3)
<i>c</i> (Å)	12,2632 (19)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	5808,4 (14)
μ (MoK α) (mm ⁻¹)	0,71069
<i>T</i> (K)	100 (2)



A1.2 irudia: 4-Tm konposatuaren enantiomeroen irudia. Ezkerreko konposatuak S,S' kongigurazioa du eta eskuinekoak R,R'.

A1.3 taula: ZnN₂O₃ koordinazio inguruneko Shape neurketak **4-Tm** konposatuarentzat.

PP-5	1 D5h	Pentagonoa
vOC-5	2 C4v	Oktaedro hutsa
TBPY-5	3 D3h	Bipiramide trigonala
SPY-5	4 C4v	Oinarri karratuko piramidea
JTBPY-5	5 D3h	J12 Johnson piramide trigonala

Structure [ML5]	PP-5	vOC-5	TBPY-5	SPY-5	JTBPY-5
Zn1	29,174	2,033	5,169	0,720	6,893

A1.4 taula: TmO₉ koordinazio inguruneko Shape neurketak **4-Tm** konposatuarentzat.

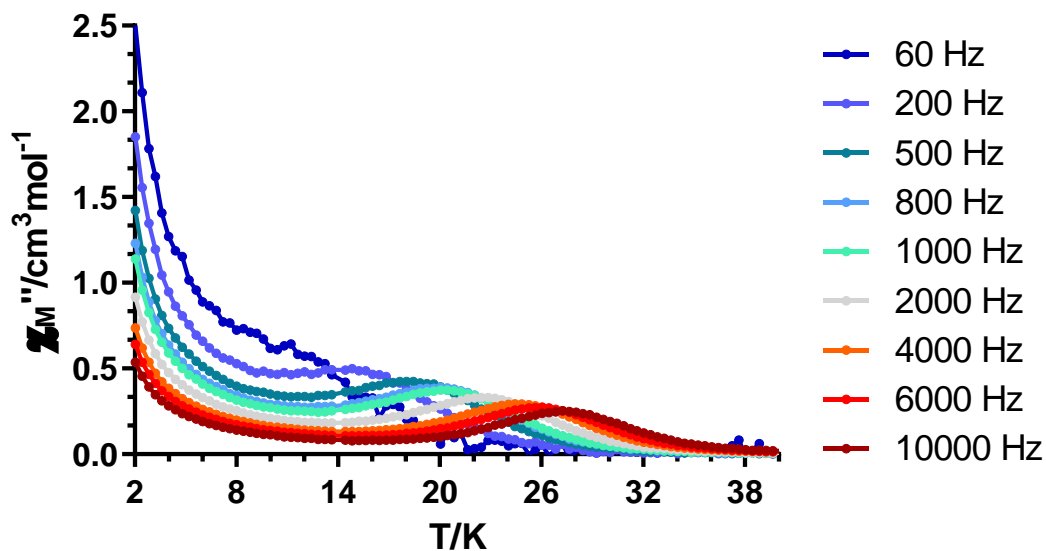
EP-9	1 D9h	Eneagonoa
OPY-9	2 C8v	Piramide oktagonala
HBPY-9	3 D7h	Bipiramide heptagonala
JTC-9	4 C3v	Johnson triangular cupola J3
JCCU-9	5 C4v	Capped cube J8
CCU-9	6 C4v	Spherical-relaxed capped cube
JCSAPR-9	7 C4v	Capped square antiprism J10
CSAPR-9	8 C4v	Spherical capped square antiprism
JTCTPR-9	9 D3h	Tricapped trigonal prism J51
TCTPR-9	10 D3h	Spherical tricapped trigonal prism
JTDIC-9	11 C3v	Tridiminished icosahedron J63
HH-9	12 C2v	Hula-hoop
MFF-9	13 Cs	Muffin

Structure [ML9]	EP-9	OPY-9	HBPY-9	JTC-9	JCCU-9	CCU-9	JCSAPR-9
Tm	33,864	22,061	16,429	16,119	8,175	,331	3,225

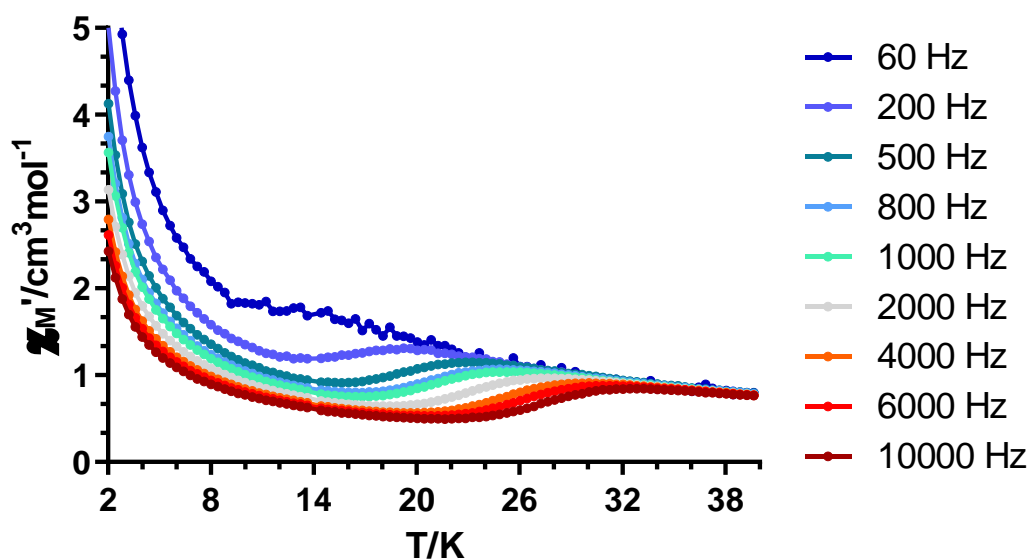
Structure [ML9]	CSAPR-9	JTCTPR-9	TCTPR-9	JTDIC-9	HH-9	MFF-9
Tm	2,680	3,777	3,209	11,484	8,704	2,373

5.2 Neurketa magnetiko dinamikoa

5.2.1 Dy konplexua

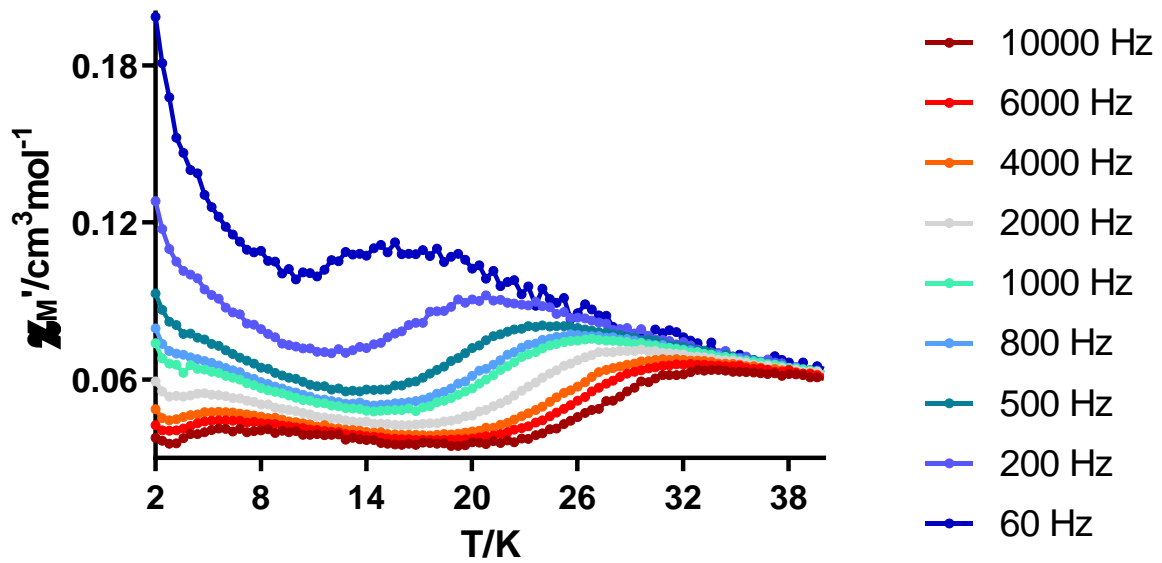


A2.1 grafikoa: Fasez kanpoko suszeptibilitate magnetikoaren (χ_M'') menpekotasuna temperaturarekiko Dy konposatuarentzat.

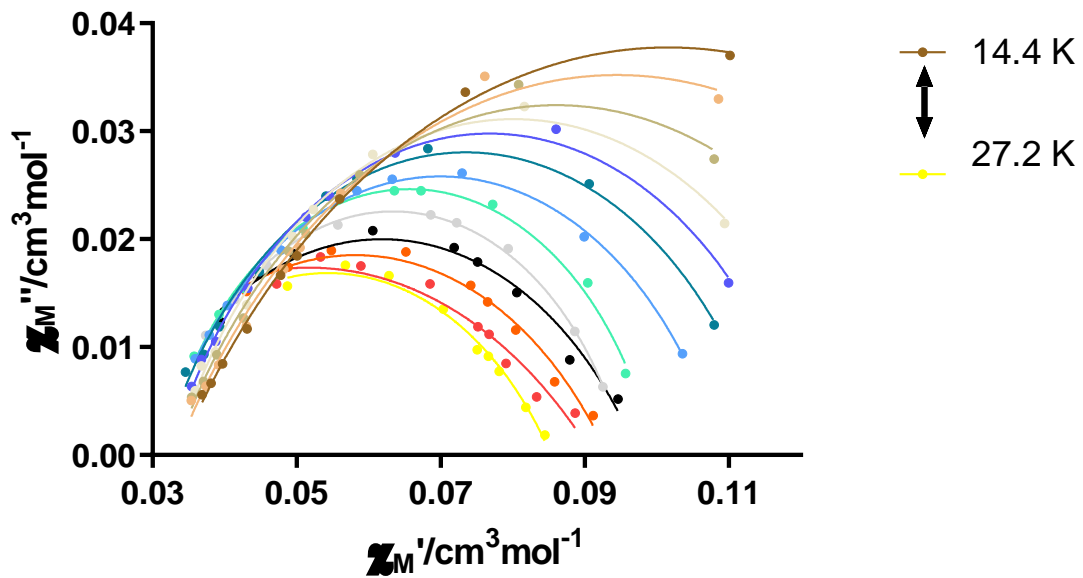


A2.2 grafikoa: Fasezko suszeptibilitate magnetikoaren menpekotasuna temperaturarekiko Dy konposatuarentzat.

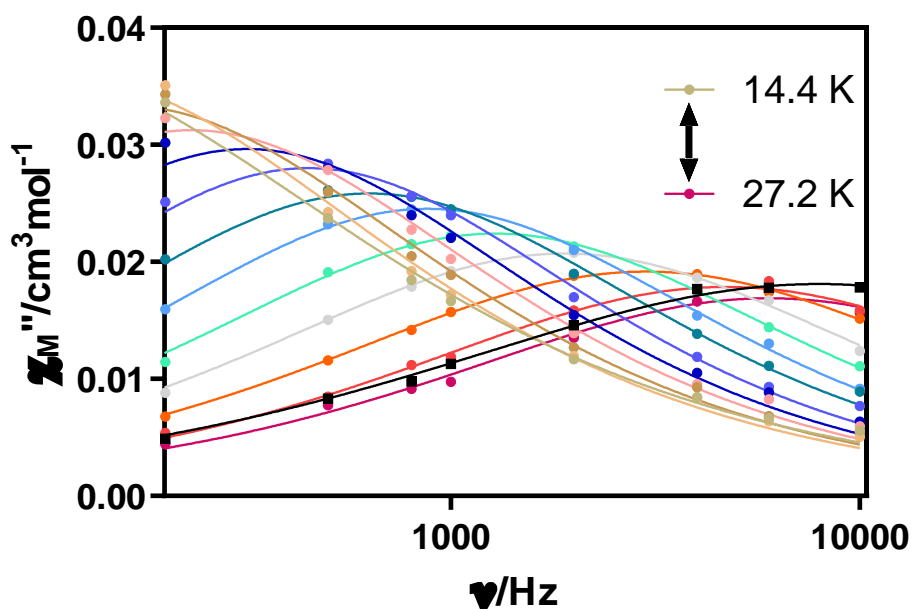
5.2.2 1-Eu_{Dy} konplexua



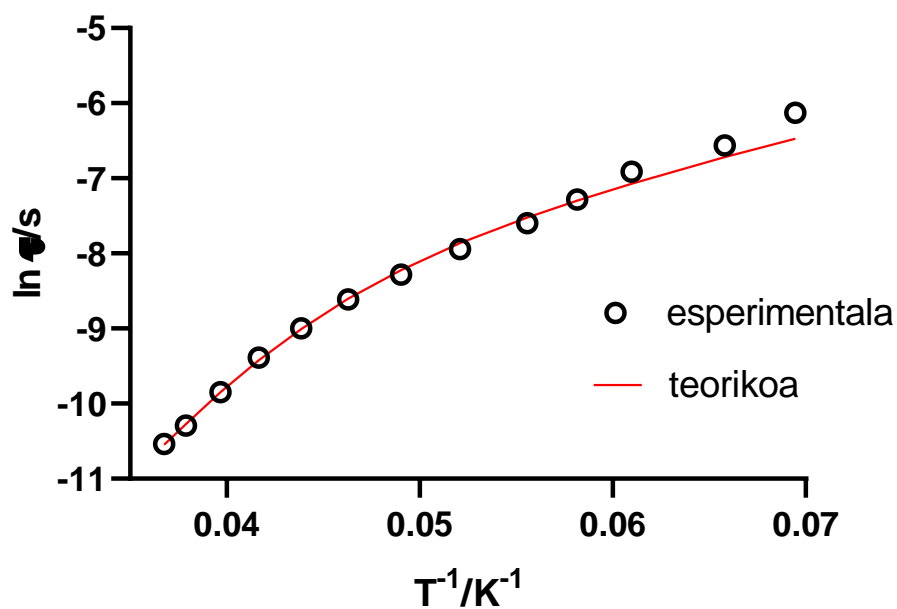
A2.3 grafikoa: Fasezko suszeptibilitate magnetikoaren (χ_M') menpekotasuna tenperaturarekiko 1-Eu_{Dy} konposatuarentzat.



A2.4 grafikoa: Cole-Cole ajustea 1-Eu_{Dy} konposatuarentzat. Puntuak datu esperimentalak dira eta lineak lortutako doikuntza onenak adierazten dituzte.

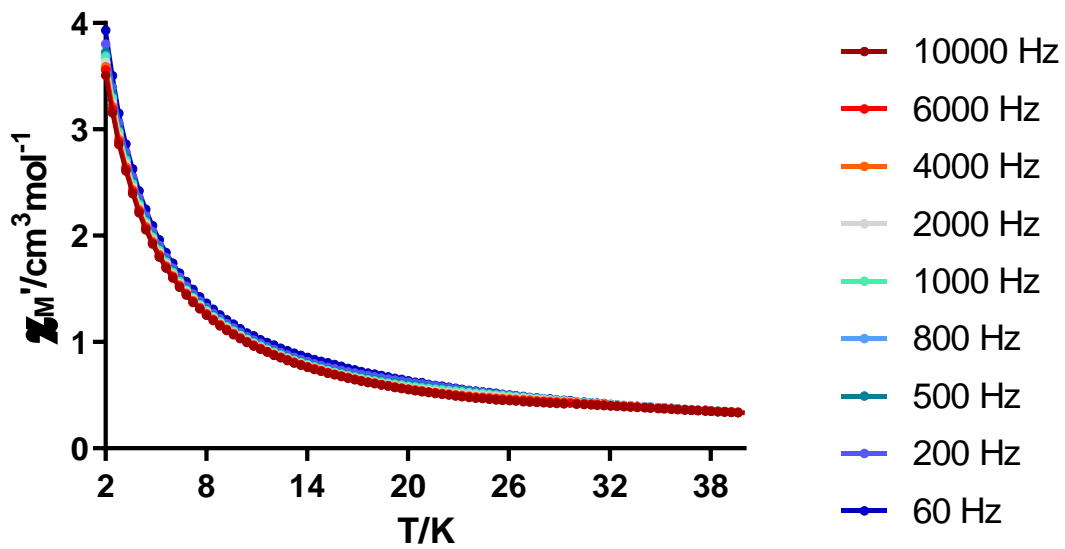


A2.5 grafikoa: Fasez kanpoko suszeptibilitate magnetikoaren (χ_M'') menpekotasuna frekuentziarekiko tenperatura desberdinetan **1-Eu_{Dy}** konposatuarentzat. Puntuak datu esperimentalak dira eta lineak lortutako doikuntza onenak adierazten dituzte.

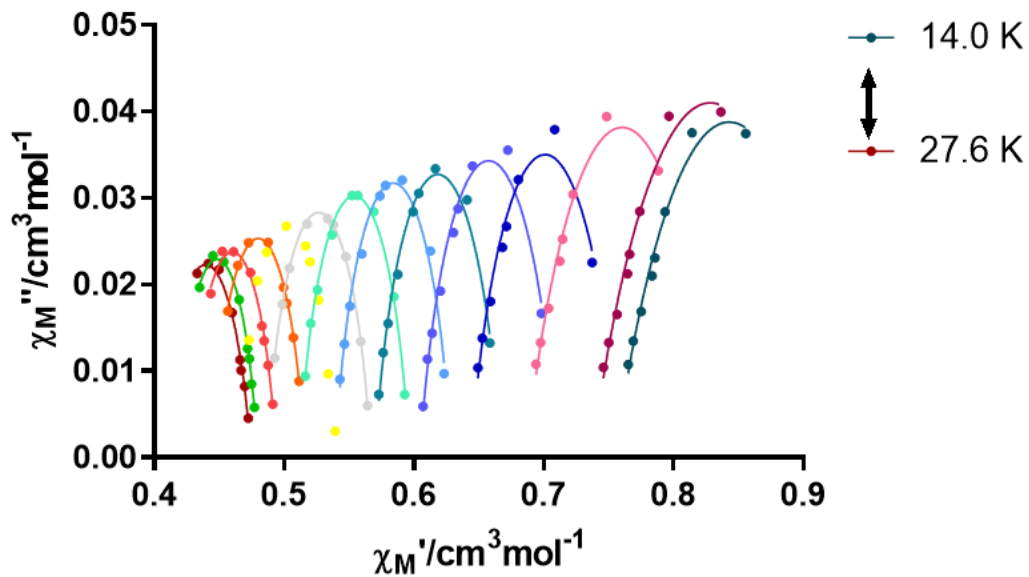


A2.6 grafikoa: Arrhenius-en ekuazio linealaren erlaxazio-denborak tenperatura desberdinetarako **1-Eu_{Dy}** konposatuarentzat.

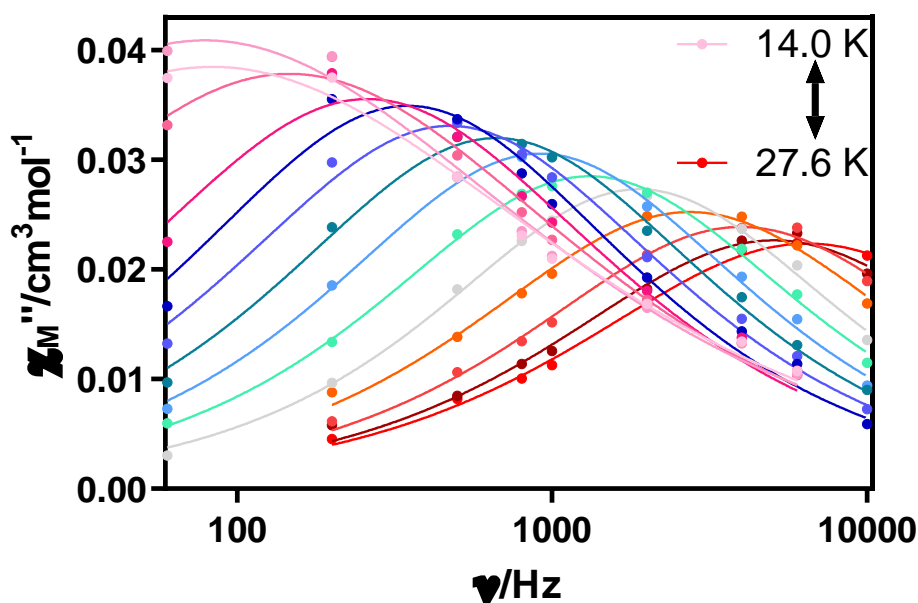
5.2.3 4-Tm_{Dy} konplexua



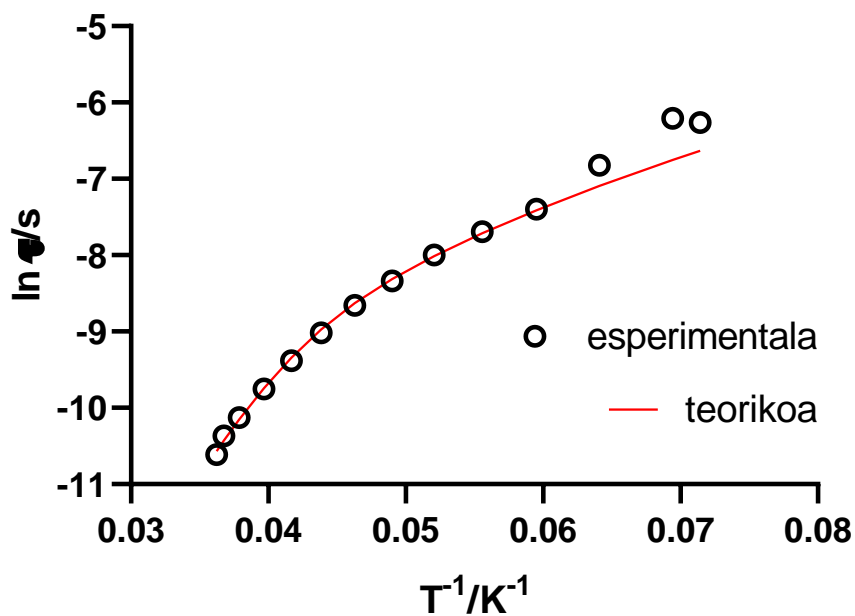
A2.7 grafikoa: Fasezko suszeptibilitate magnetikoaren (χ_M') menpekotasuna tenperaturarekiko 4-Tm_{Dy} konposatuarentzat.



A2.8 grafikoa: Cole-Cole ajustea 4-Tm_{Dy} konposatuarentzat. Puntuak datu esperimentalak dira eta lineak lortutako doikuntza onenak adierazten dituzte.

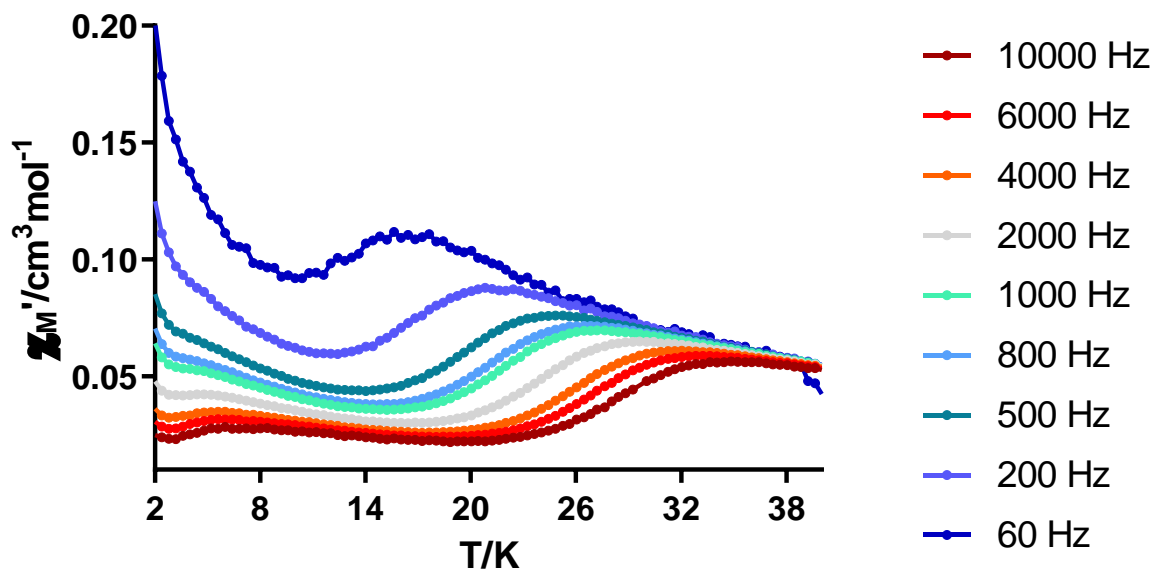


A2.9 grafikoa: Fasez kanpoko suszeptibilitate magnetikoaren (χ_M'') menpekotasuna frekuentziarekiko tenperatura desberdinetan 4-TmDy konposatuarentzat. Puntuak datu esperimentalak dira eta lineak lortutako doikuntza onenak adierazten dituzte.

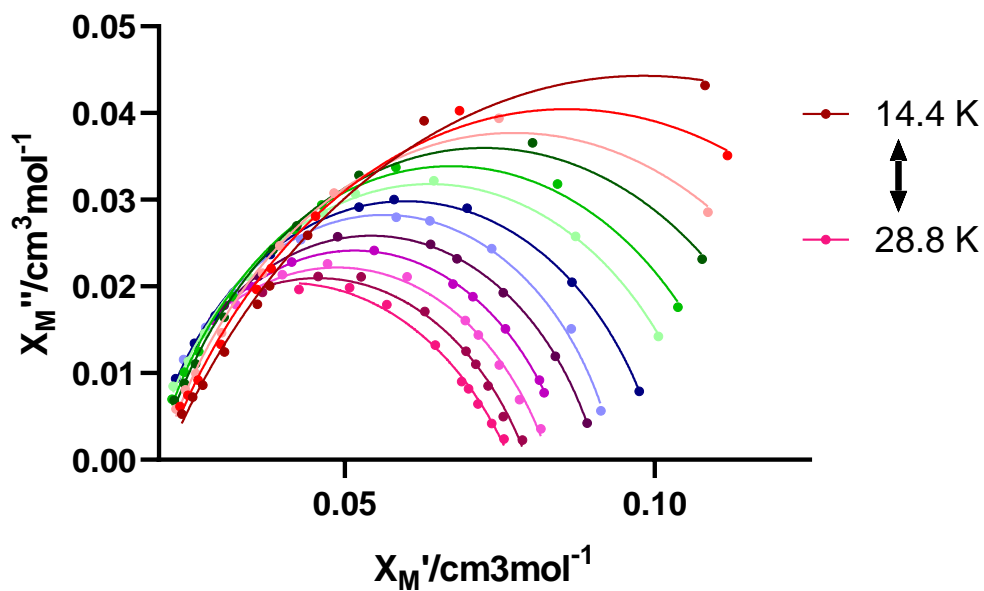


A2.10 grafikoa: Arrhenius-en ekuazio linealaren erlaxazio-denborak tenperatura desberdinetarako 4-TmDy konposatuarentzat.

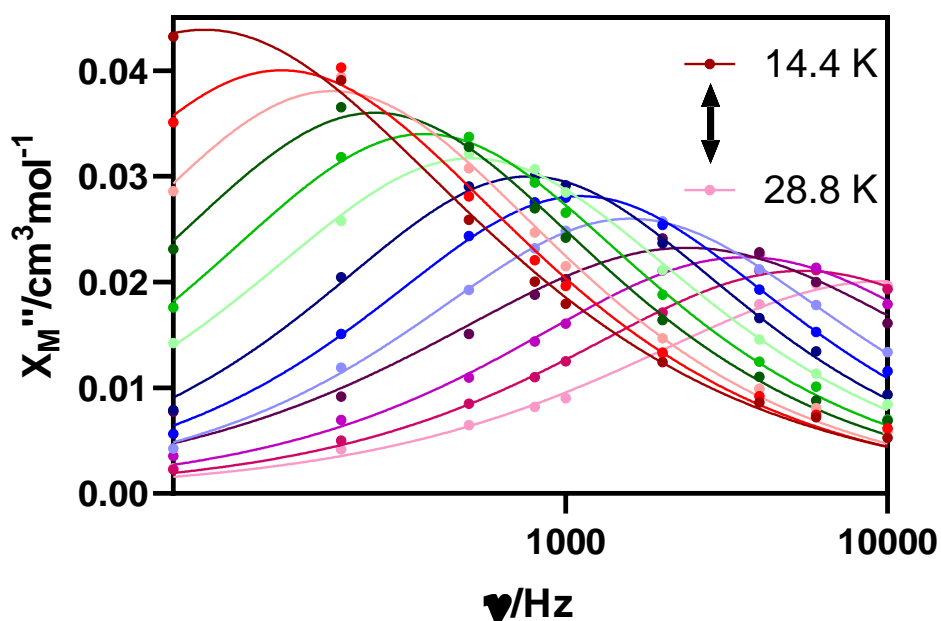
5.2.4 5-Y_{Dy} konplexua



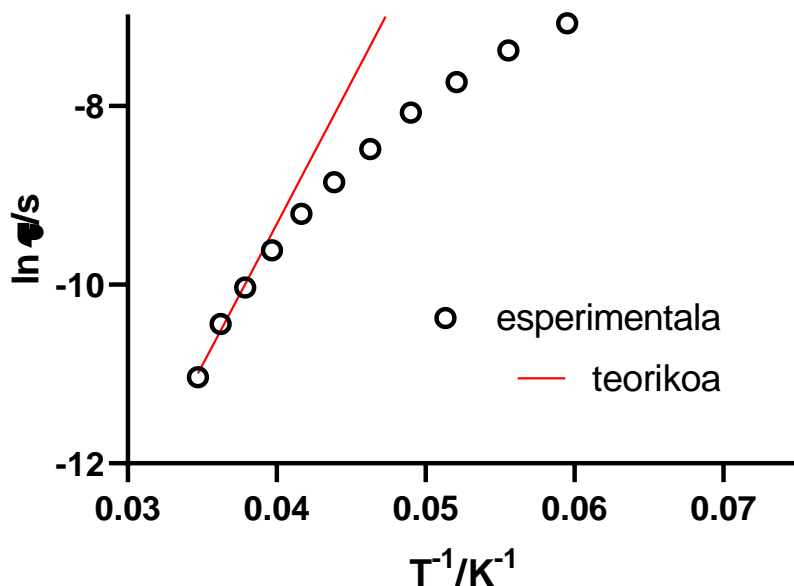
A2.11 grafikoa: Fasezko suszeptibilitate magnetikoaren (X_M') menpekotasuna temperaturarekiko 5-Y_{Dy} konposatuarentzat.



A2.12 grafikoa: Cole-Cole ajustea 5-Y_{Dy} konposatuarentzat. Puntuak datu esperimentalak dira eta lineak lortutako doikuntza onenak adierazten dituzte.

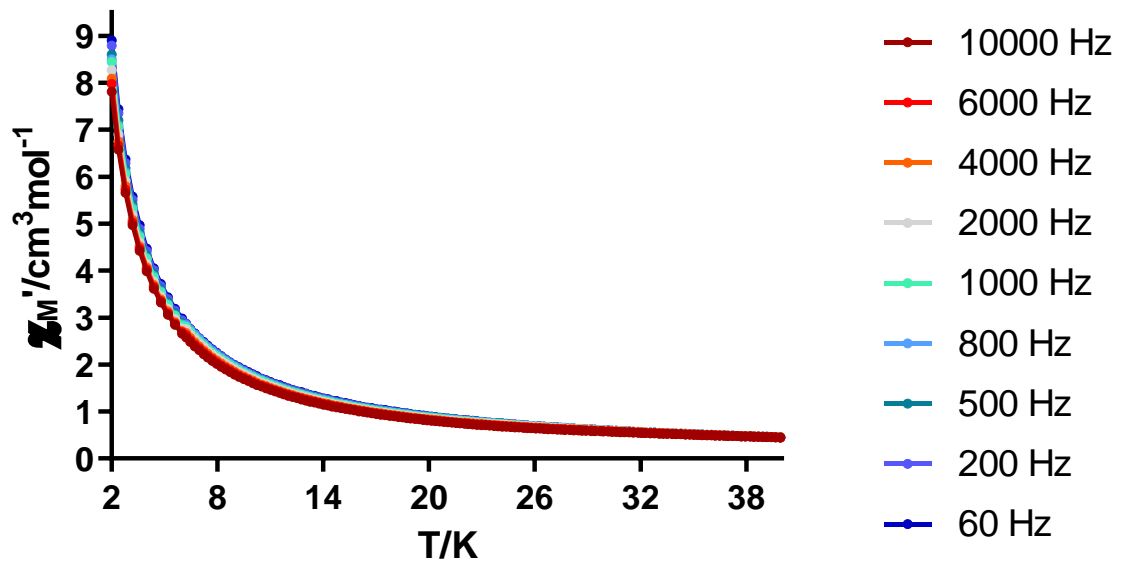


A2.13 grafikoa: Fasez kanpoko suszeptibilitate magnetikoaren (X_M'') menpekotasuna frekuentziarekiko temperatura desberdinetan **5-Y_{Dy}** konposatuarentzat. Puntuak datu esperimentalak dira eta lineak lortutako doikuntza onenak adierazten dituzte.

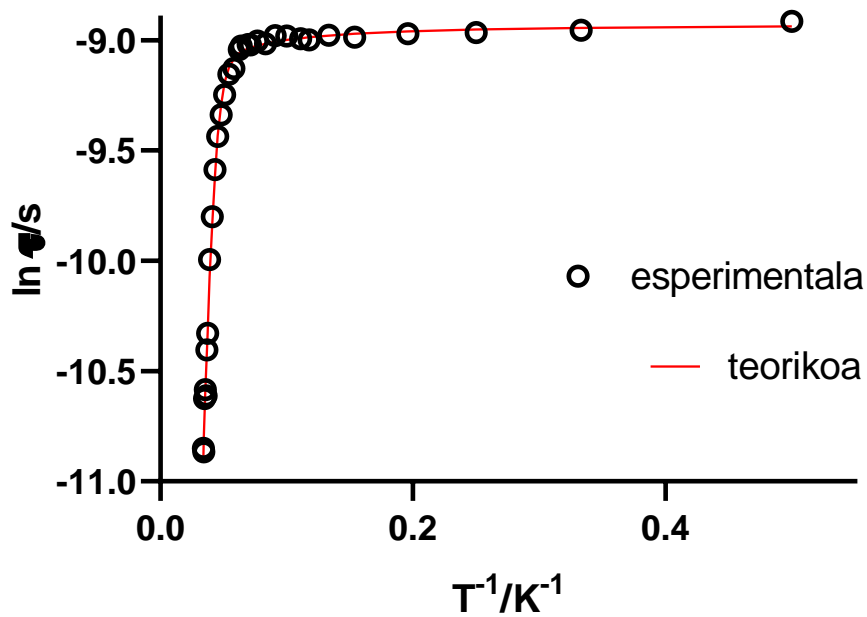


A2.14 grafikoa: Arrhenius-en ekuazio linealaren erlaxazio-denborak temperatura desberdinetarako **5-Y_{Dy}** konposatuarentzat.

5.2.5 2-Gd₂ konplexua



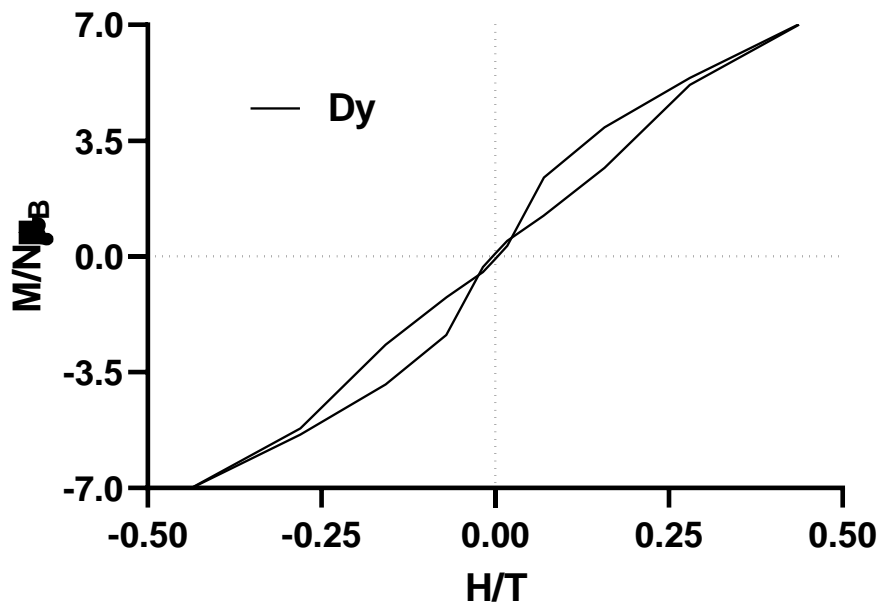
A2.15 grafikoa: Fasezko susceptibilitate magnetikoaren menpekotasuna tenperaturarekiko 2-Gd₂ konposatuarentzat.



A2.16 grafikoa: Arrhenius-en ekuazio linealaren erlaxazio-denborak tenperatura desberdinetarako 2-Gd₂ konposatuarentzat.

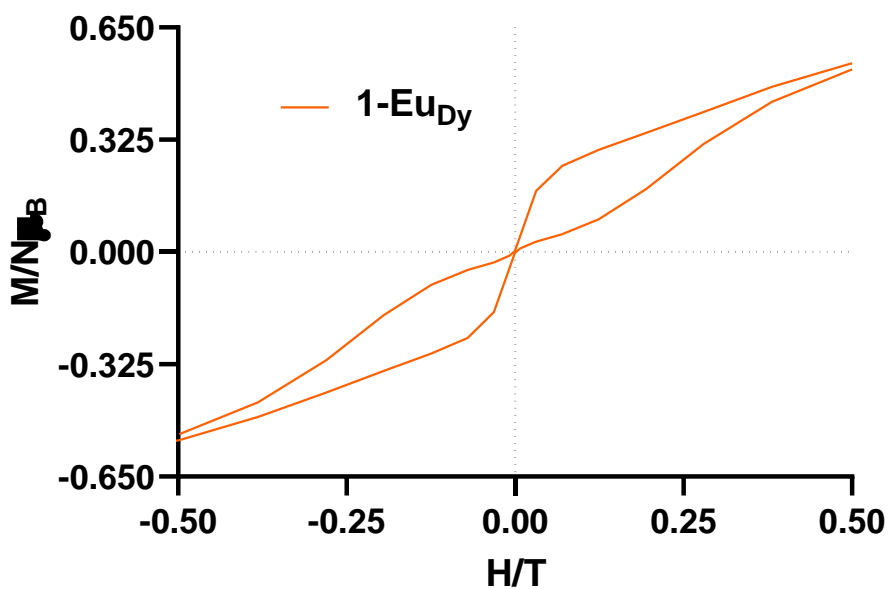
5.3 Histeresi neurketak

5.3.1 Dy konplexua



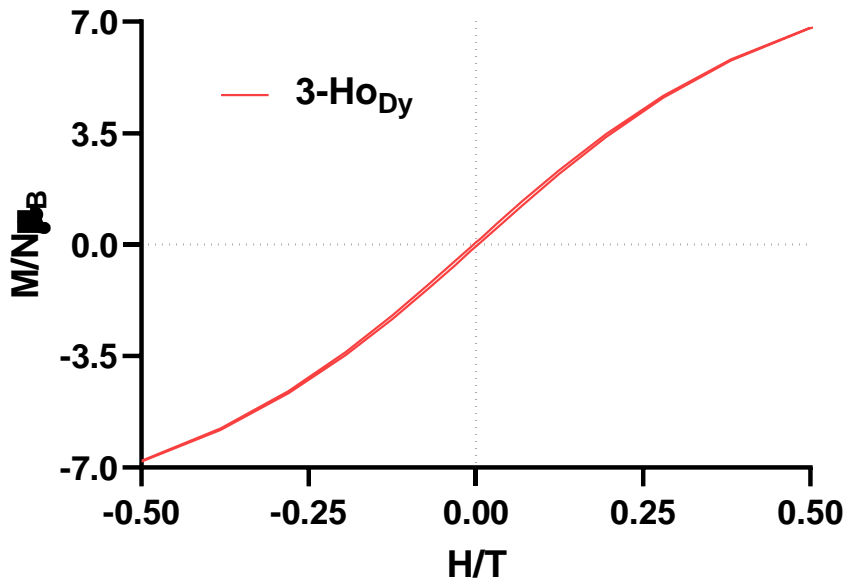
A3.1 grafikoa: Dy konposatuaren histeresi kurba.

5.3.2 1-Eu_{Dy} konplexua

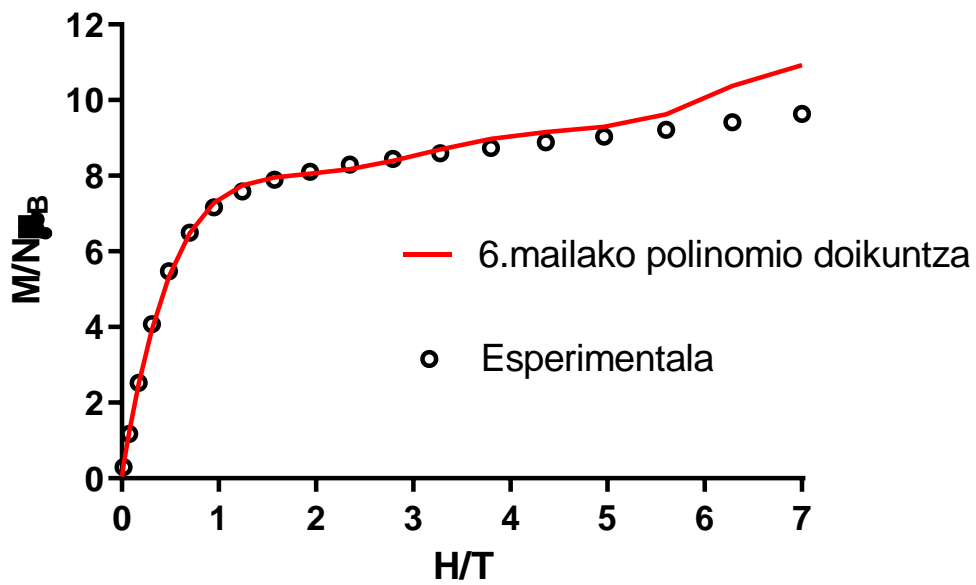


A3.2 grafikoa: 1-Eu_{Dy} konposatuaren histeresi kurba Eu³⁺-ren kontribuzioarekin.

5.3.3 3- Ho_{Dy} konplexua

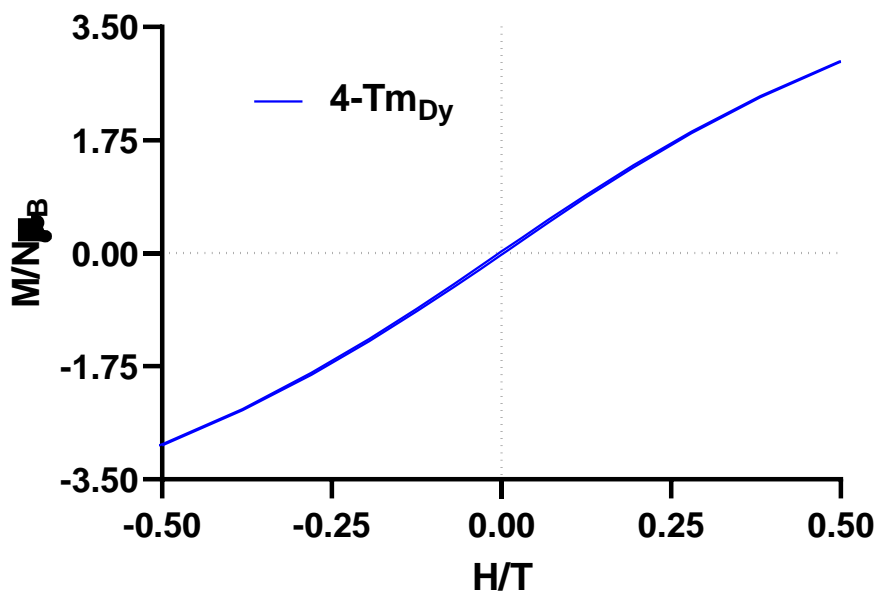


A3.3 grafikoa: 3- Ho_{Dy} konposatuaren histeresi kurba Ho^{3+} -ren kontribuzioarekin.

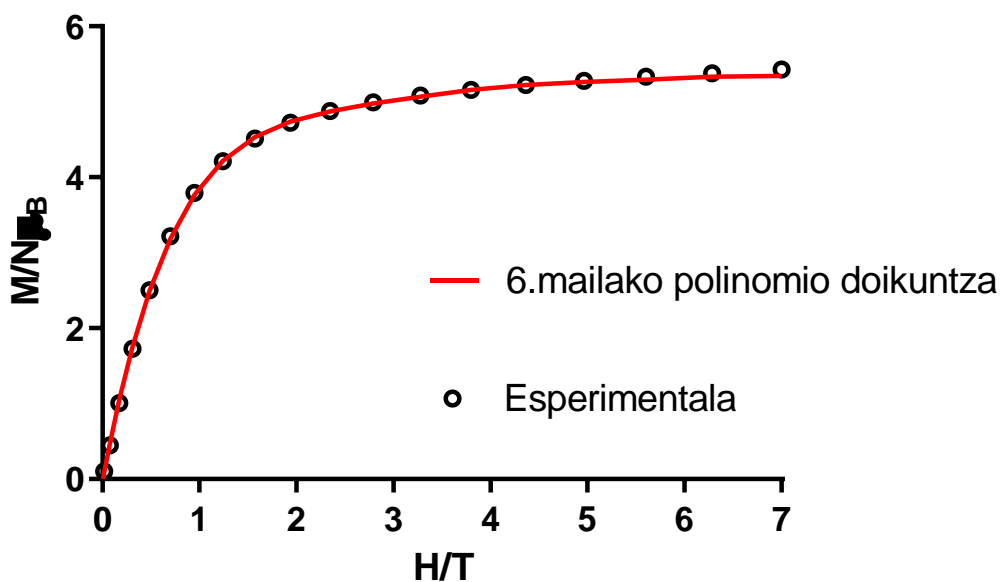


A3.4 grafikoa: 3- Ho konposatuaren magnetizazio kurba. Puntuak datu esperimentalak dira eta lineak lortutako doikuntza onena adierazten

5.3.4 4-Tm_{Dy} konplexua

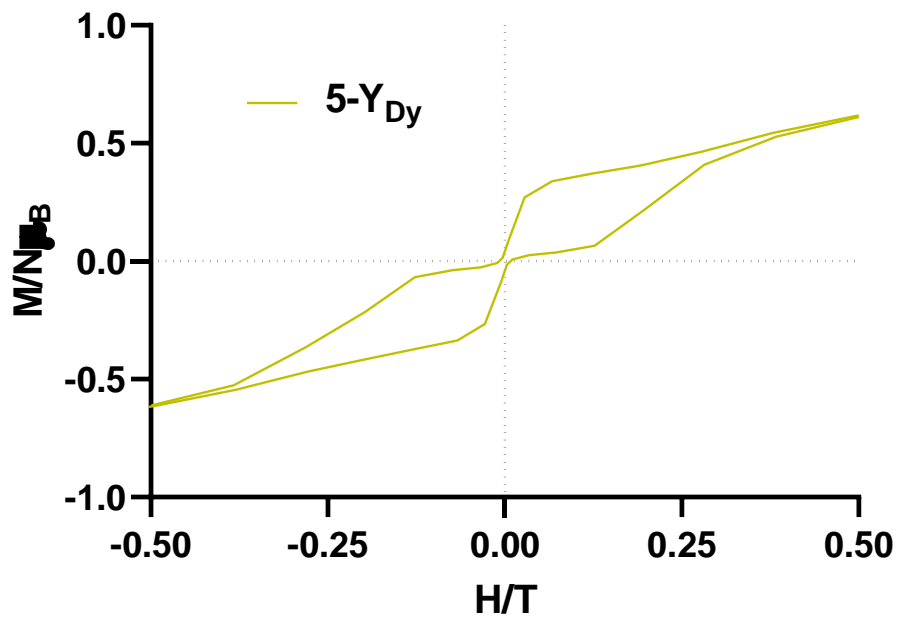


A3.5 grafikoa: 4-Tm_{Dy} konposatuaren histeresi kurba Tm³⁺-ren kontribuzioarekin.



A3.6 grafikoa: 4-Tm konposatuaren magnetizazio kurba. Puntuak datu esperimentalak dira eta lineak lortutako doikuntza onena adierazten du.

5.3.5 $5-Y_{Dy}$ konplexua



A3.7 grafikoa: $5-Y_{Dy}$ konposatuaren histeresi kurba Y^{3+} -ren kontribuzioarekin.

6 ERREFERENTZIAK

- 1 Sessoli, R., Gatteschi, D., Caneschi, A. eta Novak, M.A (1993). Magnetic bistability in a metal-ion cluster. *Nature* 365 (6442), 141-143.
- 2 Báldoma, R. (2007). *Compuestos de coordinación de mn”, co”, ni” y cu” con ligandos carboxilato derivados del ciclobutano. Síntesis caracterización y estudio magnético.* [Doktorego-tesia, Bartzelonako Unibertsitatea]. Dialnet.
- 3 Nuez Imbernón, A. (2009). Materiales magnéticos moleculares. Diseño de imanes quirales basados en cianuros bimetálicos y de agentes de contraste en IRM basados en complejos metálicos con radicales libres
- 4 Milios, C.J., Vinslava, A., Wernsdorfer, W., Moggach, S., Parsons, S., Perlepes, S.P., eta Brechin, E.K. (2007). A record anisotropy barrier for a single-molecule magnet. *J Am Chem Soc*, 129 (10), 2754-2755.
- 5 Moushi, E.E., Stamatatos, T.C., Wernsdorfer, W., Nastopoulos, V., Christou, G. eta Tasiopoulos, AJ (2009). A Mn17 Octahedron with a Giant Ground-State Spin: Occurrence in discrete Form and as Multidimensional coordination Polymers. *Inorganic Chemistry*, 48 (12), 5049-5051.
- 6 Ako, A.M, Hewitt, I.J, Mereacre, V., Clérac, R., Wernsdorfer, Anson, C.E., eta Powell, A.K.. (2006). A ferromagnetically coupled Mn19 aggregate with a record S = 83/2 ground spin state, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 4926-4929.
- 7 Atanasov, M., Ganyushin, D., Pantazis, D. A., Sivalingam, K., eta Neese, F. (2011). Detailed ab initio first-principles study of the magnetic anisotropy in a family of trigonal pyramidal iron (II) pyrrolide complexes. *Inorganic Chemistry*, 50(16), 7460-7477.
- 8 Ishikawa, N., Sugita, M., Ishikawa, T., Koshihara, S.-Y. eta Kaizu, Y. (2003). Lanthanide Double-Decker Complexes Functioning as Magnets at the Single-Molecular Level. *J. Am. Chem Soc.*, 125, 8694
- 9 Guo, F.S., Day, B.M., Chen, Y.C., Tong, M.L., Mansikkamäki, A. eta Layfield, R.A. (2018). Magnetic hysteresis up to 80 kelvin in a dysprosium metallocene single-molecule magnet. *Science*, 362 (6421), 1400-1403.
- 10 González Lavin, J. (2020). *Nanopartículas fluorescentes con estructura core-shell.* Kantabriako Unibertsitatea. UCrea.
- 11 Qu, Y.-X., Liao, P.-Y., Chen, Y.-C., Tong, M.-L., (2023) Functional lanthanide complexes with N,N'-bis(pyridine-2-ylmethyl)ethylenediamine (H₂bbpen) derivatives: Coordination chemistry, single-molecule magnetism and optical properties. *Coordination Chemistry Reviews*, 475, 214880.
- 12 Rinehart, J. D., Long, J.R. (2011). Exploiting single-ion anisotropy in the design of f-element single-molecule magnets. *Chemical Science* (2) 2078.

- 13 Requeijo de la Rosa, C. (2019). *Complejos derivados de lantánidos como potenciales imanes moleculares*. Santiago de Compostelako Unibertsitatea. Minerva.
- 14 Funes, V. A. (2017). *Síntesis y caracterización de magnetos de molécula única basados en metales 3d y 4f*. [Doktorego-tesia, Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales]. Biblioteca digital Universidad de Buenos Aires exactas.
- 15 Gil Sánchez, Y. (2021). Estudio de propiedades ópticas y magnéticas de nuevos compuestos basados en disprosio (III). [Doktorego-tesia, Chileko Unibertsitatea]. Repositorio Académico de la Universidad de Chile.
- 16 Atarés Huerta, L. M. (2009). Problemas básicos de Cinética Química: ley de Arrhenius.
- 17 Díaz Ortega, I. F. (2017). Influencia de los ligandos en imanes monomoleculares de iones lantánidos: estudio magneto-estructural y teórico. [Doktorego-tesia, Granadako Unibertsitatea]. Dialnet.
- 18 Moseley, I.P., Ard, C.P., DiVerdi, J.A., Ozarowski, A., Chen, H. eta Zadrozny, J.M. (2022). Slowing magnetic relaxation with open-shell diluents. *Cell Reports Physical Science*, 3 (3), 100802.
- 19 Moseley, I.P., Ard, C.P., DiVerdi, J.A., Ozarowski, A., Chen, H. eta Zadrozny, J.M. (2022). Ob. Cit. 100802.
- 20 Moseley, I.P., Ard, C.P., DiVerdi, J.A., Ozarowski, A., Chen, H. y Zadrozny, J.M. (2022). Ob. Cit. 100802.
- 21 Zabala Lekuona, A. (2021). Transition metal, lanthanide and mixed 3d-4f based compounds based on Mannich base ligands: a progressive magnetic study towards improved materials. [Doktorego-tesia, Euskal Herriko Unibertsitatea]. Addi.
- 22 Vallejo Navarret, J. (2016). Estudio de imanes moleculares de Co (ii): desde sistemas aislados hasta sistemas organizados y multifuncionales.
- 23 Mayans, J., eta Escuer, A. (2021). Correlating the axial Zero Field Splitting with the slow magnetic relaxation in Gd III SIMs. *Chemical Communications*, 57 (6), 721-724.
- 24 Lopez de Pariza, X. (2018). Síntesis, caracterización y estudio de nuevos materiales magnéticos con el ligando 1,4,8,11-tetraaza-1,4,8,11-tetrakis(2-hidroxi-3-metoxi-5-metilbencil)ciclotetradecano (H₄L). Addi.
- 25 Woodruff, D.N., Winpenny, R. E. P., Layfield, R. A. (2013). Lanthanide single-molecule magnets. *Chem. Rev.*, 113 (7), 5110-5148.
- 26 Debye, P. (1923). The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena. *Physikalische Zeitschrift*, 24, 185-206.
- 27 Krylov, D.S., Liu, F., Brandeburgo, A., Spree, L., Bon, V., Kaskel, S., eta Popov, A.A. (2018). Magnetization relaxation in the single-ion magnet DySc 2 N@ C 80: quantum tunneling, magnetic dilution, and unconventional temperature dependence. *Physical Chemistry* 20 (17), 11656-11672.