

# Magnetismo molecular:

como transformar moléculas em magnetos? Uma abordagem racional

J. M. HERERRA, M. VERDAGUER\*

O magnetismo molecular é uma disciplina recente que engloba a concepção (design), síntese, estudo e utilização de novos objectos moleculares magnéticos com propriedades previsíveis. Neste artigo apresenta-se uma

revisão de alguns dos tópicos de investigação neste campo: como controlar o estado de *spin* em complexos com transição de *spin* e como transformar moléculas em magnetos tridimensionais.

## Palavras chave

Magnetismo Molecular, Interação de Permuta, Efeito de Túnel Magnético Quântico, Materiais Magnéticos Multifuncionais, Magnetos Monomoleculares, Nanomagnetismo, Fotomagnetismo

## Qual o significado de magnetismo molecular ?

• Magnetismo de moléculas ? • Medições magnéticas em moléculas ? • O modo como as moléculas adquirem propriedades magnéticas ?

Todas estas definições podem ser aplicadas mas este artigo tem por objectivo o magnetismo molecular definido como a disciplina que concebe, projecta e sintetiza materiais moleculares magnéticos com propriedades pré-determinadas, os caracteriza experimental e teoricamente e os aplica no fabrico de dispositivos. O magnetismo molecular surge, de certa forma, na sequência da magnetoquímica, conhecida como a caracterização magnética de sistemas químicos.

Esta disciplina encontra-se ainda na sua infância. Apesar de ser difícil propor uma data para o seu início, o artigo pioneiro de Bleaney e Bowers em 1951

propondo um modelo singleto ( $\uparrow\downarrow$ )-tripleto ( $\uparrow\uparrow$ ) simples para interpretar as propriedades magnéticas do acetato de cobre (II), um ano antes do refinamento da sua estrutura cristalina (figura 1), pode ser considerado um bom ponto de partida. Olivier Kahn, um investigador francês falecido prematuramente em 1999, foi um pioneiro entusiasta desta disciplina. No prefácio do seu livro "Molecular Magnetism" [1] escreveu: *"I have worked in the field of molecular magnetism for almost two decades and I have been more and more fascinated by the beauty of this area and by the diversity it presents ... Molecular magnetism is essentially multidisciplinary. First it involves synthetic chemistry ; one of its challenge is to design molecular systems that exhibit predictable magnetic properties. ... Second it uses ideas from theoretical chemistry. To design compounds with expected magnetic behaviour, it is necessary to use strategies that derive from an understanding of the underlying mechanisms of the phenomenon ... . Molecular magnetism also allows us to stress the limits of theoretical models used in other fields ... Last, molecular magnetism plays an important role in the emerging field of molecular electronics, i.e. the use of molecular systems in electronic circuits and devices."*

A concepção, pelo químico, está no centro do processo: « *Le chimiste crée*

*son propre objet ...* » escreveu Berthelot, um químico francês. Mas, na sua actividade multidisciplinar, o químico está rodeado por muitos cientistas, desde o quântico teórico ao engenheiro. Está também rodeado de biólogos, físicos e electrónicos (moleculares). Gostaríamos de abordar alguns exemplos que mostram que é possível trabalhar neste domínio de uma forma racional em vez de depender da serendipidade: que é possível conceber sistemas moleculares com uma propriedade magnética determinada (com transição de *spin*, ferromagnetismo ou antiferromagnetismo) através de uma selecção adequada da estrutura electrónica dos iões metálicos, da natureza dos ligandos em ponte e da simetria global do complexo.

Os passos seguidos na execução deste trabalho de pesquisa são: começar com uma ideia que permita obter uma propriedade (magnética), sintetizar e caracterizar (estrutural e magneticamente) os materiais, propor uma descrição fenomenológica, progredir para a teoria fundamental e depois para a próxima ideia, alimentada pela experiência. Estes passos triviais, aplicados com entusiasmo e com espírito crítico, permitem demonstrar que "funciona" e que é compensador construir o sólido magnético pretendido a partir de moléculas e usá-lo depois para obter dispositivos úteis. Para ter uma perspectiva mais vasta é necessário acrescentar

\* Chimie Inorganique et Matériaux Moléculaires, Unité CNRS 7071, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France. E-mail : miv@ccr.jussieu.fr

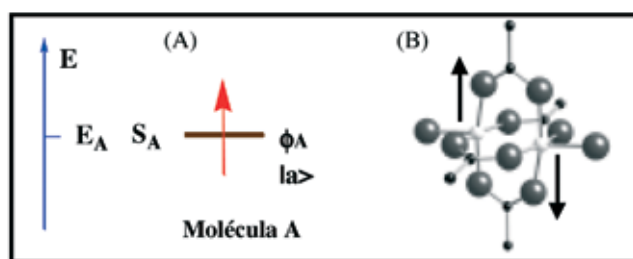
aplicações e necessidades sociais (conhecimento, comércio) à trilogia síntese química–medição física–teoria.

No espaço limitado deste artigo, não é possível apresentar uma visão exaustiva sobre o assunto, que pode ser encontrada em muitos livros e artigos de revisão [1-6]. Em vez disso, tentaremos ilustrar a abordagem racional para a síntese de materiais magnéticos moleculares com alguns exemplos seleccionados, essencialmente, do nosso trabalho: (i) campo de ligandos em sistemas com transição de *spin*; (ii) modelo de interacção de permuta em compostos polinucleares de metais de transição.

A especificidade dos sistemas magnéticos moleculares é a presença, na molécula, de electrões desemparelhados, tendo *spin*, e por isso um momento magnético (Fig. 1A). E o primeiro problema é como controlar o modo como dois *spins* vizinhos se « vêem » um ao outro: paralela ou antiparalelamente? (Fig. 1B)

### Campo de ligandos, transição de *spin* e dispositivos [6]

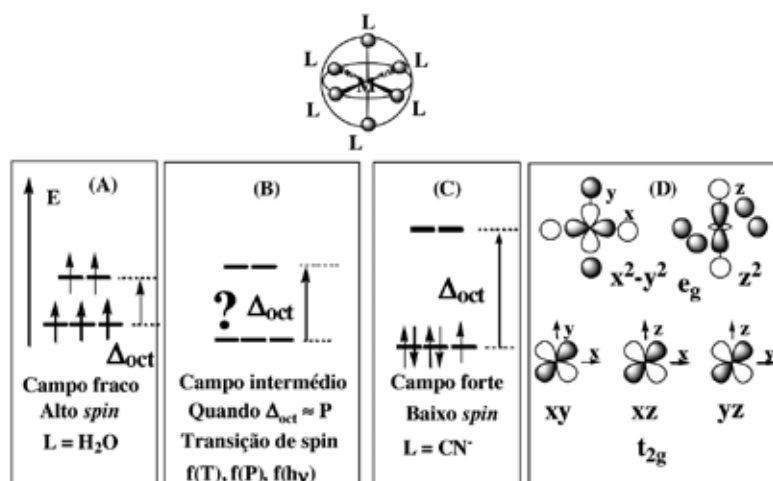
Em relação aos metais de transição, a teoria do campo de ligandos e a simetria estão, muitas vezes, na base do trabalho. O exemplo mais simples é a forma como o químico pode sintonizar o campo de ligandos em torno de um ião de um metal de transição através da selecção dos ligandos moleculares. A Fig. 2 esquematiza os três casos: campo elevado (baixo *spin*), campo baixo (alto *spin*) e campo intermédio (no qual surge a possibilidade de cruzamento de *spin* entre alto e baixo *spin*, a uma temperatura crítica específica). Os químicos sabem como sintonizar o desdobramento das orbitais através da alteração da natureza dos ligandos (usando interacções  $\sigma$ ,  $\pi$  e  $\pi^*$ , em moléculas inorgânicas e orgânicas). Esta flexibilidade química é usada na concepção de complexos cuja temperatura crítica é sintonizável para valores até ou acima da temperatura ambiente. Como a cor do composto é determinada pelas transições electrónicas envolvendo as orbitais d, a alteração de estado de *spin* é frequentemente acompanhada de uma altera-



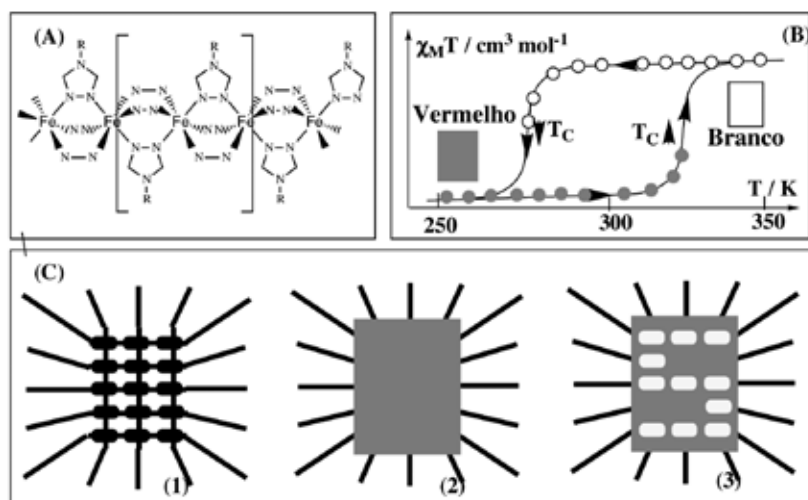
**Figura 1** a) O electrão desemparelhado (caracterizado por uma carga elemental, um momento magnético e *spin*) é descrito, numa molécula A, por uma função de onda  $\phi_A$  ou  $|\lambda\rangle$ . Ele está na origem das propriedades magnéticas moleculares e constitui também a sonda para as estudar ... ; b) Interação entre dois *spins* no acetato de cobre(II): paralela ou antiparalela? (ver texto)

ção de cor (por exemplo, cor vermelha a baixo *spin* e cor branca a alto *spin*). Também muito frequentemente, as interacções entre os complexos moleculares dão origem a um efeito de histerese: a temperatura crítica  $T_{\text{decrec}}$  (para a transição baixo *spin*  $\leftarrow$  alto *spin*) é diferente da temperatura crítica  $T_{\text{cresc}}$  (baixo *spin*  $\rightarrow$  alto *spin*). Nesta situação o comportamento do sistema é *biestável*, ou seja, numa determinada gama de temperaturas, podem existir dois valores de *spin*, dependendo do processo térmico: vindo de altas temperaturas, o sistema é de alto *spin* (e é branco), enquanto que indo de baixas temperaturas apresenta baixo *spin* (e exibe cor vermelha). Um sistema “ favorito”, estudado por O.

Kahn e muitos outros, e que consiste numa cadeia de tris- $\mu$ -triazole de Fe(II), é descrito esquematicamente na Fig. 3. Na realidade, este sistema é muito mais complexo, sendo composto por diferentes copolímeros. O fenómeno foi usado por uma indústria comercial em *displays* [7]. Neste exemplo típico, os químicos começaram por aplicar a teoria do campo de ligandos em torno do ião ferro(II), determinaram, por tentativa e erro, as interacções fracas nas cadeias e entre cadeias, variaram o substituinte R do triazole (Fig. 3A) ou alteraram o contra-anião entre cadeias. Deslocaram a temperatura crítica e a zona de histerese para valores em torno da temperatura ambiente (Fig. 3B) e projectaram



**Figura 2** Representação simples do campo cristalino das energias das orbitais d num complexo octaédrico. A “sintonia” do campo de ligandos permite ajustar o número de *spins* desemparelhados e, conseqüentemente, as propriedades magnéticas. Em D), mostra-se uma representação angular das orbitais d. A parte cinzenta corresponde a valores positivos da função de onda e a parte branca aos valores negativos. As orbitais são gerade, g (simétricas por inversão em relação ao núcleo). A notação  $e_g$  e  $t_{2g}$  provém da teoria de grupos ( $e_g$  corresponde a orbitais com simetria  $\sigma$ , duplamente degeneradas, e; enquanto que  $t_{2g}$  são orbitais de simetria  $\pi$ , triplamente degeneradas,  $\pi$ ).



**Figura 3** De um composto com transição de spin a um dispositivo : (A) catena-tris- $\mu$ -triazole de Fe(II) (parte dos ligandos e dos contra-íons foram removidos para melhorar a clareza), um sistema com transição de spin; (B) Susceptibilidade magnética do sistema mostrado em (A) e histerese em torno da temperatura ambiente : sistema de alto spin-cor branca e sistema de baixo spin-cor vermelha; (C) Display: (1) array de elementos de aquecimento e de arrefecimento e fios de ligação, (2) camada fina do sistema biestável com transição de spin (A) – quadrado cinzento, estado de baixo spin –; (3) display do número 5, através do aquecimento dos elementos apropriados para obter sistema de alto spin de cor branca [7].

um dispositivo útil (Fig. 3C). Além da utilização biomédica de espécies paramagnéticas como agentes de deslocamento químico em imagiologia médica, esta foi uma das primeiras aplicações reais de materiais magnéticos moleculares. Permanece ainda um forte impulso no domínio da transição de *spin*, para melhor compreender os fenômenos e descobrir novas aplicações (nanossensores, nanointerruptores,...).

### Um modelo “simples” de interação de permuta (modelo de Kahn e Briat, 1976) [1,8,9]

Um outro aspecto importante do magnetismo molecular é a capacidade de governar a interação entre electrões desemparelhados em posições *vizinhas* A e B e depois no sólido. Os modelos teóricos ajudam o químico a obter materiais com as propriedades pretendidas. Dados um electrão 1, *spin*  $S_1$  na posição A e um electrão 2, *spin*  $S_2$  na posição B, a ferramenta mais simples é o Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-van Vleck que exprime o acoplamento através de um factor escalar entre os vectores quânticos  $S_1$  e  $S_2$

$$H = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (1)$$

$J$  é a diferença entre a energia  $E_S$  do singlete ( $\uparrow\downarrow$ ) e a do tripleto ( $\uparrow\uparrow$ ),  $E_T$  :

$$J = E_S - E_T \quad (2)$$

A aproximação do hamiltoniano de *spin* é muito útil no magnetismo porque descreve bem a energia do sistema e permite obter parâmetros úteis ( $J$ ). Contudo não explica o fenómeno: a interacção entre electrões é, na maioria dos casos, não magnética mas electrostática, determinada pela permuta.

Retomemos a situação de dois electrões. Eles são descritos por duas funções de onda  $a$  e  $b$ , com a mesma energia  $\alpha$ . Há dois modelos quânticos principais para descrever a sua interacção: o esquema do electrão deslocalizado de Hund e Mulliken (para interacção forte) e o esquema do electrão localizado de Heitler e London (para interacção fraca). Kahn e Briat adaptaram este último modelo para a interacção fraca entre electrões

em sistemas magnéticos moleculares binucleares T-M-B-M-T (T representa o ligando terminal ; M um metal ; e B o ligando em ponte). Propuseram as aproximações seguintes : (i) apenas são considerados os electrões desemparelhados (electrões “activos”) ; (ii) os electrões são “localizados”, i.e. eles não têm tendência para saltar de um sítio para outro; (iii) a função de onda que os descreve é uma *orbital magnética* i.e. uma orbital molecular ocupada por um só electrão centrada nas orbitais d do metal e parcialmente deslocalizada pelos ligandos, como no complexo T-M-B.

As equações básicas que definem a interacção são as usadas para o estudo de ligação química:

Integrais mono-electrónicos [Equações (3)]:

$$\begin{aligned} S &= \langle a(1) | b(1) \rangle && \text{integral de sobreposição } (> 0) \\ \alpha &= \langle a(1) | h(1) | b(1) \rangle && \text{integral de Coulomb (energia da orbital) } (< 0) \\ \beta &= \langle a(1) | h(1) | b(1) \rangle && \text{integral de ressonância } (< 0) \end{aligned}$$

$h(1)$  é o hamiltoniano mono-electrónico :  $h = -1/2 \nabla^2 - 1/r_{1A} - 1/r_{1B}$

$m$  é a massa do electrão,  $r_{1A}$  e  $r_{1B}$  são as distâncias do electrão 1 aos núcleos A e B.

Integrais de dois electrões (usando o operador de repulsão interelectrónica  $1/r_{12}$  entre os electrões 1 e 2 à distância  $r_{12}$  um do outro); todos os integrais são positivos [Equações (4)]:

$$\begin{aligned} j_0 &= \langle a(1)a(2) | 1/r_{12} | a(1)a(2) \rangle && \text{integral de Coulomb de auto-repulsão (um centro)} \\ j &= \langle a(1)b(2) | 1/r_{12} | a(1)b(2) \rangle && \text{integral de Coulomb de auto-repulsão (dois centros)} \\ k &= \langle a(1)b(2) | 1/r_{12} | a(2)b(1) \rangle && \text{integral de Permuta} \end{aligned}$$

A função de onda de Heitler e London do estado fundamental,  $\Psi_{HL}$ , é simplesmente a combinação linear apropriada dos produtos  $a(1)b(2)$  e  $a(2)b(1)$ :

$$\Psi_{HL\pm} = N_{\pm} [a(1)b(2) \pm a(2)b(1)] \quad (5)$$

Em muitos casos, quando o acoplamento órbita-*spin* não é muito grande, a função de onda polieletrónica total do estado fundamental do sistema pode ser escrita como o produto de uma parte espacial  $\Psi_{\text{orbital}}$  e de uma parte de *spin*,  $\Psi_{\text{spin}}$

$$\Psi_{\text{total}} = \Psi_{\text{spin}} \times \Psi_{\text{orbital}} \quad (6)$$

Para dois electrões, os *spins* estão antiparalelos, com um singlete ( $\uparrow\downarrow$  ou  $\downarrow\uparrow$ , também escrito como  $\alpha(1)\beta(2)$  ou  $\alpha(2)\beta(1)$ ) ou paralelos, com três componentes do triplete ( $\uparrow\uparrow$ ).  $\alpha(1)$  significa que o *spin* 1 é para cima ( $\uparrow$ ,  $m_S = +1/2$ ) e  $\beta(2)$  significa que o *spin* 2 é para baixo ( $\downarrow$ ,  $m_S = -1/2$ ).

fundamentais determinados pela estrutura do material. É uma ferramenta fantástica para obter materiais magnéticos seguindo uma via racional. Porquê? O termo  $2k$  é positivo, e representa uma contribuição ferromagnética,  $J_F$ , que favorece o alinhamento paralelo dos *spins* e um estado fundamental triplete, enquanto que o termo  $4\beta S$  é a contribuição antiferromagnética,  $J_{AF}$ , que favorece um alinhamento antiparalelo dos *spins* e um estado fundamental singlete (Fig. 4). *Se o integral de sobreposição S for zero (ortogonalidade), resulta uma interacção ferromagnética; quando S é grande, prevalece a interacção anti-ferromagnética.*

Obtém-se uma expressão semelhante quando duas orbitais **a** e **b** são diferentes. Quando estão presentes vários electrões,  $n_A$  em A,  $n_B$  em B,  $J$  é descrito por uma soma de diferentes “percursos orbitais”  $J_{ab}$ , definidos como acima para

## Sintonizando o acoplamento antiferromagnético em sistemas binucleares $\mu$ -oxalato de cobre (II)

A eficácia do modelo é ilustrada, em primeiro lugar, para complexos binucleares  $\mu$ -oxalato (Ox) de cobre (II). Ilustra-se, na Fig. 5A o conceito de orbital magnética (i.e. uma orbital d parcialmente deslocalizada sobre o ligando) para o complexo mononuclear [tmenCuOx] (tmen = tetrametil-1,2-etanodiamina). Mais precisamente no caso de [tmenCuOx], a estrutura electrónica do Cu(II) é  $d^9$  e a orbital parcialmente ocupada é uma orbital antiligante  $x^2-y^2$ , do tipo  $e_g^*$ , uma orbital magnética designada por  $\phi_a$ . Na Fig. 5A, as linhas a tracejado em  $\phi_a$  esquemam as superfícies nodais entre as orbitais d e as orbitais do ligando.

Em segundo lugar, os complexos dinucleares de  $\mu$ -oxalato podem ser concebi-

Parte espacial:  $\Psi_{\text{orbital}}$

$N+[a(1)b(2) + a(2)b(1)]$ , simétrica

$N-[a(1)b(2) - a(2)b(1)]$ , antissimétrica

Idem

Idem

Parte de *spin*:  $\Psi_{\text{spin}}$

$[\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)]$ , antissimétrica, singlete

$[\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)]$ , simétrica, triplete ( $m_S = 0$ )

$[\alpha(1)\alpha(2)]$ , simétrica, triplete ( $m_S = +1$ )

$[\beta(1)\beta(2)]$ , simétrica, triplete ( $m_S = -1$ )

A simetria referida acima está relacionada com a permuta de dois electrões na função de onda total. Tendo em consideração o princípio de exclusão de Pauli (para fermiões,  $\Psi_{\text{total}}$  muda de sinal quando se permutam dois electrões), é fácil de concluir que o controle da simetria da parte espacial (à esquerda) permite o controle da simetria da parte de *spin* (à direita), i.e. das propriedades magnéticas (singlete ou triplete). Cálculos simples, embora morosos, permitem obter as expressões para as energias do singlete  $E_S$  ( $E_S = [2\alpha + \beta S + j + k] / [1 - S^2]$ ) e do triplete  $E_T$  ( $E_T = [2\alpha - \beta S + j - k] / [1 - S^2]$ ). Pode então obter-se a diferença energética (hiato) singlete-triplete  $J$ , que, até à primeira ordem em  $S$ , é dada por

$$J = E_S - E_T =$$

$$= [2k + 4\beta S - 2S^2(j + 2\alpha)] / [1 - S^4] \quad (7a)$$

$$J = E_S - E_T \approx 2k + 4\beta S = J_F + J_{AF} \quad (7b)$$

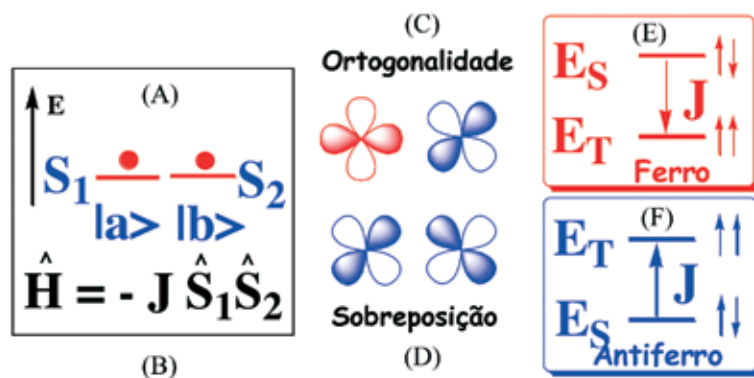
A expressão simplificada  $J \approx 2k + 4\beta S$  é muito útil pois relaciona um observável físico,  $J$ , com integrais quânticos

pares de orbitais **a** e **b** localizadas em cada posição, pesados pelo número de percursos de permuta (*exchange*) [1]:

$$J = (1/n_A \times n_B) \sum_{a,b} J_{ab} \quad (8)$$

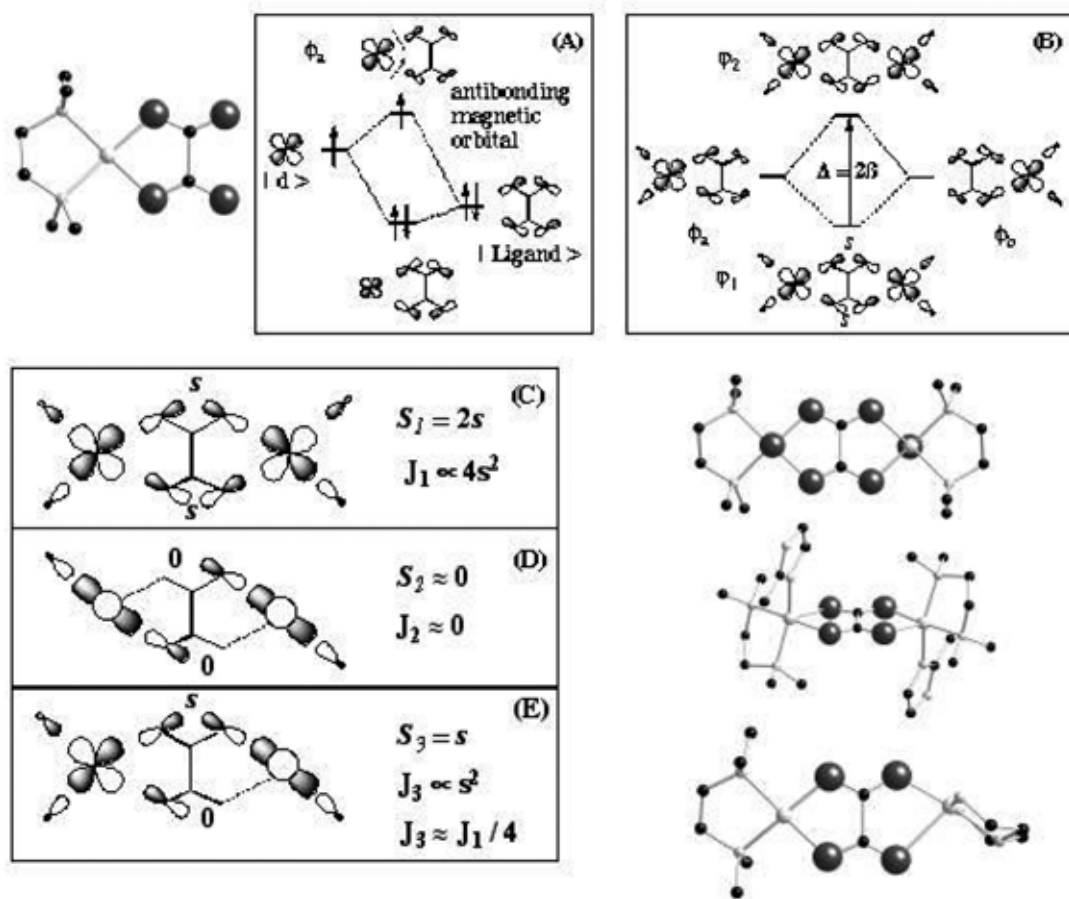
O modelo pode ser alargado para maiores dimensionalidades (uni- a tridimensional, ou seja, 1D a 3D) [1]. Usemo-lo!

dos para demonstrar simplesmente que a sintonia do integral de sobreposição  $S$  permite sintonizar o valor de  $J$  dado que  $J \approx 4\beta S$  ( $\propto S^2 \propto \beta^2 \propto \Delta^2$ ). A Fig. 5 (C, D e E) mostra as estruturas de três complexos **1**, **2** e **3**. Nas três estruturas cristalográficas mostradas, as distâncias Cu-Cu são próximas de 5.2 Å mas os va-



**Figura 4** (A) Eléctrons, spin e orbitais; (B) Hamiltoniano de Heisenberg; interacções orbitais associadas aos esquemas energéticos (em cima): ortogonalidade (C) e acoplamento ferromagnético (E); sobreposição (D) e acoplamento antiferromagnético (F).





**Figura 5** (A) O complexo mononuclear  $tmenCuOx$  e a sua orbital magnética; (B) orbitais moleculares obtidas a partir de duas orbitais magnéticas  $\phi_a$  e  $\phi_b$ ; (C) Estruturas dos complexos dinucleares  $\mu$ -oxalato de Cu(II) **1**, **2** e **3** e sobreposição das suas orbitais magnéticas. Interação de permuta no complexo de  $\mu$ -oxalato **1**; (A) Orbital magnética; (B) Interação entre duas orbitais magnéticas em **1**. Valores esquemáticos de sobreposição e de  $|J|$  calculados para os complexos **1**(C), **2** (D), **3** (E). [1]

lores experimentais das constantes de acoplamento  $J$  são significativamente diferentes:  $J_1 = -385 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_2 = -13 \text{ cm}^{-1}$ ,  $J_3 = -75 \text{ cm}^{-1}$ . O modelo de Kahn fornece uma explicação directa para a sintonia dos valores de  $J$ . No complexo dinuclear **1**,  $[tmenCuOxCutmen]^{2+}$  (Fig. 5C), com simetria planar, as duas orbitais magnéticas  $\phi_a$  e  $\phi_b$  estão no plano do ligando oxalato (ver Fig. 5B). Elas sobrepõem-se, resultando duas orbitais moleculares  $\phi_1$  e  $\phi_2$  separadas por um hiato  $\Delta = 2\beta_1$ . A constante de acoplamento  $J_1$  é proporcional a  $4\beta_1 S_1 \propto S_1^2$  em que  $S_1 = 2s$  ( $s$  é a sobreposição de um dos lados COO do oxalato em ponte, ver Fig. 5B e C):  $J_1 \propto 4s^2$ . No complexo dinuclear **2**,  $[dienCuOxCudien]^{2+}$ , ( $dien$  = dietilenotriamina; a figura representa de facto um complexo semelhante com ligandos  $tmen$  e metilimidazol), de simetria não planar, as duas orbitais magnéticas  $\phi_a$  e  $\phi_b$  estão, agora, em planos

perpendiculares aos ligandos oxalato em ponte, e o seu grau de sobreposição é muito baixo ( $S_2 \approx 0$ ) (Fig. 5D). A constante de acoplamento  $J_2$  é proporcional a  $S_2^2 \approx 0$ . Assim,  $J_2 \approx 0$ . No complexo dinuclear **3**,  $[dienCuOxCutmen]^{2+}$ , não planar e assimétrico ocorre uma situação intermédia (Fig. 5E): a orbital magnética  $\phi_a$  está no plano do ligando oxalato e  $\phi_b$  está num plano perpendicular, de modo que só se sobrepõem num dos lados:  $S_3 = s$ ,  $J_3 \propto s^2 \approx J_1/4$  enquanto que a razão dos valores experimentais é  $J_3/J_1 \approx 5$ . Mesmo com aproximações grosseiras, o resultado não é mau. Uma nota: o complexo **3** foi de facto sintetizado por um jovem químico espanhol, supervisionado por O. Kahn, para permitir esta demonstração. Em terceiro lugar, o passo seguinte é conseguir sintonizar a interacção antiferromagnética por alteração da ponte, com a mesma geometria planar: quando a sobrepo-

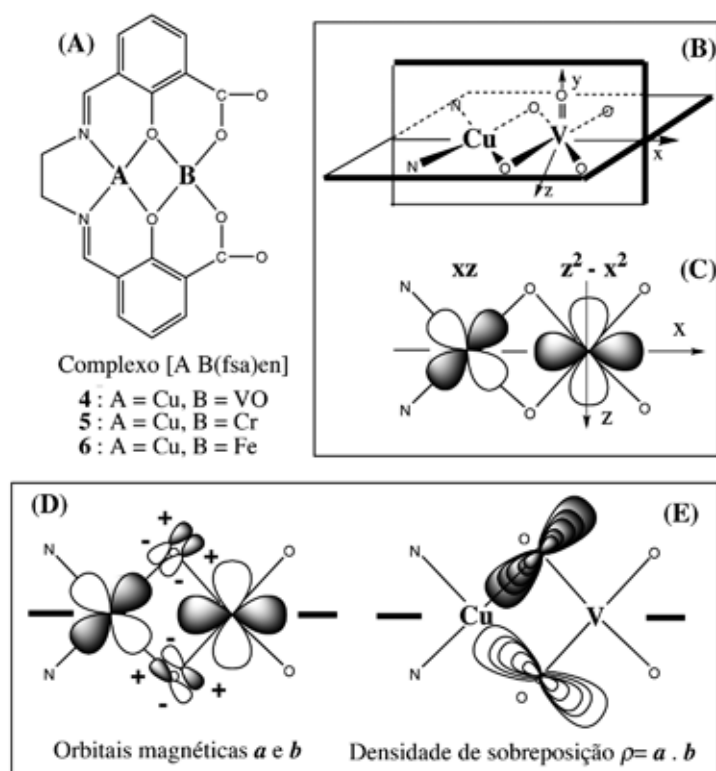
sição aumenta do oxalato  $[C_2O_4]^{2-}$  (ox) para oxamido (oa)  $[C_2O_2(NH)_2]^{2-}$  e ainda mais para tetratiooxalato  $[C_2S_4]^{2-}$  (tto), o acoplamento antiferromagnético aumenta no mesmo sentido. Os valores de  $J/\text{cm}^{-1}$  são:  $|J_{ox}| = 385 < |J_{oa}| = 480 < |J_{tto}| > 1000$ . O valor muito elevado de  $J$  foi previsto em 1985 para o complexo de  $\mu$ -tto, dois anos antes da publicação do valor experimental em 1987! O modelo foi assim usado para prever correctamente o elevado valor de  $J_{tto}$ . A principal conclusão a retirar destes exemplos é que o modelo funciona bem para controlar as situações antiferromagnéticas. Será ele útil para o ferromagnetismo?

#### Acoplamento ferromagnético num sistema binuclear cobre(II)-vanadilo(IV) [1]

O modelo prevê que ocorra ferromagnetismo quando o integral de sobre-

posição entre as orbitais magnéticas for zero, *i.e.* quando as orbitais magnéticas forem ortogonais. Sabemos, da experiência do dia-a-dia e do conhecimento de conceitos básicos da teoria das orbitais moleculares, que o oxigénio molecular que respiramos constantemente é paramagnético já que possui dois electrões em duas orbitais moleculares degeneradas *ortogonais* (*i.e.* o integral de sobreposição  $S$  é estritamente nulo,  $J = 2k > 0$ ). É difícil obter uma geometria com uma situação ortogonal a partir de um único tipo de ião de um metal de transição. Em vez disso, quando se usa um ligando como  $H_4(fsa)en$  ( $H_4(fsa)en = N,N'-(2-hidroxi-3-carboxibenzilideno)$  etanodiamina) que possui duas posições de ligação A e B (Fig. 6A), é possível preencher a posição A com um catião A ( $Cu^{II}$  por exemplo,  $d^9$ ) e a posição B com um catião B ( $V^{IV}O$  por exemplo,  $d^1$ ), para obter o complexo **4** (Fig. 6A) (Kahn, Journaux et al.). O grupo VO fica perpendicular ao plano da molécula. O único elemento de simetria é o plano horizontal  $xy$  definido pelos átomos Cu, V e O (Fig. 6B); o grupo de simetria pontual da molécula é  $C_s$ ; a orbital magnética para  $VO(IV)$  é do tipo  $z^2 - x^2$ , com simetria  $a'$  (simétrica na reflexão através do plano  $xy$ ) e a orbital magnética do  $Cu(II)$  é do tipo  $xz$ , simetria  $a''$  (antissimétrica na reflexão através do plano  $xy$ ). O leitor pode “saltar” os pormenores da demonstração da simetria e observar apenas a Fig. 6C, podendo constatar que a ortogonalidade é óbvia. Mais uma vez, o complexo foi especialmente concebido para esta demonstração. O. Kahn forneceu ainda uma explicação pictórica simples para a importância da constante de acoplamento  $J$  ( $J = +118 \text{ cm}^{-1}$ ) mostrando que a densidade de sobreposição,  $\rho(i) = a(i) \times b(i)$ , pode ser elevada em  $CuVO(fsa)en$ , nas duas pontes oxo (Fig. 6D, E).

Uma outra demonstração do poder do modelo é o ferromagnetismo em  $Cu(II)Cr(III)(fsa)enCl$ , complexo **5** na Fig. 6A. A configuração electrónica do ião  $Cr(III)$  é  $d^3$  e a do ião  $Cu(II)$  é  $d^9$ . A orbital de  $Cu(II)$  é ortogonal às orbitais de  $Cr(III)$ : há três percursos de orbitais ferromagnéticas entre  $yz$  (de simetria  $b_2$ ) do ião  $Cu(II)$  e  $xy$  (com simetria  $a_2$ ),  $xz$  (simetria  $b_1$ ) e  $z^2 - y^2$  (simetria  $a_1$ ) do



**Figura 6** Ferromagnetismo e densidade de sobreposição:

(A) complexos bimetalicos  $ABfsa(en)$ ; (B) geometria em  $CuVOfsa(en)$ ; (C) identificação das orbitais  $d$  ortogonais; (D) orbitais magnéticas em  $CuVOfsa(en)$ , as orbitais  $p$  nas pontes oxo foram separadas para facilitar a visualização; (E) densidade de sobreposição em  $CuVO fsa(en)$ , elevada nas pontes oxo [1].

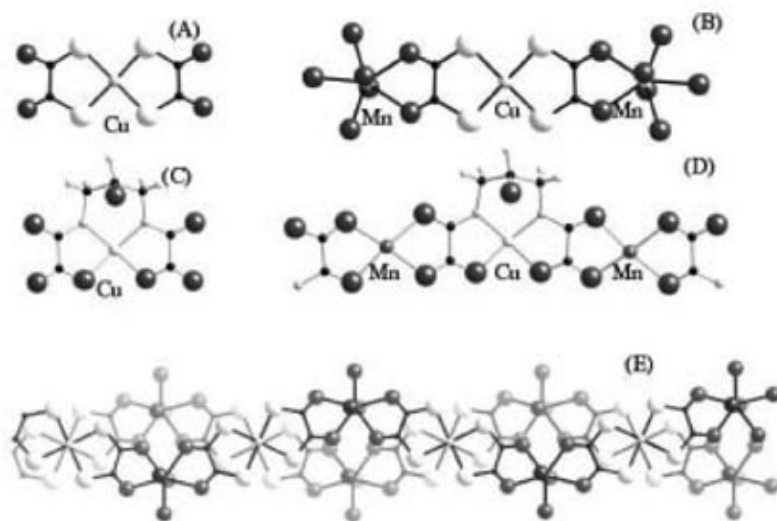
ião  $Cr(III)$ . O valor de  $J$  é positivo e o estado fundamental do complexo é  $S_T = S_A + S_B = 1/2 + 3/2 = 2$ . Entre muitos outros exemplos de acoplamento ferromagnético obtido em consequência da ortogonalidade das orbitais magnéticas de electrões localizados, um exemplo muito interessante na química orgânica é o caso do dinitroxiadamantano, por Rassat et al., em que a ortogonalidade entre as orbitais  $\pi$  de dois radicais nitróxido é assegurada pela simetria natural do adamantano. Mas é difícil de conseguir a ortogonalidade estrita. São necessárias outras ferramentas para conceber sistemas magnéticos. Uma das mais eficientes é o *ferrimagnetismo*.

### Ferrimagnetismo: outra forma eficiente de obter estados fundamentais magnéticos

Mais uma vez, a ideia é muito simples: se a sobreposição é a regra (conduzindo portanto a um acoplamento antiferro-

magnético), é possível utilizar dois *spins*,  $S_A$  ( $\downarrow$ ) e  $S_B$  ( $\uparrow$ ), com diferentes valores, nos centros A e B. O estado de *spin* fundamental  $S_{Total}$  é ainda magnético:  $S_T = |S_A - S_B| \neq 0$ . O *spin* total é menor do que no caso do acoplamento ferromagnético ( $S_T = S_A + S_B$ ), mas não é zero ( $\downarrow\uparrow$ ): este é um outro exemplo de uma situação dialéctica em que um fenómeno (antiferromagnetismo) dá origem a um fenómeno oposto (magnetismo) ... A situação e a ideia foram evidenciadas pela primeira vez em perovskites tridimensionais por Néel nos anos 40. Foi um dos feitos que o conduziu à obtenção do Prémio Nobel [10].

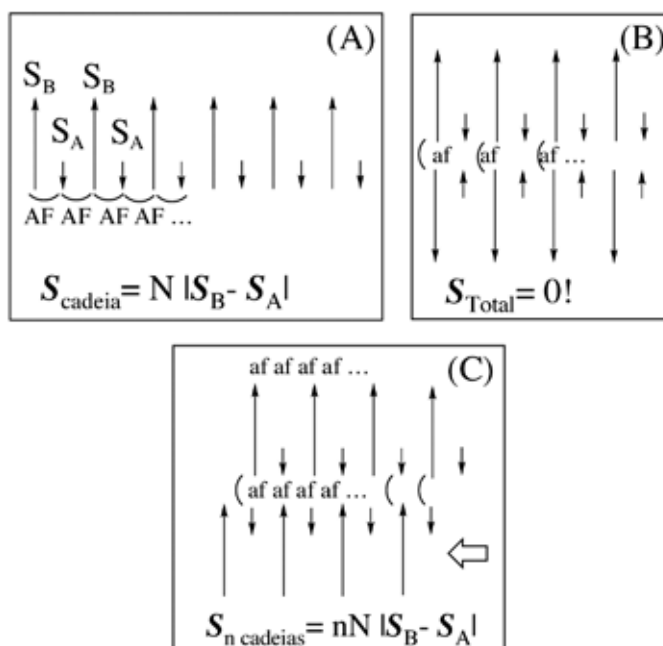
O primeiro exemplo de ferrimagneto molecular é o complexo binuclear  $Cu(II) Fe(III)(fsa)en$  (complexo **6**, Fig 6A). Há uma orbital magnética no cobre(II),  $yz$ , de simetria  $b_2$ . O ião  $Fe(III)$  possui configuração electrónica  $d^5$ . Entre as cinco orbitais magnéticas pertencentes às simetrias  $a_1$  ( $x^2$ ),



**Figura 7** (A)  $[\text{Cu(II)(dto)}]$ ; (B) fragmento da cadeia de  $\text{CuMn(dto)}$ ; (C)  $\text{Cu(II)(pba-X)}$ ,  $\text{X=H}$  ou  $\text{OH}$ ; (D) fragmento da cadeia de  $\text{CuMn(pba-X)}$ ; (E) duas cadeias de  $\text{CuMn(dto)}$  no cristal.

$a_1 (z^2 - y^2)$ ,  $a_2 (xy)$ ,  $b_1 (xz)$  e  $b_2 (yz)$ , uma delas,  $yz$ ,  $b_2$ , sobrepõe-se fortemente com uma orbital de cobre(II). Esta possibilita um percurso fortemente antiferromagnético (AF), maior do que os fracamente ferromagnéticos (F) de

que resulta a observação de um acoplamento global antiferromagnético entre cobre(II) e ferro(III). O complexo **6**, ferrimagnético, possui o mesmo estado fundamental,  $S = 2$ , que o complexo **5**,  $\text{CuCr}$ , que é ferromagnético.

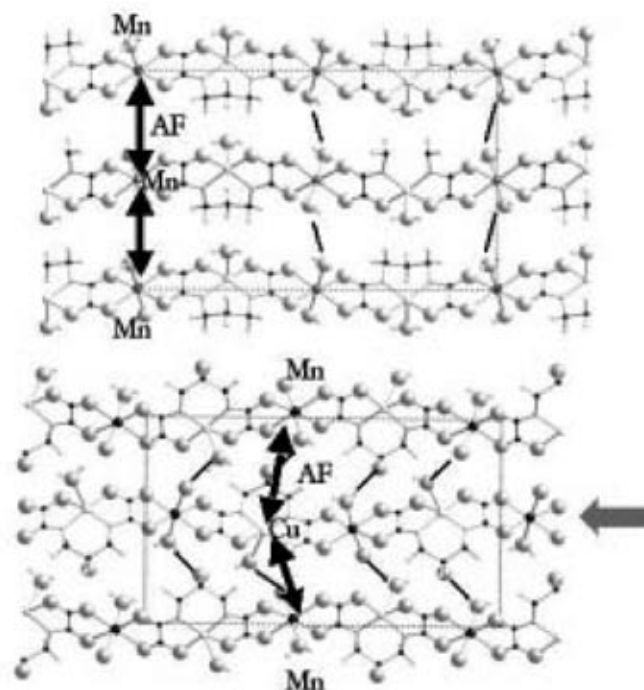


**Figura 8** (A) Estrutura de spin esquemática numa cadeia ferrimagnética; (B) acoplamento antiferromagnético entre cadeias ferrimagnéticas (decepcionante); (C) plano ferrimagnético através de engenharia de cristal (simples e inteligente, ver texto)

### Um passo em frente: sistemas ferrimagnéticos unidimensionais (1D) [1,11]

Todos os exemplos mencionados até aqui são sistemas binucleares, com dimensionalidade zero (0D). O modelo pode ser estendido a sistemas com uma, duas ou três dimensões (1D, 2D, 3D), se observarmos que fundamentalmente, a interação de permuta é uma interação de *curta distância*: muitas vezes, apenas as interações entre vizinhos próximos são importantes. Pode prever-se a interação apenas com base na análise da interação entre os primeiros vizinhos. Aqui, abordaremos apenas um exemplo, as cadeias ferrimagnéticas, dado que este exemplo mostra, de forma elegante, a capacidade especial do magnetismo molecular para encontrar respostas simples a questões difíceis, indo da engenharia *molecular* à engenharia *supramolecular*. Nos anos 80, seguindo ideias de Kahn, foi descoberta uma nova classe de compostos de coordenação, obtidos a partir do precursor molecular bis[ditiooxalatometalato(II)]  $[\text{M(dto)}]^{2-}$  (Fig. 7A), e que consistem em cadeias bimetalicas ordenadas  $[\text{M(II)(dto)}_2 \text{Mn(II)(H}_2\text{O)}_3 \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}]$  ( $\text{M} = \text{Cu, Ni, Pd, Pt}$ ) apresentadas na Figura 7B e E. O derivado  $\text{Cu(II)Mn(II)}$  ( $\text{CuMn(dto)}$ ) constitui a primeira cadeia *ferrimagnética*. A interpretação orbital é exactamente a mesma que foi dada acima para o complexo  $\text{Cu(II)Fe(III)}$ , mas agora, a interação antiferromagnética intracadeia conduz a ferrimagnetismo a 1D, i.e. a uma alternância de *spins* de diferente magnitude para cima e para baixo, originando (a  $T=0\text{K}$ ) um estado fundamental magnético com *spin* infinito  $S_T = N |S_A - S_B|$  ( $N$  é o número de pares AB na cadeia (Fig. 8A)). Tal valor elevado de *spin* é progressivamente obtido quando a temperatura diminui de modo que o comprimento de correlação (distância ao longo da qual os *spins* se mantêm perfeitamente ordenados) aumenta. Quando  $|J_{\text{intracadeia}}| \gg k_B T$ , uma interação muito fraca intercadeias  $J'_{\text{intercadeias}}$  (i.e.  $\text{Mn-Mn}$ ) pode provocar um acoplamento antiferromagnético entre cadeias e conduzir a um frustrante estado fundamental diamagnético (Fig. 8B). Isso ocorre, de facto, em  $\text{CuMn(dto)}$ .

**Figura 9** Interações entre cadeias de  $\text{CuMn(pba)}$  (em cima, como na Fig. 8B, estado fundamental singlete) ; cadeias de  $\text{CuMn(pbaOH)}$  (em baixo, como na Fig. 8C, magneto de base molecular).



O exemplo mostra contudo que para obter cadeias com ordenamento ferrimagnético, é possível ultrapassar os impedimentos entrópicos e cinéticos usando (i) um ligando assimétrico (dto) para ligar diferentes íons de metais de transição (o enxofre (S) liga-se preferencialmente ao cobre) ; (ii) um complexo dianiónico bis-quelante, *i.e.* o cuprato (II) de bis-ditiooxalato,  $[\text{Cu(dto)}_2]^{2-}$ , como um ligando de base de Lewis: para construir estruturas moleculares complexas, podem usar-se como blocos de construção unidades pré-sintetizadas (complexos usados como ligandos).

### Nascimento do primeiro magneto bimetalico ferrimagnético: da engenharia molecular à engenharia de cristal

Recorrendo à mesma estratégia, Kahn *et al* usaram o complexo  $[\text{Cu(pba)}]^{2-}$ ,  $[\text{pba} = 1,3 \text{ propileno-bis-oxamato}]$  (Fig. 7B) para obter a cadeia ferrimagnética  $\{\text{Mn(II)(H}_2\text{O)}_2[\text{Cu(III)(pba)(H}_2\text{O)}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  [Fig. 7C], cujo estado fundamental – a baixa temperatura – é diamagnético (um singlete,  $S=0$ ) como  $\text{CuMn(dto)}$ . A engenharia molecular para construir a cadeia bimetalica ordenada funciona adequadamente mas as interações cristalinas

não são controladas e conduzem a um estado não magnético. Contudo, aqui, uma ideia simples conduziu O. Kahn a propor uma estratégia de *spin* para deslocar metade das cadeias de meio parâmetro de célula, de modo que surge uma interação antiferromagnética entre os *spins* elevados de uma cadeia e os spins baixos das cadeias vizinhas,  $J'_{\text{intercadeias}}$ . A observação da Fig. 8C permite concluir, simplesmente, que todos os *spins* elevados estão agora alinhados paralelamente, tal como acontece com os *spins* baixos mas na direcção oposta: surge assim um ferrimagneto 2D. A segunda ideia foi conseguir obter a estratégia de *spin* através da modificação química do ligando pba para o seu derivado hidroxilo (pbaOH, Fig. 7B,  $X = \text{OH}$ ) de modo que a rede de interações por ligações de hidrogénio entre cadeias é alterada e consegue-se obter quase totalmente o deslocamento pretendido como se mostra na Fig. 9. Deste modo, o químico evolui da engenharia *molecular* para a engenharia de *cristal*. O primeiro ferrimagneto bimetalico ordenado tridimensionalmente foi obtido no contexto de um conjunto de condições racionais, seguindo um outro magneto de base molecular publicado uns meses antes e obtido por Miller *et al* por acaso. Em ambos os casos, a temperatura de

transição para um estado magnético ordenado (temperatura de Curie,  $T_C$ ) é muito baixa, próxima de 5K, mas a conclusão importante é a de que se *podem usar moléculas para obter magnetos*. Para aumentar a temperatura de Curie, seguiu-se um trabalho de síntese de novos sistemas 1D bimetalicos por diferentes grupos e que permitiu reunir uma quantidade de resultados sem, contudo, aumentar muito  $T_C$ . Neste ponto da história, o leitor pode concluir que (i) a utilização do modelo orbital simples de Kahn conduziu os químicos a sintetizar novos sistemas em que moléculas, adequadamente inseridas no sólido, deram origem a magnetos; (ii) o próximo desafio, para obter materiais facilmente utilizáveis em aplicações, é o aumento da temperatura de Curie. A ideia mais simples para atingir este objectivo consiste em aumentar a dimensionalidade das interações: para obter ordem magnética a 3D, é adequado ter fortes interações de permuta segundo as *três direcções do espaço*. Nós aplicamos esta ideia trivial desde 1991 a uma classe bem conhecida de compostos, os análogos magnéticos do azul da Prússia que conduziram à obtenção do primeiro ferromagneto bimetalico ordenado à temperatura ambiente.



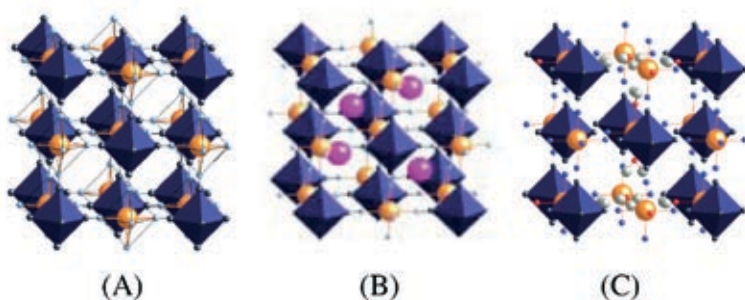
## Análogos magnéticos do azul da Prússia: sistemas antigos e novos materiais [12]

Para obter redes tridimensionais de base molecular, a utilização de blocos de construção octaédricos é obviamente a abordagem mais simples. Entre os precursores octaédricos  $[ML_6]$ , os mais estáveis e mais inertes são hexacianometalatos  $[M(CN)_6]$ : aniões de  $[B(III)(CN)_6]^{3-}$  ( $B = Cr, Mn, Fe, Co$ ) que constituem bases de Lewis adequadas para serem combinadas com ácidos de Lewis divalentes paramagnéticos  $A(II)$  ( $A = Cu, Ni, Co, Fe, Mn, \dots$ ) para se obter uma vasta família de análogos do azul da Prússia, conhecido desde o início do século XVIII. Eles apresentam a estrutura cúbica de facas centradas que se mostra na Fig. 10.

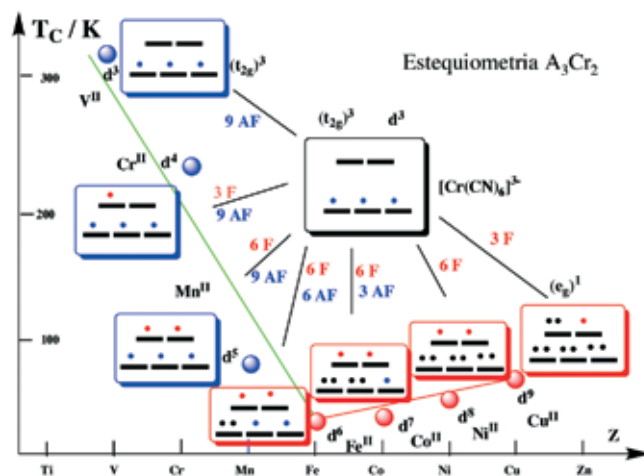
Os azuis da Prússia permitem (i) desenvolver interações orbitais segundo as três direcções espaciais; (ii) acomodar, com total liberdade de escolha dos iões paramagnéticos A e B inseridos na rede cúbica e portanto oferecer uma grande flexibilidade de concepção de materiais magnéticos; (iii) controlar eficientemente a natureza e amplitude da interacção de permuta entre A e B dada a elevada simetria do sistema, com alinhamento A-CN-B linear; (iv) variar o número  $z$  de vizinhos magnéticos em torno de B e A através da estequiometria [i.e.  $z = 6$  para  $A_1B_1$  (Fig. 10A, B) e  $z = 4$  para  $A_1B_{2/3}$  também referido como  $A_3B_2$  (Fig. 10C)]. Este último ponto é importante, dado que, segundo Néel, a temperatura de Curie  $T_C \propto z|J|$  [12].

Após o trabalho pioneiro de Anderson (Prémio Nobel da Física), de Bozorth nos

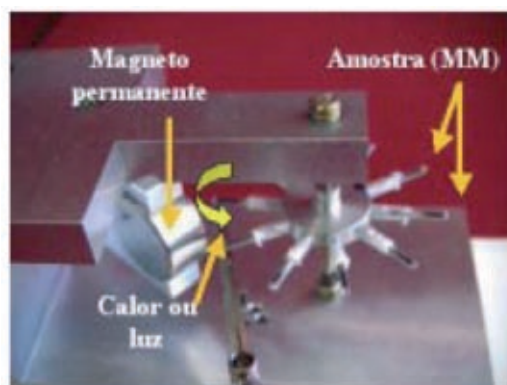
anos 50 e de Klenze nos anos 80, os resultados de Babel em Marburg conduziram ao ferrimagnético  $Cs(I)Mn(II)[Cr(III)(CN)_6]$ , com uma temperatura de Curie acima da temperatura (de ebulição) do azoto líquido,  $T_C = 90$  K. A aplicação do modelo de Kahn a este sistema permite compreender que na posição B, apenas as orbitais  $t_{2g}$  (com simetria  $\pi$ , Fig. 2D) são relevantes enquanto que na posição A, quer  $t_{2g}$  quer  $e_g$  (Fig. 2D) estão presentes. Dois tipos de percursos orbitais são possíveis: percursos ferromagnéticos  $t_{2g}-e_g$  e antiferromagnéticos,  $t_{2g}-t_{2g}$  (Fig. 11). Sabemos já que a constante de acoplamento  $J$  é a soma de interacções em competição (Equação 8). O número de percursos orbitais de permuta mostra-se na Fig. 11, para o caso de uma série de análogos do azul da Prússia  $A(II)_3[Cr(III)(CN)_6]_2$  em que  $A(II)$  varia de  $Cu(II)$  a  $V(II)$ . A selecção adequada da configuração electrónica de  $A(II)$  permite sintonizar o sinal e a magnitude de  $J$ : há apenas percursos ferromagnéticos nos pares  $Cr(III)Cu(II)$  e  $Cr(III)Ni(II)$ , apenas percursos antiferromagnéticos em  $Cr(III)V(II)$  e uma competição entre ferro e antiferro nos outros casos. O acoplamento ferromagnético  $Cr(III)Ni(II)$  é bastante forte dado que existe uma elevada densidade de sobreposição no átomo de azoto do cianeto e, de facto, no caso do análogo  $Cs(I)Ni(II)Cr(III)$  atinge-se  $T_C = 90$  K ( $J \approx 25$  K) [publicado no *Journal of the American Chemical Society*, 1992]. Se pretendermos aumentar o valor de  $J$  antiferromagnético, é necessário diminuir e suprimir os percursos ferromagnéticos. O aumento de  $T_C$  na série  $Cr(III)Mn(II)$ ,  $Cr(II)$  e  $V(II)$ , em que os percursos ferromagnéticos são progressivamente suprimidos, é particularmente notável: de  $T_C \approx 66$  K com  $Mn(II)$ ,  $T_C \approx 240$  K com  $Cr(II)$  [publicado na *Science*, 1993] ao valor mais elevado de  $T_C$  (de 315 K) obtido para o derivado de  $V(II)$ , próximo de  $V(II)_3[Cr(III)(CN)_6]_2$ , abreviadamente  $V_3Cr_2$ , onde apenas estão presentes termos antiferromagnéticos [publicado na *Nature*, 1995]. Quatro notas podem ser aqui úteis: (i) este é o primeiro magneto de base molecular sintetizado racionalmente cujo  $T_C$  é superior à temperatura ambiente. O derivado  $V(TCNE)_x$  de Miller foi o primeiro magneto de base mo-



**Figura 10** Estruturas esquemáticas de análogos do azul da Prússia: (A)  $A_1[B(CN)_6]_1$ ; (B)  $C(I)_1A(II)_1[B(III)(CN)_6]_1$ ; (C)  $A(II)_1[B(III)(CN)_6]_{2/3} \cdot nH_2O$ . As posições B são octaedros a escuro, as posições A são esferas cinzentas claras, as posições C são esferas cinzentas escuras. Os átomos de C e N são esferas pequenas a preto e cinzento, respectivamente.



**Figura 11** Temperatura de Curie  $T_C$  para análogos do azul da Prússia com estequiometria  $A_3Cr_2$  em função de  $Z$ , o número atômico do cátion A. A configuração electrónica de  $Cr(III)$  em  $[Cr(CN)_6]^{3-}$  e dos iões metálicos  $A(II)$  permite determinar a natureza e número de percursos de permuta, ferromagnéticos (F) ou antiferromagnéticos (AF).



**Figura 12** Uma roda magnética, transformando luz em energia mecânica

lecular acima da temperatura ambiente, obtido por serendipidade e não através de uma abordagem racional; (ii) o ferromagnetismo está associado ao vanádio e ao crômio devido à estequiometria  $V_3/Cr_2$ ; (iii) a temperatura de Curie pode ainda ser aumentada de várias formas: melhorando a cristalinidade da amostra ou aumentando o número de vizinhos magnéticos  $z$ , por alteração da estequiometria. Numa amostra com estequiometria próxima de  $K(II)_1V(II)_1Cr(III)_1$ , Girolami conseguiu atingir  $T_C = 376$  K, acima da temperatura de ebulição da água (!), que permanece o valor recorde de  $T_C$  nesta série de análogos do azul da Prússia. A magnetização é, obviamente, muito pequena dado que se espera que o composto seja antiferromagnético; (iv) como sempre, a realidade é muito mais complexa do que a apresentação otimista e muito simplificada dada acima: a amostra é amorfa, não estequiométrica e sensível ao oxigênio molecular, consiste numa mistura de íons  $V(II)$  e  $V(III)$ , apresenta uma baixa magnetização e um campo coercivo muito fraco ( $\approx 25$  G a 10 K).

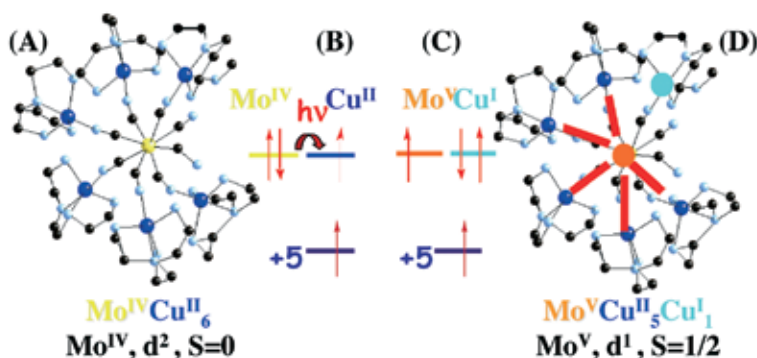
Contudo, é possível usar o valor da temperatura de Curie para fabricar demonstradores úteis, tal como o que se mostra na Fig. 12. O dispositivo transforma energia luminosa ou térmica em energia mecânica. Uma série de ímãs permanentes à temperatura ambiente são ligados à roda numa disposição radial. Um deles está em frente a um ímã permanente potente. Quando o “ímã à temperatura ambiente” está abaixo de  $T_C$ , ele é atraído. Depois é irradiado, aquecido pela luz (lâmpada, energia solar...), a sua temperatura atinge  $T_C$ , deixa de ser atraído e o ímã no raio seguinte é atraído e a roda começa a rodar e assim sucessivamente, obtendo-se uma rotação contínua da roda.

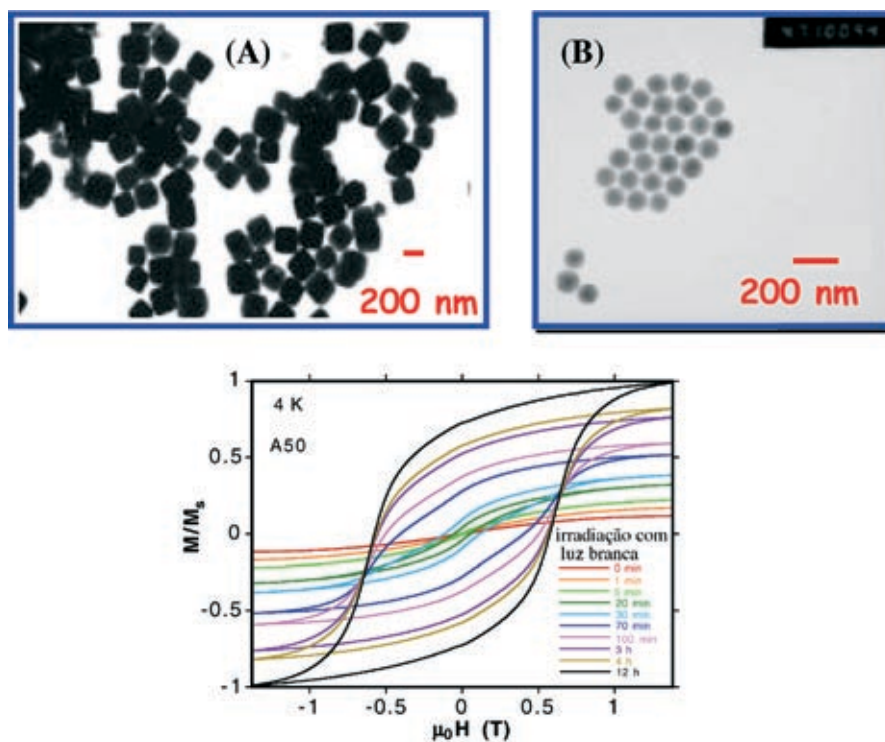
### Conclusão

Foram apresentados alguns exemplos de síntese racional de sistemas magnéticos moleculares, mas convém não ficarmos demasiado crédulos nestes resultados favoráveis. Sabemos, como todos os químicos, que na maioria das vezes não

é trivial obtermos os produtos pretendidos. Em muitos casos, a termodinâmica e a cinética impõem outras reações. Há ainda muito a fazer para controlar os mecanismos reacionais. Sabemos, também, que em muitos casos, o modelo orbital simples apresentado tem limitações. Para concluir, gostaríamos de indicar algumas novas direções de desenvolvimento desta disciplina. A primeira é no campo dos ímãs unimoleculares [13]. Algumas moléculas comportam-se como ímãs clássicos, sem interações entre elas (!), devido à sua anisotropia. Seguindo a tendência para a miniaturização, o sonho neste domínio é o armazenamento de informação numa única molécula, o que constitui um enorme desafio não só para químicos mas também para físicos e engenheiros. Uma segunda direção é no domínio dos materiais multifuncionais. A flexibilidade da química molecular é usada para associar ao magnetismo uma outra propriedade: condutividade, quiralidade, ferroelectricidade, modificação do magnetismo por excitação com

**Figura 13** Uma molécula fotomagnética: alterando as propriedades magnéticas com luz.





**Figura 14** Nanopartículas de um material fotomagnético que, quando irradiadas num magnetómetro microSQUID com luz branca, mostram uma transição ímpar de diamagnetismo para ferrimagnetismo (cortesia de A. Bleuzen e W. Wernsdorfer).

luz (fotomagnetismo) e a observação de interações entre as duas propriedades ou como será possível controlar uma das propriedades através da outra. A Fig. 13 mostra uma molécula constituída por octacianomolibdato(IV) com seis iões cobre(II) ligados,  $\text{Mo(IV)[Cu(II)]}_6$ , que se transforma em  $\text{Mo(V) Cu(I) [Cu(II)]}_5$ , um sistema com  $\text{spin } S=3$ , por irradiação com luz devido a um processo de transferência electrónica (cortesia de V. Marvaud). Esta é a tendência para a complexidade. A Fig. 14 mostra que o magnetismo molecular pode combinar o pequeno e o complexo quando nanopartículas de um material de cobalto e ferro derivado do azul da Prússia com propriedades fotomagnéticas (Fig. 14, acima, cortesia de A. Bleuzen) são preparadas e depois irradiadas num microSQUID, para originar uma transição espectacular foto-induzida de diamagnetismo para ferrimagnetismo, observada em poucas nanopartículas (cortesia de W. Wernsdorfer). Mas há outras histórias...

#### Referências

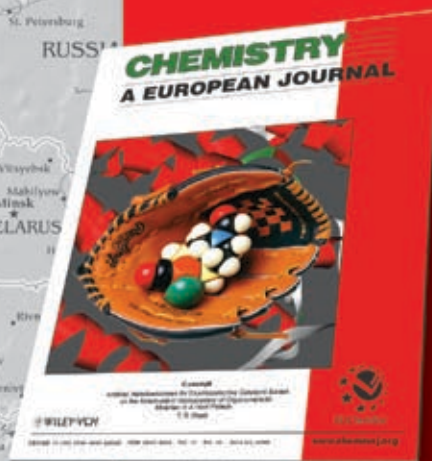
- [1] a) O.Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993; b) *Structure and Bonding*, 1987, 68, p. 89 ; c) *Accounts of Chemical Research*, **33** (2000) 647 ; d) *La Recherche*, Magnétisme moléculaire, **25**(1994)163.
- [2] K. Itoh, M. Kinoshita, Editors, *Molecular Magnetism, New Magnetic Materials*, Kodansha, Gordon and Breach, Tokyo, 2000.
- [3] J.S. Miller, M. Drillon, Editors, *Magnetoscience: molecules to materials*, Vol. 1-5, Wiley-VCH, Weinheim, 2001-2005.
- [4] W. Linert, M. Verdaguer, Editors, *Molecular Magnets, recent highlights*, Springer, Berlin, 2003
- [5] *Coord. Chem. Reviews* **249** (2005), Special Issue "Molecular Magnetism".
- [6] a) P. Güthlich, A. Hauser, H. Spiering, "Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes", *Angewandte Chemie* **33** (1994) 2024 ; b) P. Güthlich, H.A. Goodwin, Editeurs, *Spin Cross over in transition metal compounds* (Vol. I-III), Springer, Berlin, 2004.
- [7] O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.* **4** (1992) 718.
- [8] D. Olivier, J.J. Girerd, M. Verdaguer, Editors, *Actualité Chimique*, 2001, June issue, a tribute to Olivier Kahn ; a) M. Verdaguer, "Magnétisme moléculaire, un hommage à Olivier Kahn", p. 9 ; b) D. Gatteschi, "From molecular magnets to magnetic molecules", p. 21.
- [9] M. Verdaguer, "Rational design of molecular magnetic materials, a tribute to Olivier Kahn", *Polyhedron* **20** (2001) 1115.
- [10] L. Néel, *Ann. Phys.* **3** (1948) 137.
- [11] V. Gadet, L.P. Regnault, J.P. Renard, M. Verdaguer, "du gap de Haldane aux aimants moléculaires", *Actualité Chimique*, 2005, Mars, p.10.
- [12] M. Verdaguer et al.; *Phil. Trans. A*, **357**(1999) 2959; *Coord. Chem. Rev.*, **190** (1999) 1023; M. Verdaguer, G. Girolami, in ref 3, Volume V, p. 283;
- [13] a) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. Novak, "Magnetic bistability of a metal-ion cluster", *Nature* **366** (1993)141 ; b) D. Gatteschi, R. Sessoli, "Quantum tunneling of magnetization and related phenomena in molecular materials", *Angewandte Chemie* **42** (2003) 268.
- [14] J.M.Herrera, V.Marvaud et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**(2004) 5468.





EUChemSoc

Editorial Union  
of Chemical  
Societies



## Made in Europe for the World

- ★ Top quality contributions covering all areas of chemistry and related fields
- ★ Increased Frequency: 36 issues in 2006
- ★ ISI Impact Factor (2004): 4.517
- ★ A truly international journal
- ★ Owned and supported by 14 European chemical societies
- ★ All manuscripts are peer-reviewed
- ★ Short publication times guaranteed by EarlyView
- ★ Rapid processing of manuscripts through manuscriptXpress

**manuscriptXpress**

- ★ World renowned international Editorial Board
- ★ The fastest growing full-paper journal

For further information  
and to subscribe  
please send an E-mail to:

[subinfo@wiley.com](mailto:subinfo@wiley.com)  
(USA/Canada)

[service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)  
(Germany/Austria/Switzerland)

[cs-journals@wiley-co.uk](mailto:cs-journals@wiley-co.uk)  
(all other areas)

 **WILEY-VCH**

**Subscribe now: [www.chemeurj.org](http://www.chemeurj.org)**