

Estudi de les interaccions de spin i del magnetisme del 'breathing crystal' $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ (L^{R} =butil-pirazolil nitronil nitroxid)

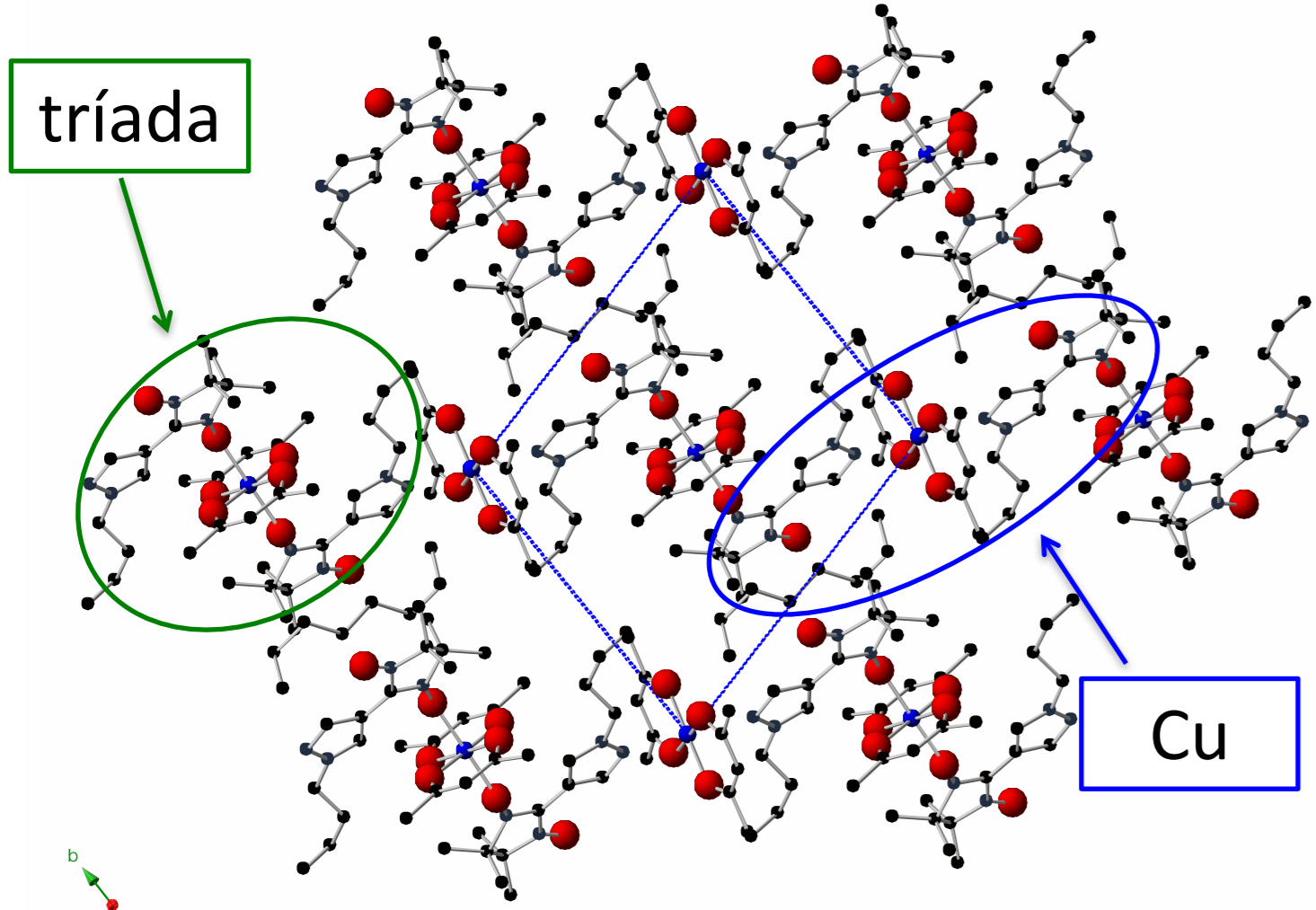
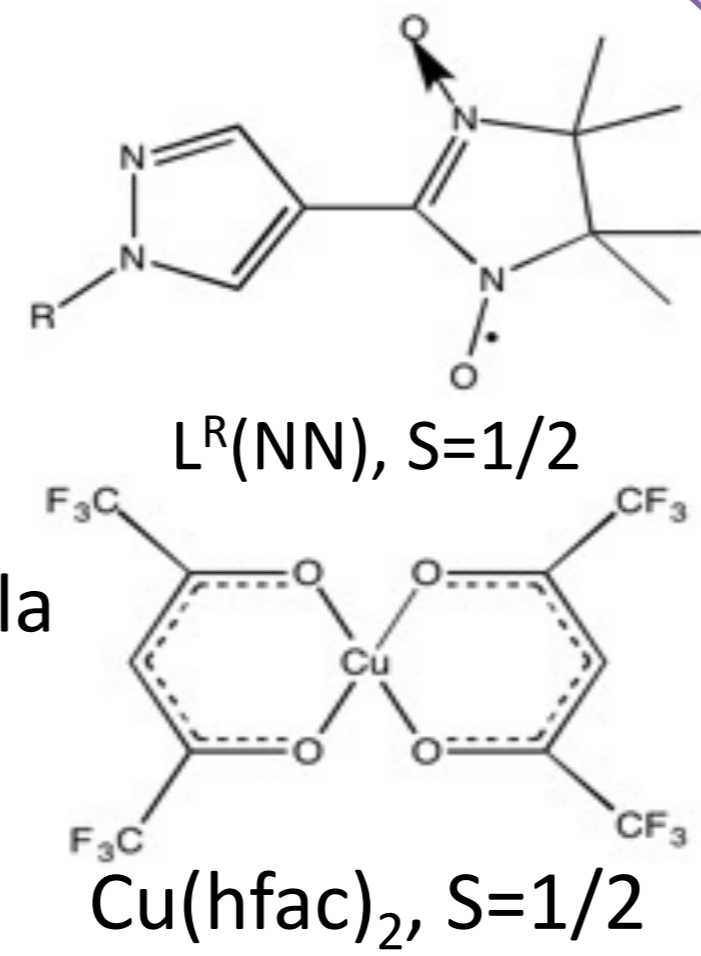
1. Introducció

Materials commutadors:

- Canvien alguna propietat per efecte d'estímul extern
- Gran potencial per a aplicacions tecnològiques [1]

Família de compostos $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$ amb fenomen semblant a la transició de spin deguda a canvis estructurals induïts per T [2]

- Canvis estructurals → Canvis en propietats magnètiques



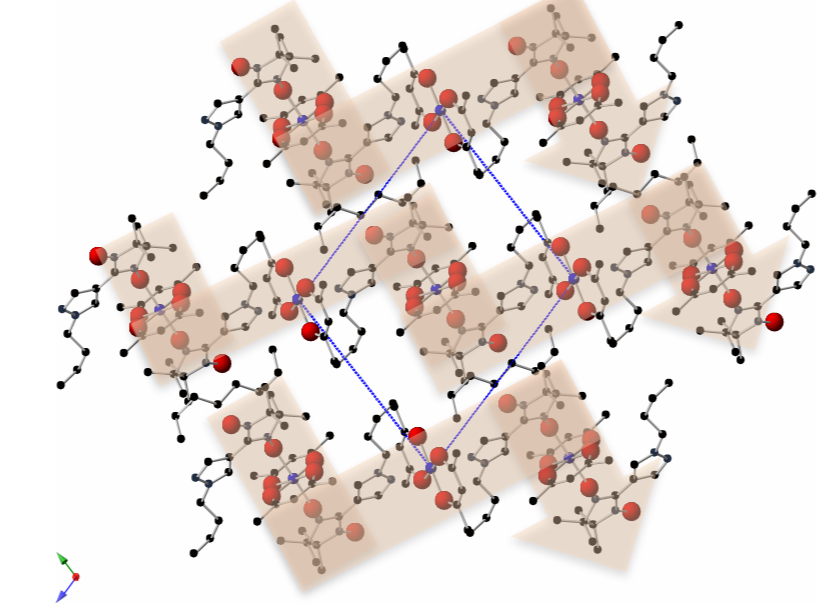
Cristalls de $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{Bu}}$. Estructura cristal·lina de tipus polimèrica amb dues unitats alternants:

- Unitat formada pel radical $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ (Cu)
- Unitat formada per tres radicals NN-Cu-NN, anomenada tríada

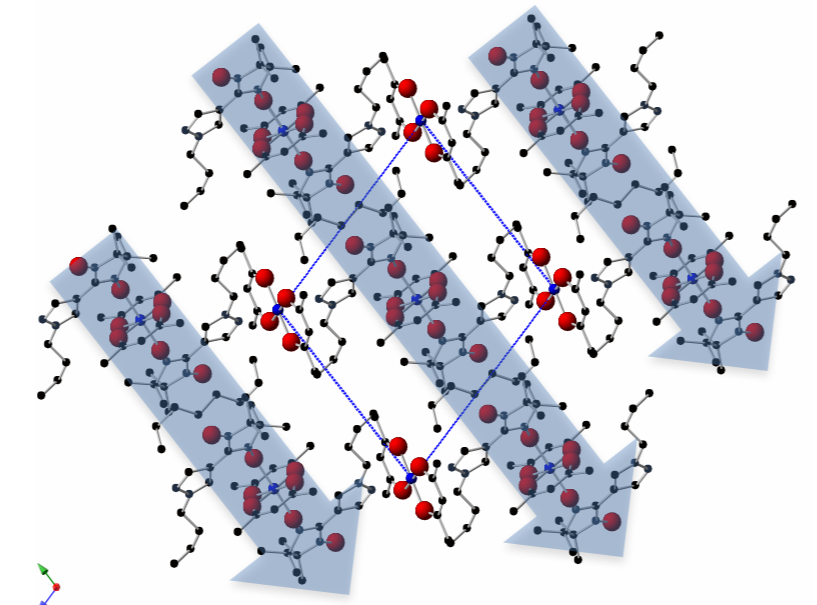
Canvis magnètics i estructurals localitzats a la tríada

Propagació de l'acoblament entre tríades → dues hipòtesis

- Seguint la cadena

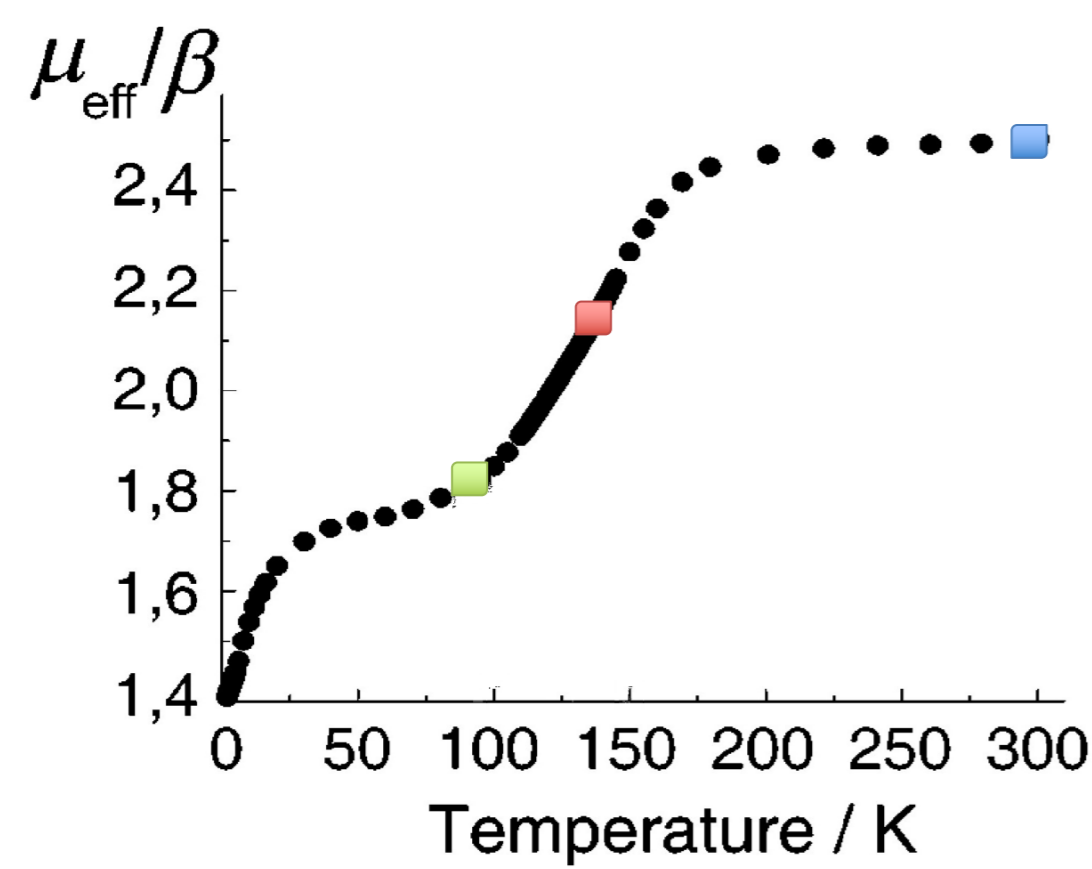
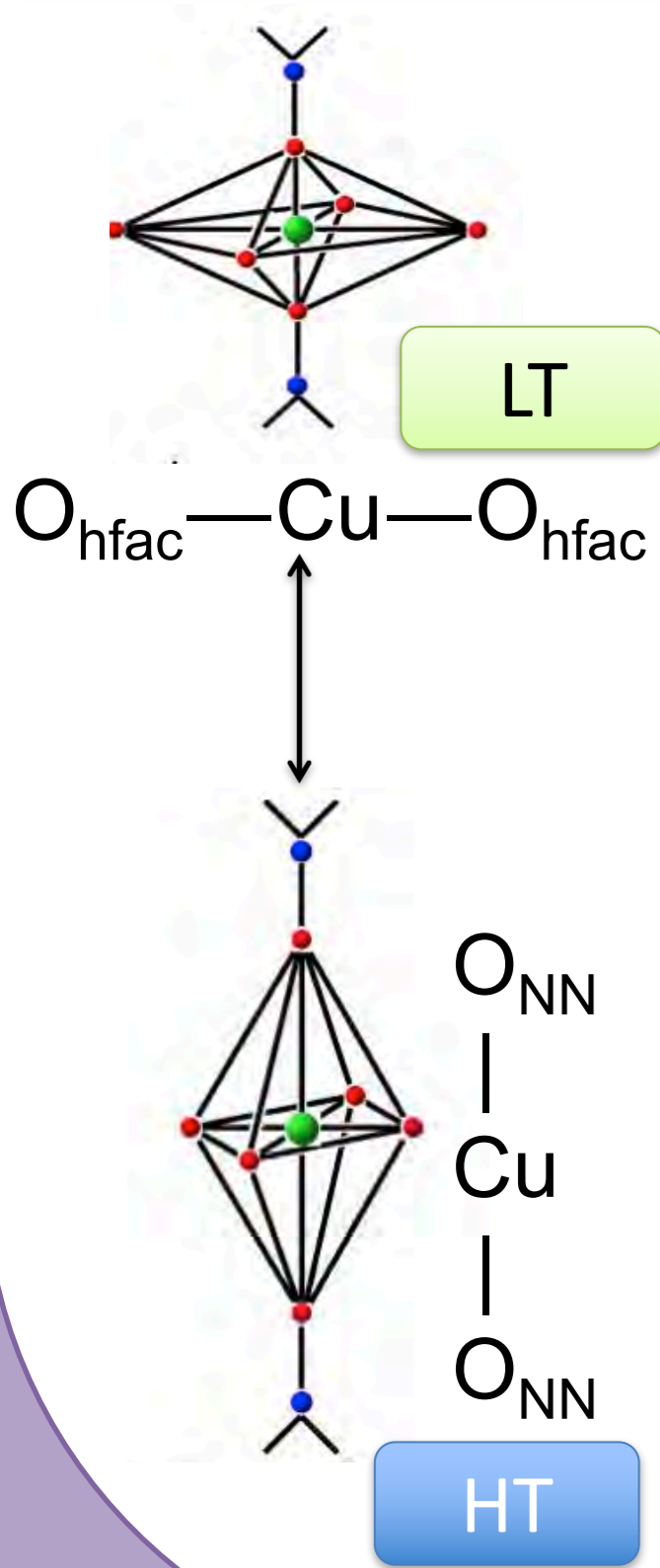


- Tríades adjacents



Tríada → Estructura octaèdrica distorsionada

- Canvi de l'eix elongat d'equatorial (LT) a axial (HT), amb T (*breathing crystal*)



2. Detalls computacionals

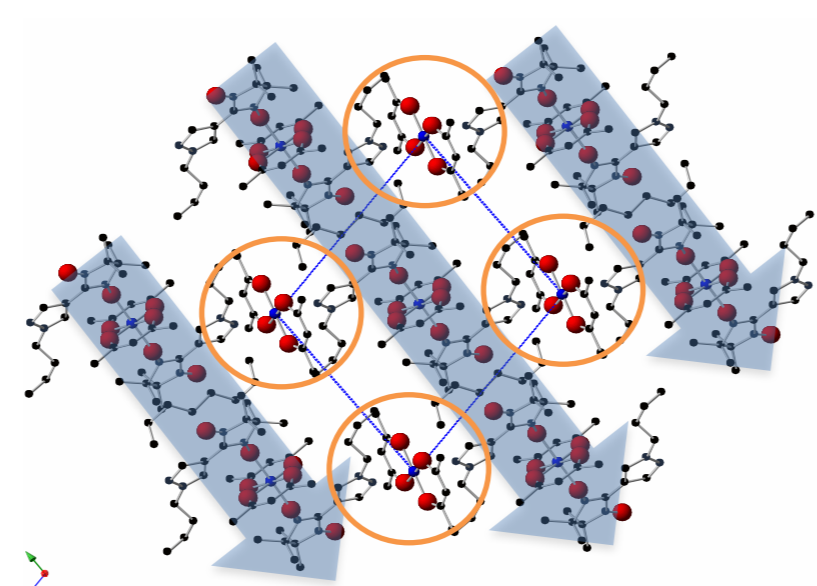
Metodologia de primers principis:

1. Anàlisi d'empaquetament cristal·lí en busca dels radicals candidats a presentar interacció
2. Càlcul dels acoblaments magnètics J_{AB} mitjançant diferències d'energies
 - CASSCF → (a altes T) caràcter multiconfiguracional
 - Funcions de base tipus ANO
 - Espais actius mínims:
 - (3,3) per a trímers $\begin{cases} E_{\text{LS1}} - E_{\text{HS}} = 3J_{\text{Cu-NN}} \\ E_{\text{LS2}} - E_{\text{HS}} = J_{\text{Cu-NN}} + 2J_{\text{NN-NN}} \end{cases}$
 - (2,2) per a dímers $E_{\text{LS}} - E_{\text{HS}} = 2J_{12}$
3. Construcció de la topologia magnètica
4. Càlcul de les propietats magnètiques macroscòpiques

Temperatura (K)	Ocupació NO			
	Orbital 266	Orbital 267	Orbital 268	
100	HS	1	1	1
	D1	1.409	1	0.591
	D2	1.298	1	0.702
145	HS	1	1	1
	D1	1.129	1	0.87
	D2	1.131	1	0.869
298	HS	1	1	1
	D1	1.010	1	0.989
	D2	1.037	1	0.962

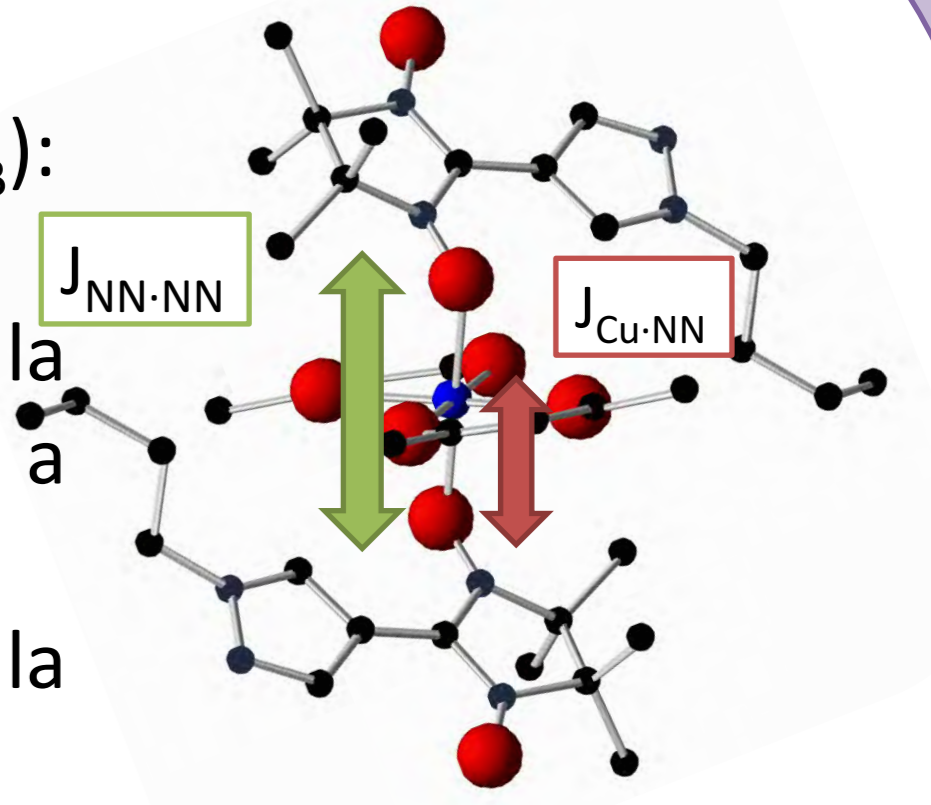
6. Conclusions

- El fenomen de «transició de spin» és degut a canvis estructurals dins de les tríades.
- La topologia magnètica resultant consisteix en cadenes 1D que no segueixen l'estructura de cadena polimèrica del cristall.
- Les tríades estan connectades magnèticament per NN.
- Les unitats Cu queden aïllades.
- Els resultats obtinguts a nivell CASSCF infravaloren les interaccions J_{AB} .
- Treball en curs:
 - Coexistència de dues fases (LT/HT) durant la transició.
 - Desordre dinàmic: l'estructura cristal·logràfica és una mitjana de LT/HT.



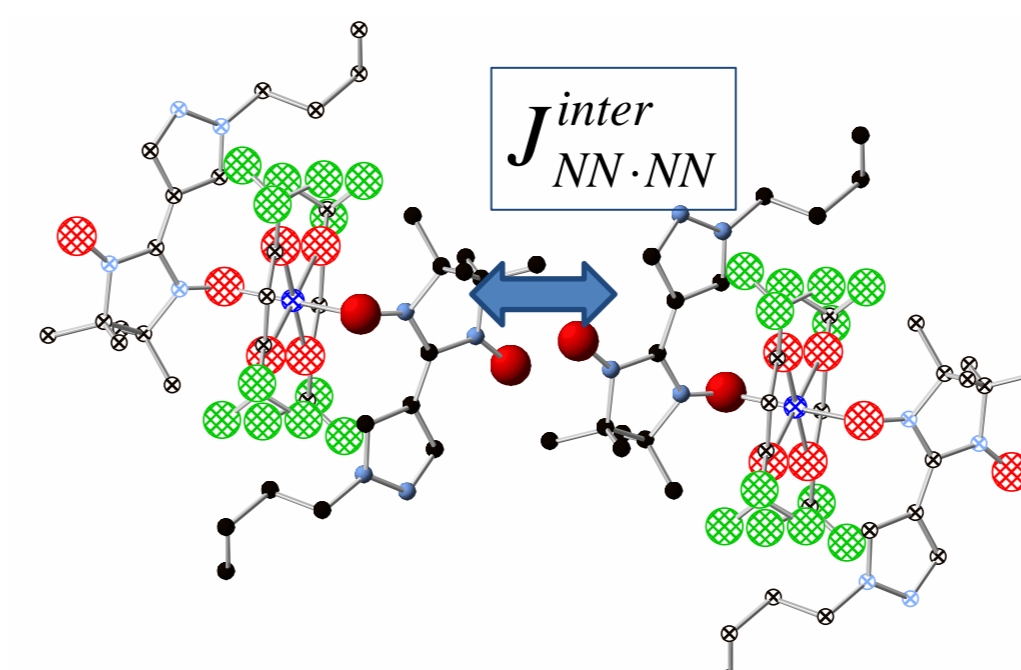
3. Interaccions intratríada

- La tríada és un trímer format pels radicals NN-Cu-NN.
- A causa de la simetria només tenim dos acoblaments (J_{AB}):
 - $J_{\text{Cu-NN}}$ (J_{AB} 1rs veïns), $J_{\text{NN-NN}}$ (J_{AB} 2ns veïns)
- Analitzant l'espai actiu del CASSCF veiem un canvi en la coordinació de l'orbital *d* del Cu amb la temperatura, a mesura que canvia l'eix elongat.
- $J_{\text{NN-NN}}$ es manté dèbilment ferromagnètic (FM) amb la temperatura.
- $J_{\text{Cu-NN}}$ és antiferromagnètic (AFM) abans de la transició de spin, i lleugerament FM després.



Temperature (K)	$J_{\text{NN-NN}}$ (cm^{-1})	$J_{\text{Cu-NN}}$ (cm^{-1})
100 K	2.9	-34.2
145 K	0.4	-1.8
298 K	0.07	2.0

4. Interaccions intertríades

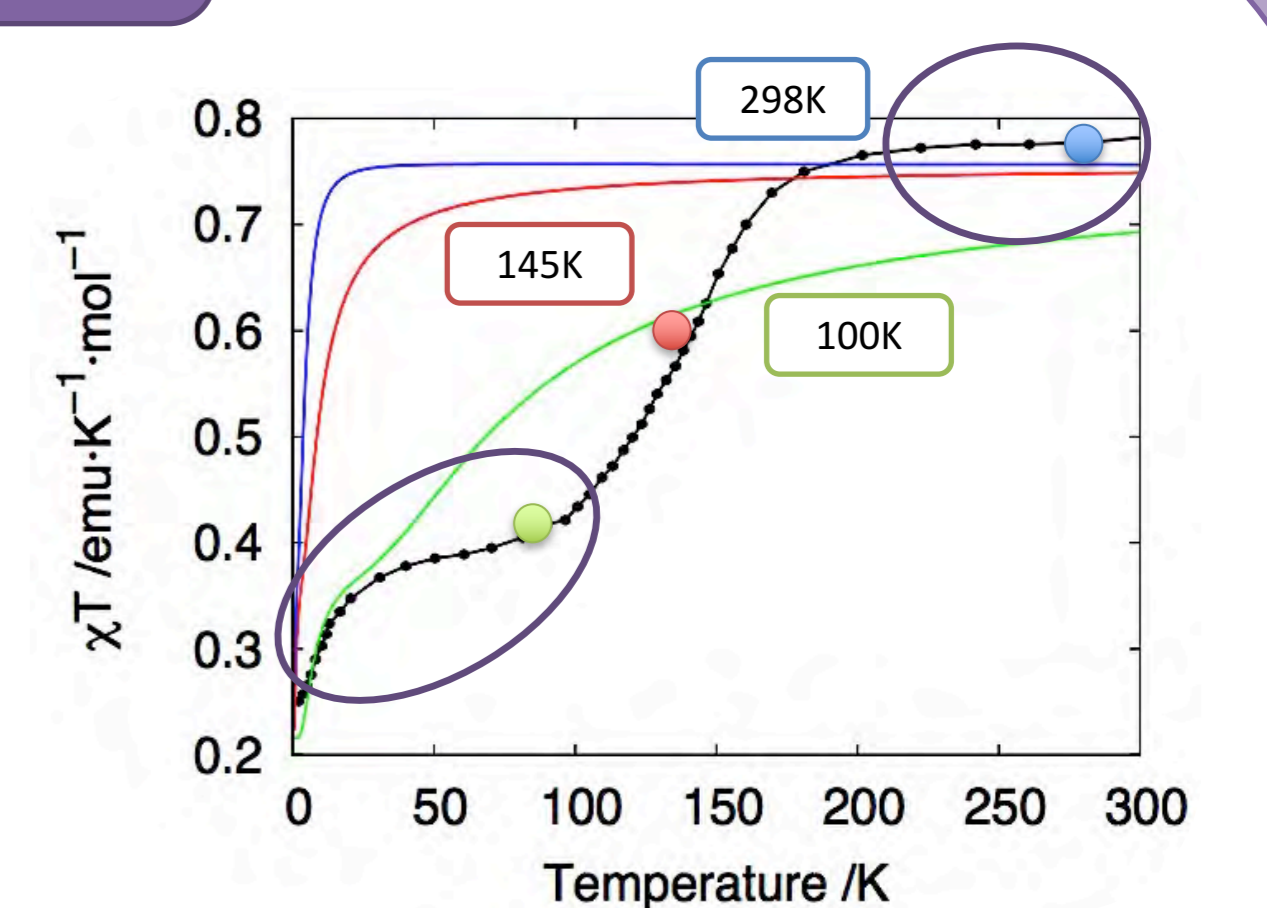
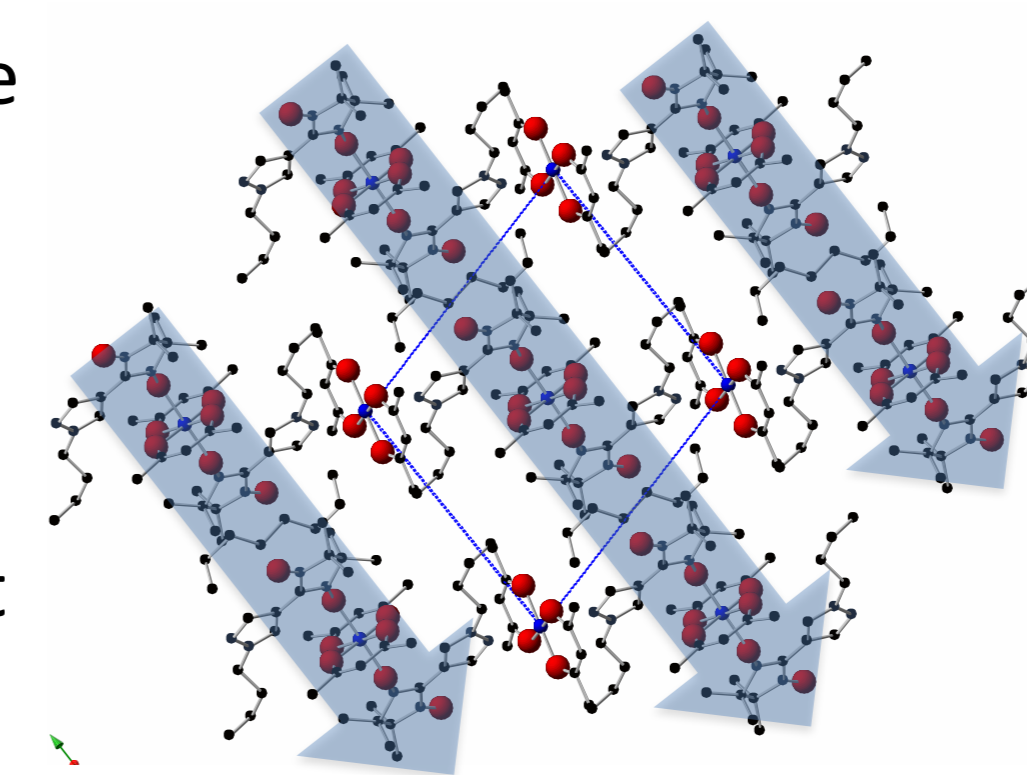


T / K	$J_{\text{NN-NN}}(\text{inter}) / \text{cm}^{-1}$			C...C / Å
	DFT	CAS(2,2)	DDCI [3]	
100	-9.5	-5.7	-8.3	6.01
145	-9.3	-5.4	—	5.95
298	-5.8	-3.6	-4.4	6.04

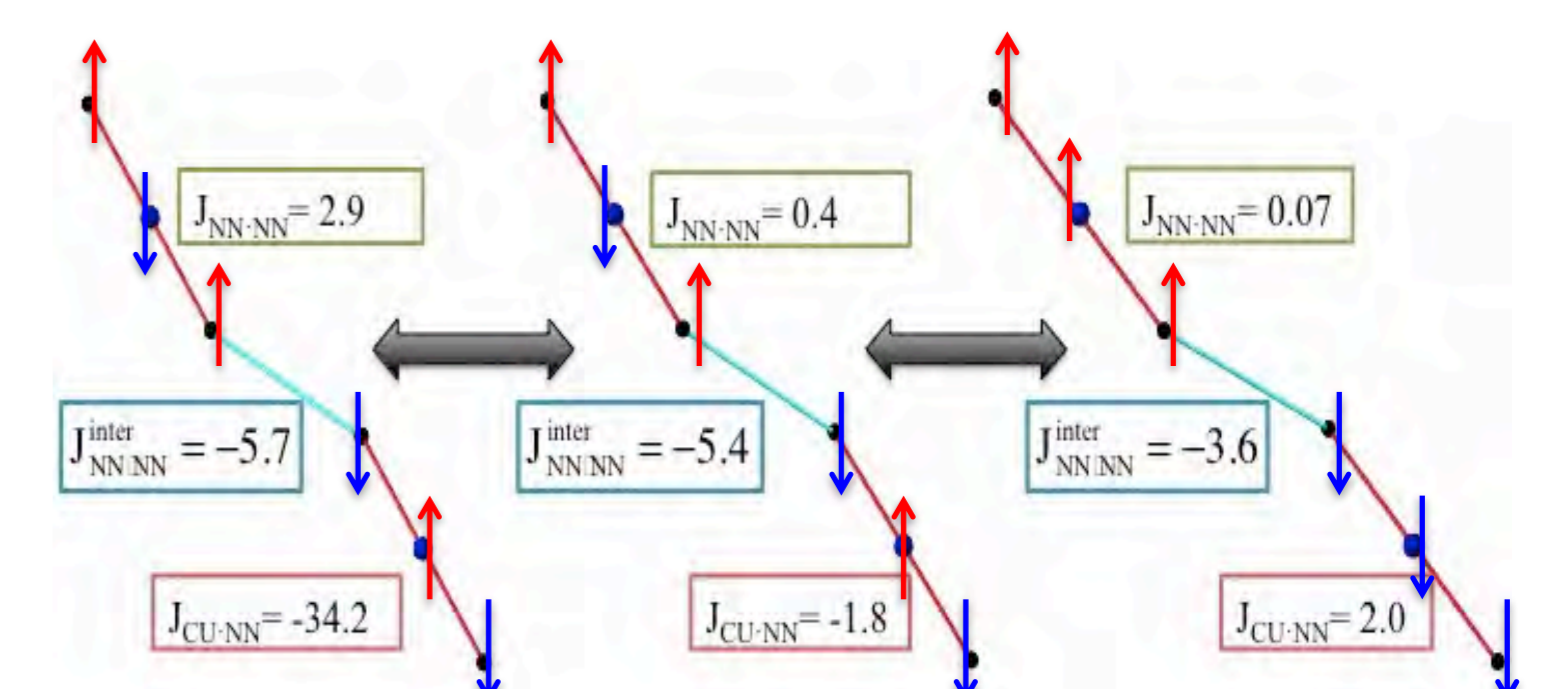
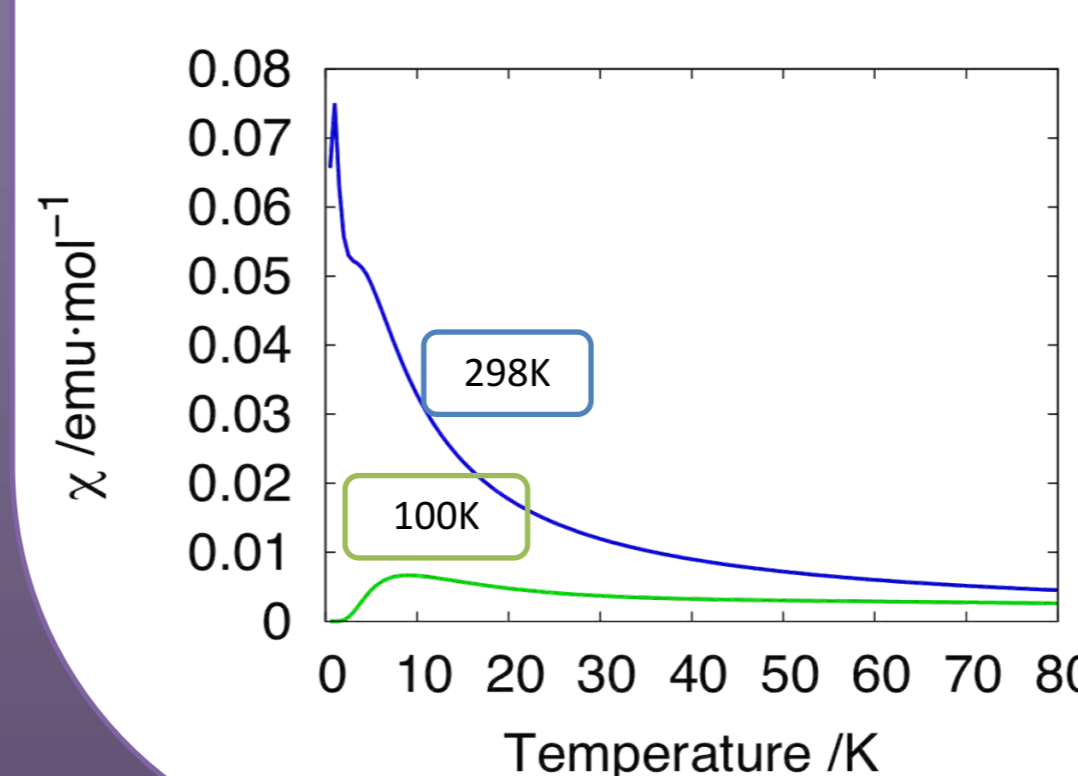
- La interacció entre NN de cadenes veïnes és l'únic acoblament no nul fora de tríada.
- Ha estat necessari reduir el sistema substituint àtoms per càrregues puntuals.
- $J_{\text{NN-NN}}$ no depèn de la temperatura.

5. Propietats magnètiques

- Topologia 1D de cadenes formades per tríades connectades magnèticament per NN



- Canvi en el comportament de totalment AFM a 100 K a localment FM, però globalment AFM, a 298 K
- Els resultats a 100 K i 298 K s'ajusten correctament a les dades experimentals
- Els resultats a 145 K no són representatius de la transició entre fases



[1] W.Linert, *Molecular Magnets: Recent Highlights*, (Springer, New York, 2003).

[2] S. L. Veber et al., "High-Field EPR Reveals the Strongly Temperature-Dependent Exchange Interaction in 'Breathing' Crystals $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{L}^{\text{R}}$," pp. 2444–2445, 2008.

[3] Jung, J. et al. "Mechanism of Magnetostructural transitions in copper-nitroxide based switchable molecular magnets: insights from ab initio quantum chemistry calculations". *Inorg.Chem* 54: 6891–6899 (2015).