



El fascinante mundo del fenómeno de transición de espín

Yosuan Avila García, Jorge Balmaseda Era

Departamento de Polímeros,

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, 04510, CDMX, México

yosuan.ag87@gmail.com

balmaseda@comunidad.unam.mx

Resumen

El fenómeno de transición de espín o Spin crossover (SCO) sigue siendo, a varias décadas de su descubrimiento, un fenómeno fascinante. Utilizando el SCO es posible desarrollar: sensores, actuadores, sistemas para el almacenamiento de información, etc. En este trabajo se aborda brevemente la historia del SCO. Además, se explica, de manera didáctica, el fenómeno y las condiciones en que ocurre. También se mencionan los bloques moleculares y ligantes orgánicos más utilizados para desarrollar materiales que exhiban el fenómeno, así como las técnicas analíticas empleadas para estudiar el fenómeno. Por último, se mencionan los nuevos avances en la investigación y el desarrollo de nuevas aplicaciones.

Palabras Clave:

Spin crossover, magnetismo, materiales multifuncionales, polímeros de coordinación, teoría del campo cristalino.

Introducción al fenómeno de transición de espín

El fenómeno de transición de espín es uno de los fenómenos más fascinantes que ocurren en la química de coordinación inorgánica [1]. El fenómeno es también conocido como Spin crossover (SCO, por sus siglas en inglés) aunque este término no solo se refiere a la transición de espín, sino a ella y a los cambios macroscópicos que ocurren en todo el material derivados de la transición de espín. Los cambios macroscópicos se deben a transiciones de fase sólido-sólido que modifican las propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas del material en que ocurre la transición de espín. El descubrimiento del fenómeno de transición de espín se realizó a principios de la década de 1930, cuando Cambi y colaboradores informaron sobre la observación de propiedades magnéticas inusuales de los complejos de ditiocarbamato de hierro (III) [2][3][4]. Luego, Pauling y colaboradores continuaron con el estudio de este fenómeno en varios

derivados de complejos de hierro (II) y (III) [5]. Ellos notaron que los estados de espín de estos compuestos eran sensibles a la naturaleza de sus ligandos axiales. Veinte años después, Orgel explica, por primera vez, el comportamiento anómalo del magnetismo de los materiales estudiados por Cambi y Pauling, a partir de un cambio en la configuración electrónica de los átomos de hierro.

Con el desarrollo de la teoría del campo de ligandos [6][7], comúnmente denominada teoría del campo cristalino en la física del estado sólido, se introduce un modelo teórico que, combinado con la teoría de grupos, se ha aplicado con éxito para explicar propiedades químicas y físicas de los complejos de metales de transición. En particular, la teoría permite explicar los cambios de propiedades asociadas al fenómeno de transición de espín y estimar la energía térmica necesaria para que ocurra. La teoría del campo cristalino permitió proponer otros metales en los que podía ocurrir el fenómeno de transición de espín.

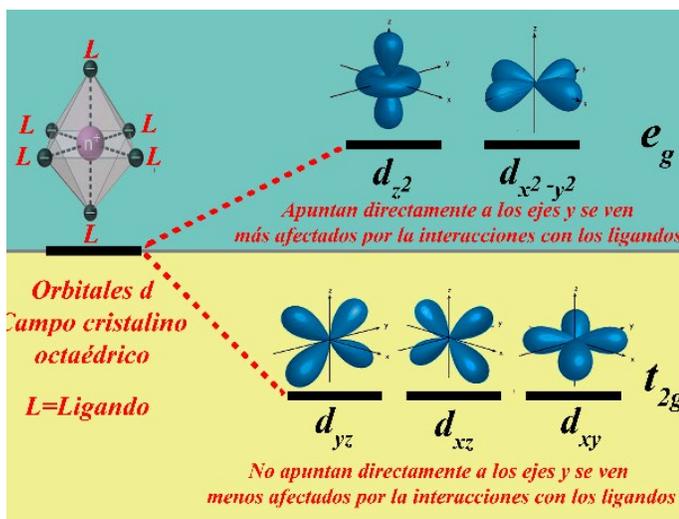


Figura 1. Desdoblamiento de los orbitales d en un campo octaédrico cristalino. Disposición y forma de los orbitales t_{2g} y e_g

Los orbitales d de los iones metálicos de cromo, manganeso, hierro y cobalto; con configuraciones electrónicas de d^4 a d^7 , en los compuestos de coordinación octaédricos, pueden estar en la dirección de los ligandos o no. Los orbitales que están en la dirección de los ligandos se conocen como orbitales e_g , el resto se conoce como orbitales t_{2g} . Los orbitales e_g tienen mayor energía debido a la repulsión de los ligandos (Figura 1). Si la diferencia de energía entre los orbitales e_g y t_{2g} es mucho mayor que la energía térmica (kT), los electrones solo ocupan los orbitales t_{2g} y se dice que el átomo está en configuración bajo espín. En caso contrario, el átomo está en configuración alto espín (Figura 1).

La diferencia de energía entre los orbitales e_g y t_{2g} se conoce como el desdoblamiento del campo cristalino ($10Dq$). El $10Dq$ está influenciado por la naturaleza del ligando que rodea al ion metálico. Cuando $10Dq < kT$, el átomo se encuentra en configuración alto espín (Figura 2) en condiciones am-

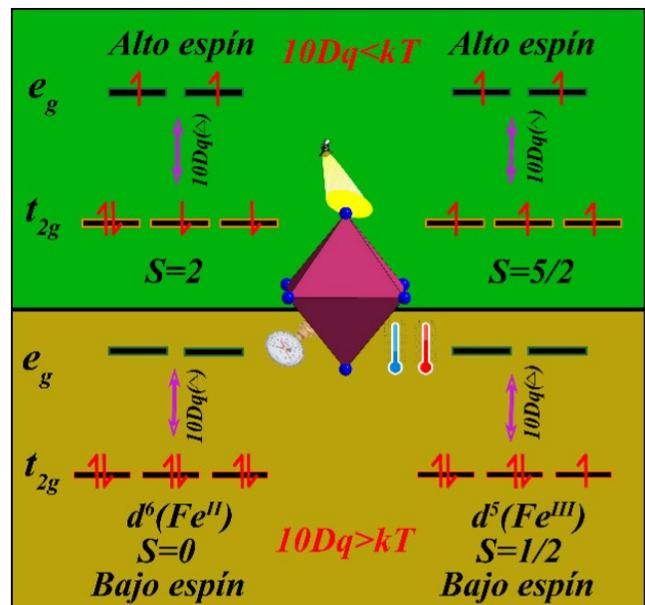


Figura 2. Configuración electrónica en bajo y alto espín para los iones de Fe(II) y Fe(III)

bientales. Por el contrario, si $10Dq > kT$, el átomo se encuentra en configuración bajo espín (Figura 2). La brecha de energía entre estos orbitales varía según los ligandos utilizados para generar los compuestos de coordinación de metales de transición [8] [9]. Cuando se logra que $10Dq \approx kT$, entonces el compuesto puede pasar de una configuración a otra (transición de espín) mediante la aplicación de un estímulo externo, como temperatura, presión o luz [10][11][12].

Prácticamente no se conocen ejemplos de transición de espín en compuestos con átomos de cromo y manganeso, debido a que tienen un $10Dq$ muy grande [13]. Los complejos de metales de transición $3d$ octaédricos que exhiben el fenómeno con mayor frecuencia son los que contienen: Fe^{2+} , Fe^{3+} y Co^{2+} . Dichos cationes tienen: 5, 6 y 7 electrones desapareados respectivamente. En todos ellos $10Dq \approx kT$ por lo que manifiestan transición de espín [7][14].

Construcción de materiales con SCO

La posibilidad que tiene un material de exhibir el fenómeno de transición de espín depende del entorno de coordinación de los centros metálicos y de los bloques de construcción utilizados. Entre los ligandos más utilizados para la síntesis de materiales con SCO se encuentran la piridina y muchos de sus derivados; las diazinas; los ligandos policíclicos; los ligandos basados en grupos azoles, como los 1,2,4-triazoles sustituidos, etc. (Figura 3). Este tipo de ligandos propicia una brecha energética entre los orbitales t_{2g} y e_g del orden de kT .

Por otra parte, entre los bloques de construcción utilizados, los del tipo cianometalatos han resultado ser excelentes candidatos

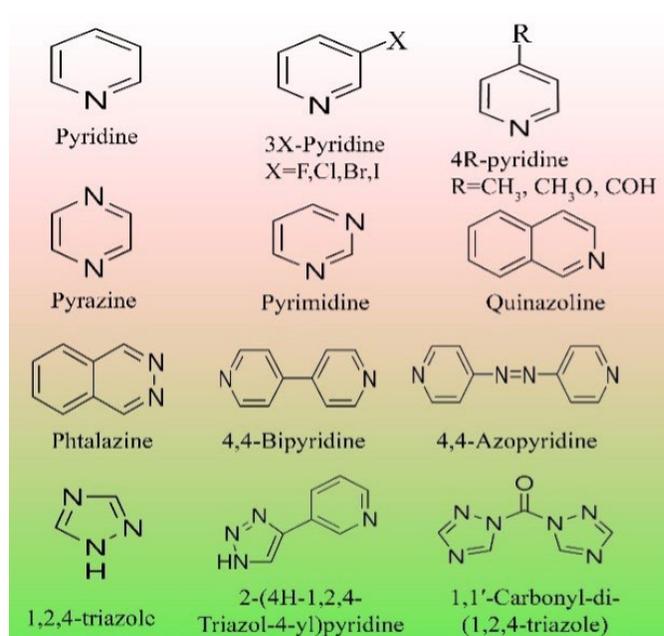


Figura 3. Ligandos orgánicos más utilizados para el desarrollo de materiales con transición de espín

para producir el fenómeno de SCO. El cianuro es el ligando más simple con una fuerte basicidad por lo que puede formar numerosos cianometalatos con diferentes iones de metales de transición que muestran diversas geometrías. Entre los bloques construidos a base de grupos cianos más utilizados se encuentran: $[M(CN)_2]^{2-}$ ($M=Au, Ag, Cu$); $[M(CN)_4]^{2-}$ ($M=Ni, Pd, Pt$) y $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ (Figura 4). Mediante la combinación de estos bloques moleculares y los ligandos apropiados se han podido construir una gran variedad de polímeros de coordinación de diferentes dimensionalidades y se ha logrado sintonizar el campo cristalino de manera que pueda ocurrir la transición de espín en el centro metálico a través de una perturbación externa.

Detección de spin crossover

Las dos consecuencias más importantes de una transición de espín son los cambios en la distancia de enlace entre el metal y el ligando. Los cambios en dichas distancias

surgen del cambio en las ocupaciones relativas de los orbitales t_{2g} y e_g , y los cambios en las propiedades magnéticas. El cambio de bajo espín a alto espín provoca un aumento pronunciado en el paramagnetismo del sistema y, por lo tanto, la medición de la magnetización en función de la temperatura es la forma más usada para la detección de la transición de espín, inducida por temperatura [10].

Otra técnica muy útil para caracterizar los complejos con SCO es la Espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe . La medición de los espectros Mössbauer, para los sistemas de hierro (II) en particular, ofrece un medio más directo para obtener las concentraciones relativas de los estados de espín. Los estados de alto y bajo espín brindan contribuciones separadas y bien definidas a la convolución del espectro, cada estado de espín tiene su propio conjunto de características y de parámetros espectrales de Mössbauer (desplazamiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar) [10].

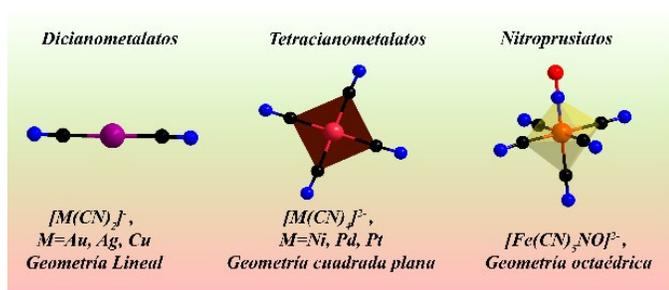


Figura 4. Ejemplos de bloques moleculares y sus geometrías

Las mediciones de capacidad calorífica también son muy útiles, ya que permiten calcular cantidades termodinámicas importantes como los cambios de entalpía y entropía que acompañan a una transición de espín, junto con la temperatura de tran-

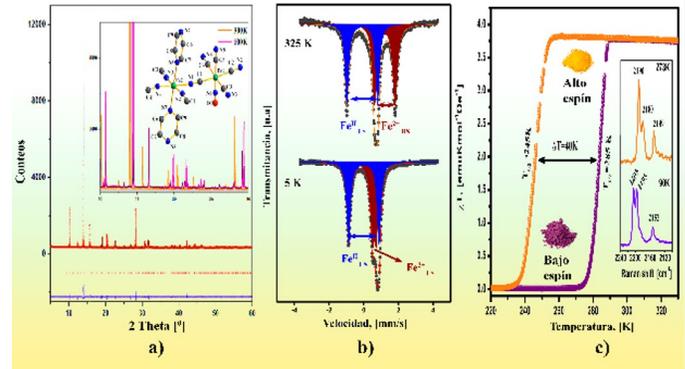


Figura 5. Ejemplos de técnicas aplicadas al material $\text{Fe}(\text{Pirazina})_5[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$: a) patrones de DRX de alta resolución registrados por encima y por debajo de la transición de espín; b) Espectros de Mössbauer registrados a 325 K (estado de HS) y 5 K (estado de LS); c) curva magnética donde se muestra la transición de espín, la transición ocurre de manera abrupta y con una histéresis de 40 K; en el recuadro interior se observan los espectros Raman a 273 K y 90 K; también se muestra el cambio de color asociado a la transición de espín.

sición y el orden de la transición. La transición de espín puede considerarse como una transición de fase asociada a un cambio de energía libre de Gibbs: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, donde ΔH y ΔS son los cambios de la entalpía y la entropía durante la transición. En materiales con SCO, el cambio de entalpía es típicamente de 10 a 20 kJ mol^{-1} y el cambio de entropía es de 50 a 80 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ [15]. El SCO inducido por temperatura es, por lo tanto, un proceso gobernado por la entropía. Aproximadamente, el 25 % de la ganancia total de entropía, que acompaña al cambio de bajo espín (LS) a alto espín (HS), surge del cambio en la multiplicidad de espín. El 75 % restante se origina en los cambios en las vibraciones intramoleculares.

Por otra parte, los estudios estructurales (por difracción de rayos X) constituyen un elemento importante en la caracterización de los materiales que exhiben el SCO. La determinación de la estructura cristalina a temperaturas por encima y por debajo de la temperatura de transición proporciona mu-

cha información sobre la naturaleza de los fenómenos de SCO en los sólidos. La aparición de picos característicos diferentes o desplazados en los patrones de difracción en polvo, para las especies de alto y bajo espín, es un indicativo de un cambio de fase dentro del rango de temperatura de la transición de espín.

La Figura 5 muestra algunas de las técnicas mencionadas aplicadas al nitroprusiato de hierro intercalado con pirazina, el cual exhibe el fenómeno de SCO. Este material se preparó utilizando como bloque molecular el ion nitroprusiato $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ y como ligante orgánico la pirazina.

Desarrollo de tecnologías y aplicaciones más prometedoras de los materiales con transición de espín

A través de una combinación acertada de los diferentes bloques moleculares de construcción con los ligantes orgánicos apropiados, los materiales con transición de espín se pueden sintetizar y orientar a diversas aplicaciones. El carácter biestable de la transición de espín lo ubica como un candidato excepcional para un gran número de aplicaciones como se muestra en la Figura 6. Sin embargo, para que se utilicen en dispositivos electrónicos, se deben cumplir varios requisitos que determinan el rendimiento de dichos dispositivos. Entre ellos se encuentran: (a) transición abrupta durante el calentamiento y enfriamiento, (b) una amplitud de histéresis térmica, (c) una temperatura de transición alrededor de la temperatura ambiente y (d) un lazo de histéresis estable después de varios ciclos térmicos.

La aparición de histéresis, generalmente acompañada por un cambio de fase sólido-sólido, ha llegado a ser reconocida como

uno de los aspectos más significativos de todo el fenómeno de transición de espín. La histéresis térmica en estos materiales magnéticos los hace adecuados para su uso en dispositivos de almacenamiento de información e interruptores eléctricos [10]. La transición de espín suele venir acompañada de un cambio de color fácilmente detectable. Este cambio resulta de utilidad en el diseño de dispositivos de visualización.

Muchas aplicaciones de los materiales con SCO se basan en sus propiedades electroquímicas en solución, ya que tienen un gran coeficiente de Seebeck (S_e) en materiales termoeléctricos [16][17]. Los materiales termoeléctricos basados en semiconductores tienen inconvenientes como un gran costo de producción, procesos de fabricación difíciles y materias primas limitadas. Además, sus dispositivos normalmente funcionan de manera óptima a temperaturas mayores a 200 °C. Como alternativa, se han diseñado materiales termoeléctricos organometálicos con metales manganeso, hierro y cobalto, que exhiben el fenómeno de SCO. Estos materiales tienen un gran rendimiento, ya que muestran un S_e electroquímico alto a temperaturas inferiores a 200 °C. Esto es posible debido a que la transición de espín de alto a bajo o viceversa del centro metálico provoca una transferencia de electrones, lo que resulta en un mayor cambio en la longitud del enlace metal-ligando. Por lo tanto, se produce un gran cambio de entropía redox (ΔS) y aumenta significativamente el rendimiento de Seebeck, lo que los convierte en materiales prometedores para el desarrollo de celdas termoeléctricas.

Por otro lado, los cambios de fase que ocurren en la transición de espín pueden proporcionar una ventaja adicional en los

dispositivos electrónicos. Por ejemplo, se han diseñado materiales que además de la transición de espín tienen el comportamiento de un cristal líquido [18]. Estos pueden tener una ventaja sobre los materiales cristalinos. Como cristal líquido, el material puede responder con mayor sensibilidad a los estímulos en comparación con la forma cristalina [19]. Esta propiedad es especialmente útil para su explotación en dispositivos del tipo sensores y actuadores.

Varias aplicaciones emergentes y novedosas han sido propuestas para los materiales que exhiben SCO. A continuación, se manifiestan algunos casos de estudio de materiales potencialmente útiles en diversas áreas tecnológicas.

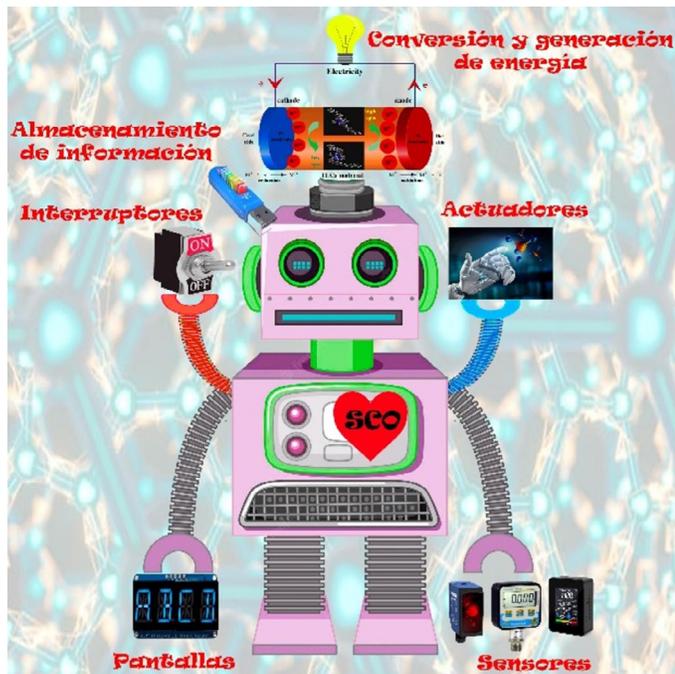


Figura 6. Aplicaciones generales del fenómeno de transición de espín

Dameng Gao y colaboradores reportan la síntesis del material $[\text{Fe}-(\text{bttmb})_2(\text{SCN})_2]_n$, $\text{bttmb} = 1,3\text{-bis}(1,2,4\text{-triazol-1-ilmetil})\text{-}2,4,6\text{-trimetilbenceno}$. Este material tiene un comportamiento de transición de espín

a temperatura ambiente con un cambio de color de incoloro a púrpura, que podría ser un candidato ideal como sensor de presión para la producción de “kits de prueba de presión” [20]. Los interruptores y sensores inducidos por presión han atraído una atención significativa en el desarrollo de nuevas tecnologías. Por ejemplo, se han aplicado en el desarrollo de dispositivos para el estudio del suelo, equipos submarinos, detección espacial, entre otros. Para monitorear el cambio de presión en los equipos/espacios correspondientes y para advertir a los operadores sobre las anomalías de presión.

Alejandro Lapresta-Fernández y colaboradores proponen el desarrollo de un sensor de temperatura a base de los cambios de color de un material debido a la transición de espín [21]. Fotografían los cambios de color por la variación térmica utilizando una cámara fotográfica digital convencional. Construyen un conjunto de sensores colorimétricos simples sensibles a los cambios de temperatura mediante la inmovilización de un material con transición de espín en dos matrices poliméricas diferentes, hidrogel de poliuretano D6 y PMMA, que tienen una excelente respuesta temporal de unos pocos segundos. Según el cambio de color de la matriz, la cuantificación de la temperatura se puede lograr fácilmente, incluso a simple vista y la respuesta de la matriz a cada temperatura se representa mediante un patrón único. Estos sensores ópticos se pueden construir en un solo paso obteniendo películas de detección muy uniformes utilizando técnicas de serigrafía [21].

Implementar los materiales con SCO en tecnologías aplicables y funcionales sigue siendo, sin duda alguna, un reto para la comunidad científica internacional. Esto

puede atribuirse principalmente a la naturaleza “delicada” del fenómeno; la cooperatividad expresada a través de diferencias en el tamaño, y la morfología de las partículas y las interacciones electrostáticas que pueden afectar significativamente el fenómeno. Mas allá de desarrollar el material, la incorporación del mismo en polímeros, sin que pierda sus propiedades es de suma importancia para las aplicaciones tecnológicas. En este contexto, se han examinado diferentes tipos de procesos de integración, incluido el recubrimiento por pulverización, la formación de películas delgadas, el electro hilado y la impresión 3D o, incluso, a través de la reacción química del compuesto que presenta la transición de espín con el polímero [22][23][24].

Bibliografía

- [1] N. Amin et al., “Review of Fe-based spin crossover metal complexes in multiscale device architectures,” *Inorganica Chim. Acta*, p. 121168, 2022.
- [2] L. Cambi and L. Szegő, “Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen,” *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)*, vol. 64, no. 10, pp. 2591–2598, 1931.
- [3] L. Cambi and L. Szegő, “Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen (II. Mitteil.),” *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)*, vol. 66, no. 5, pp. 656–661, 1933.
- [4] L. Cambi and L. Malatesta, “Magnetismus und polymorphie innerer komplexsalze: Eisensalze der dithiocarbamidsäuren,” *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)*, vol. 70, no. 10, pp. 2067–2078, 1937.
- [5] C. D. Coryell, F. Stitt, and L. Pauling, “The magnetic properties and structure of ferrihemoglobin (methemoglobin) and some of its compounds,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 59, no. 4, pp. 633–642, 1937.
- [6] C. J. Ballhausen, “Introduction to ligand field theory,” McGraw-Hill, 1962.
- [7] H. L. Schläfer and G. Gliemann, *Einführung in die Ligan-denfeldtheorie*. Akademische Verlagsgesellschaft, 1967.
- [8] Y. Tanabe and S. Sugano, “On the absorption spectra of complex ions II,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 9, no. 5, pp. 766–779, 1954.
- [9] A. Hauser, “Ligand field theoretical considerations,” *Spin Crossover Transit. Met. Compd. I*, pp. 49–58, 2004.
- [10] P. Gütllich, H. A. Goodwin, and Y. Garcia, *Spin crossover in transition metal compounds I*, vol. 1. Springer Science & Business Media, 2004.
- [11] P. Gütllich, A. Hauser, and H. Spiering, “Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes,” *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 33, no. 20, pp. 2024–2054, 1994, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.199420241>.
- [12] A. Bousseksou, G. Molnár, and G. Matouzenko, “Switching of molecular spin states in inorganic complexes by temperature, pressure, magnetic field and light: towards molecular devices,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2004, no. 22, pp. 4353–4369, 2004.
- [13] Y. Garcia and P. Gütllich, “Thermal spin crossover in Mn (II), Mn (III), Cr (II) and Co (III) coordination compounds,” *Spin Crossover Transit. Met. Compd. II*, pp. 49–62, 2004.
- [14] J. S. Griffith and L. E. Orgel, “Ligand-field theory,” *Q. Rev. Chem. Soc.*, vol. 11, no. 4, pp. 381–393, 1957.
- [15] R. Bau, P. Gütllich, R. G. Teller, and P. Gütllich, “Spin crossover in iron (II)-complexes,” in *Metal Complexes*, 1981, pp. 83–195.
- [16] Q. Yan, L. Zhou, J.-F. Cheng, Z. Wen, Q. Han, and X.-F. Wang, “High spin-filter efficiency and Seebeck effect through spin-crossover iron–benzene complex,” *J. Chem. Phys.*, vol. 144, no. 15, p. 154304, 2016.
- [17] H. C. Hassan et al., “Ultra-high Seebeck coefficient of a thermal sensor through entropic optimisation of ligand length of Fe (ii) spin-crossover (SCO) materials,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 34, pp. 20970–20982, 2021.
- [18] K. Rajendiran, S. T. Yoganandham, S. Arumugam, D. Arumugam, and K. Thananjeyan, “An overview of liquid crystalline mesophase transition and photophysical properties of ‘f block,’ ‘d block,’ and (SCO) spin-crossover metallomesogens in the optoelectronics,” *J. Mol. Liq.*, vol. 321, p. 114793, 2021.
- [19] M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Galyametdinov, J. Kusz, and P. Gütllich, “Does the Solid–Liquid Crystal Phase Transition Provoke the Spin-State Change in Spin-Crossover Metallomesogens?,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 4, pp. 1431–1439, Jan. 2008, doi: 10.1021/ja077265z.
- [20] D. Gao et al., “Pressure Sensor with a Color Change at Room Temperature Based on Spin-Crossover Behavior,” *Inorg. Chem.*, vol. 57, no. 20, pp. 12475–12479, Oct. 2018, doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b02408.
- [21] A. Lapresta-Fernández, S. Titos-Padilla, J. M. Herrera, A. Salinas-Castillo, E. Colacio, and L. F. C. Vallvey, “Photographing the synergy between magnetic and colour properties in spin crossover material [Fe (NH₂trz)₃](BF₄)₂: A temperature sensor perspective,” *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 3, pp. 288–290, 2013.
- [22] A. Hauser, J. Adler, and P. Gütllich, “Light-induced excited spin state trapping (LIESST) in [Fe (2-mephen)₃]₂₊ embedded in polymer matrices,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 152, no. 6, pp. 468–472, 1988.
- [23] L. Salmon and L. Catala, “Spin-crossover nanoparticles and nanocomposite materials,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 21, no. 12, pp. 1230–1269, 2018.
- [24] W. Wang, B. Ji, C. Zhang, and X. Cao, “New spin crossover polymeric composite and another way to describe the result,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 67, pp. 55–59, 2016.