

Refrigerantes magnéticos moleculares para bajas temperaturas

Marco Evangelisti y Olivier Roubeau

Refrigeración magnética: fundamentos e historia

Al someter un material magnético a la acción de un campo externo (ΔH), los pequeños dipolos (espines) que lo componen tienden a alinearse en la dirección del campo. En consecuencia, disminuye la contribución magnética a la entropía total del sistema (ΔS_m), como se puede ver en la figura 1 que describe de forma esquemática el proceso. Si dicho proceso tiene lugar sin intercambio de calor con el entorno y, por tanto, sin variaciones en la entropía total (condiciones adiabáticas), la reducción de la entropía magnética deberá verse compensada por un aumento de temperatura (ΔT_{ad}). En el proceso inverso, el material se enfría cuando se reduce la intensidad del campo magnético aplicado. Este fenómeno, conocido como el efecto magnetocalórico (MCE, de sus siglas en inglés *magnetocaloric effect*), permite diseñar un ciclo termodinámico cuyo efecto neto es la refrigeración por contacto térmico con el material magnetocalórico.

En 1917, P. Weiss y A. Piccard observaron por primera vez el "phénomène magnétocalorique" [1]. En una muestra de níquel metálico, la temperatura aumentó 0.7 K por encima de la temperatura inicial, cercana a la temperatura de Curie de 627 K, como consecuencia de un aumento de 1.5 T del campo aplicado. No fue hasta 1933 cuando el MCE fue empleado para bajar la temperatura hasta valores próximos al cero absoluto, utilizando uno de los primeros refrigeradores de desimantación adiabática (ADR, de sus siglas en inglés *adiabatic demagnetization refrigerator*). En un famoso artículo que valió el premio Nobel al químico W. F. Giauque, los autores (el propio Giauque y su estudiante D. P. MacDougall) describieron el uso que hicieron de 61 gramos de sulfato de gadolinio para alcanzar temperaturas tan bajas como 0.53 K por desimantación adiabática [2]. Aunque dicha técnica fue posteriormente empleada para alcanzar temperaturas del orden de unos pocos miliKelvin, el desarrollo durante los años setenta y ochenta de refrigeradores basados en mezclas de ^3He y ^4He , que pueden trabajar en ciclo continuo, provocó que la desimantación adiabática cayese en desuso.

En los últimos 8 a 10 años, sin embargo, se ha reavivado el interés por la refrigeración magnética a muy bajas temperaturas. Contrariamente a refrigeradores convencionales basados en mezclas de ^3He y ^4He , la desimantación adiabática resulta aplicable en ausencia de gravedad. Por tanto, dicha técnica ha sido considerada para enfriar los sensores de algunas misiones espaciales, como el observatorio Herschel de la Agencia Espacial Europea, o el telescopio de rayos X Astro-H,

proyectado por la Agencia Japonesa de Exploración Aeroespacial. La creciente escasez del helio es la segunda razón, probablemente más importante, que ha impulsado nuevamente este campo de investigación. Es bien conocido entre la comunidad científica que el precio del ^4He se ha duplicado en estos últimos años. El ^3He es mucho más escaso y su elevado coste, junto a su uso en aplicaciones de seguridad, hace que su compra sea casi prohibitiva. La refrigeración magnética como alternativa al uso del helio podría, por tanto, ofrecer un abaratamiento significativo.

Hasta hace unos pocos años, el número de refrigeradores de desimantación adiabática vendidos anualmente en todo el mundo ascendía solamente a una treintena de unidades. Un mercado tan pequeño no era muy atractivo desde un punto de vista económico. En la actualidad, asistimos a una inversión de esta tendencia. Empresas líderes mundiales en criogenia han desarrollado nuevos ADRs que acaban de salir al mercado. Hay un amplio abanico de opciones posibles que van desde equipos de gran tamaño, que permiten alcanzar temperaturas del orden de unos miliKelvin con un alto poder refrigerante, a pequeños refrigeradores magnéticos, más económicos y con ciclos termodinámicos más rápidos.

Si, por un lado, el avance de este campo se debe a mejoras en el desarrollo técnico de los equipos refrigerantes, por otro lado, la investigación enfocada a la obtención de materiales funcionales con un MCE elevado se ha impulsado notablemente. Sin embargo, los materiales que normalmente vienen utilizados en los ADRs comerciales siguen siendo los mis-

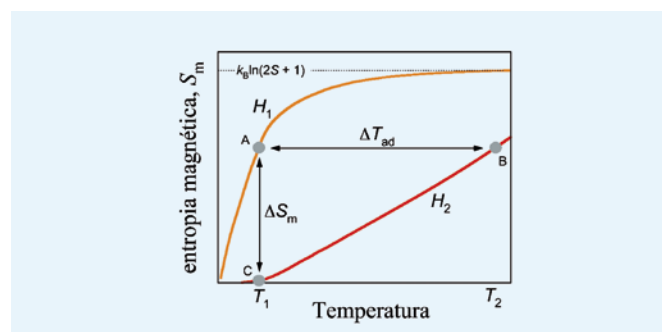


Fig. 1. Variación con la temperatura de la entropía magnética de una molécula con espín S para dos campos magnéticos aplicados H_1 y $H_2 > H_1$. El proceso AB corresponde a una imanación/desimanación adiabática, que da lugar a un cambio de temperatura ΔT_{ad} . El proceso AC corresponde a una imanación/desimanación isoterma, que da lugar a un cambio de entropía ΔS_m . La línea de puntos indica el contenido máximo de entropía magnética para este sistema de $2S+1$ niveles energéticos.

mos desde hace decenios. El granate de gadolinio y galio (mejor conocido como GGG de sus siglas en inglés *gadolinium gallium garnet*) y el alumbre de amonio férrico (o FAA de sus siglas en inglés *ferric ammonium alum*) son los materiales magnetocalóricos de referencia para bajas temperaturas: el GGG para cubrir el rango de temperaturas entre 1 y 10 K aproximadamente y el FAA para el rango de temperaturas inferiores, hasta unos 50 mK.

Refrigerantes magnéticos moleculares

El magnetismo molecular ofrece posibilidades muy interesantes. Los materiales que estudiamos se caracterizan por su solubilidad en disolventes comunes y por su carácter modular, que puede diseñarse durante la síntesis, abriendo así numerosas perspectivas para “sintonizar” sus propiedades magnéticas. Además, los materiales moleculares poseen algunas peculiaridades, como la posibilidad de funcionalizar las moléculas para integrarlas en otros entornos, que los destacan claramente de los refrigerantes magnéticos tradicionales. Desde los albores de la investigación en moléculas magnéticas, se intuyó la potencialidad de este campo en el ámbito de la refrigeración por desimación adiabática. En los últimos años, esta línea de investigación ha crecido de manera considerable y los importantes resultados conseguidos no han pasado desapercibidos. Cabe, por ejemplo, destacar que Thomson Reuters, utilizando la información contenida en su popular base de datos Web of Knowledge, identifica la investigación en refrigerantes magnéticos moleculares como una de las áreas con actividad más significativa (que denominan *research fronts*). A continuación, describiremos en orden cronológico aquellos logros que, por su importancia y en nuestra opinión, son los más representativos y que más han favorecido al crecimiento de este campo de investigación, resaltando aspectos importantes para lograr un MCE competitivo.

El arquetipo de molécula-imán, Mn₁₂. Probablemente [Mn^{III}₈Mn^{IV}₄(O)₁₂(CH₃COO)₁₆] (en adelante, abreviado como Mn₁₂) sea la molécula más conocida en el ámbito del magnetismo molecular (figura 2). Cada molécula de Mn₁₂ se caracteriza, a bajas temperaturas, por tener espín (*S*) y anisotropía magnética elevados. Además del gran interés suscitado por su comportamiento cuántico y la posible aplicación de dichos “espines moleculares” como qubits en computación cuántica, las moléculas de Mn₁₂ fueron las primeras en ser propuestas como refrigerantes magnéticos. Corría el año 2000 y dicha investigación fue llevada a cabo por parte del Prof. Tejada y sus colegas en los laboratorios de bajas temperaturas de la Universidad de Barcelona [3].

La anisotropía magnética, sin embargo, acaba siendo el principal obstáculo para la observación de un efecto magnetocalórico elevado. A tempera-

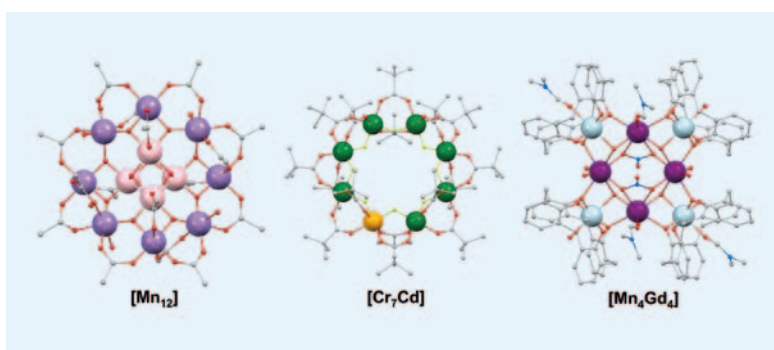


Fig. 2. Representación de las estructuras moleculares de [Mn^{III}₈Mn^{IV}₄(O)₁₂(CH₃COO)₁₆] (izquierda), [Cr^{III}₇Cd^{II}F₈((CH₃)₃COO)₁₆] (centro) y [Gd^{III}₄Mn^{II}₄(O)₄(NO₃)₂(L)₈(dmf)₄] (derecha). Colores: Mn^{II}, azul claro; Mn^{III}, violeta claro; Mn^{IV}, rosa; Cr^{III}, verde; Cd^{II}, naranja; Gd^{III}, violeta oscuro; C, gris; N, azul; O, rojo; F, amarillo. Los H no están representados por claridad.

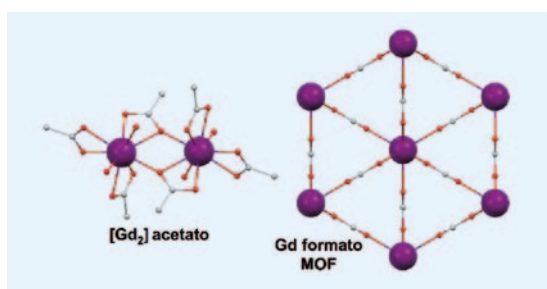
turas suficientemente bajas, la presencia de anisotropía magnética limita la rotación de los espines. En dicho caso, el sistema de espines se caracteriza por tener acceso a un número de estados relativamente menor que en ausencia de anisotropía y, por tanto, el contenido de entropía magnética disminuye, lo que influye negativamente sobre el efecto magnetocalórico neto.

Isotropía magnética y bajo espín. El [Cr^{III}₇Cd^{II}F₈((CH₃)₃COO)₁₆] (en adelante, abreviado como Cr₇Cd) fue la primera molécula magnética con una anisotropía despreciable que se propuso como refrigerante magnético [4]. Dicha molécula posee una estructura con forma de anillo (figura 2) y se caracteriza no sólo por la ausencia de anisotropía magnética sino también por estabilizar un bajo valor de espín a bajas temperaturas. Siete espines de Cr^{III} por molécula, cada uno con el valor del espín $s_{Cr} = 3/2$, se ordenan antiparalelamente entre sí a bajas temperaturas, dando lugar a un espín neto no compensado de $S = 3/2$ por molécula. A este espín *S* le corresponden $2S+1$ niveles energéticos y un contenido de entropía dado por $S_m = k_B \ln(2S+1)$, donde k_B es la constante de Boltzmann. Por tanto, un bajo valor de espín, como en el caso del Cr₇Cd, da lugar a poca entropía magnética y, finalmente, a un efecto magnetocalórico relativamente modesto.

Isotropía magnética y alto espín: gadolinio. Valores altos del efecto magnetocalórico fueron obtenidos con moléculas caracterizadas por una anisotropía magnética despreciable y un momento de espín elevado a bajas temperaturas. Este es el caso de las moléculas Fe₁₄, con $S = 25$, y Mn₄Gd₄ (figura 2), con $S \approx 22$ [5,6]. Este último fue el primer refrigerante molecular en incorporar iones de gadolinio. Dicho elemento favorece la obtención de valores elevados del MCE, puesto que el ion de Gd^{III} posee un espín isotrópico más alto ($s_{Gd} = 7/2$) que cualquier otro ion de la tabla periódica.

Moléculas ligeras. Los iones magnéticos responsables del efecto magnetocalórico en dichas moléculas interactúan entre sí mediante enlaces químicos. Dichos enlaces no son magnéticos y, por tanto, contribuyen pasivamente en el MCE. De ahí que sea deseable maximizar la densidad magnética por medio del uso de enlaces químicos muy ligeros, tal como se realizó por primera vez con el acetato de

Fig. 3. Representación de los materiales $[\text{Gd}^{\text{III}}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ (izquierda), y $[\text{Gd}^{\text{III}}(\text{HCOO})_3]$ (derecha). Colores: Gd^{III} , violeta oscuro; C, gris; O, rojo. Los H no están representados por claridad.



gadolinio tetrahidrato, o $[\text{Gd}^{\text{III}}_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_4]$ (en adelante, abreviado como Gd_2), [7] un material de estructura simple con dos iones de Gd^{III} por unidad molecular (figura 3).

Hacia microrrefrigeradores en chip. Existe gran expectación por el desarrollo de dispositivos en chip basados en refrigerantes magnéticos moleculares. Tales dispositivos podrán utilizarse como plataformas refrigerantes en toda clase de instrumentos que necesiten operar a muy bajas temperaturas, como los detectores de rayos X y gamma en astronomía, ciencia de materiales o instrumentación de seguridad. Dicha posibilidad se basa, por un lado, en que las propiedades magnéticas de los materiales moleculares están definidas a nivel molecular y, por otro, en que las moléculas pueden ser ancladas a otros materiales por métodos químicos. El primer paso a realizar para el desarrollo de dichos dispositivos es la integración del material funcional al microcircuito mediante su anclaje en forma de depósitos delgados o monocapas (figura 4), asegurando además que las propiedades magnéticas se preserven durante el proceso. Recientemente, este objetivo se alcanzó utilizando, una vez más, Gd_2 , que fue seleccionado gracias a su carácter molecular, estructura simple y elevado MCE [8].

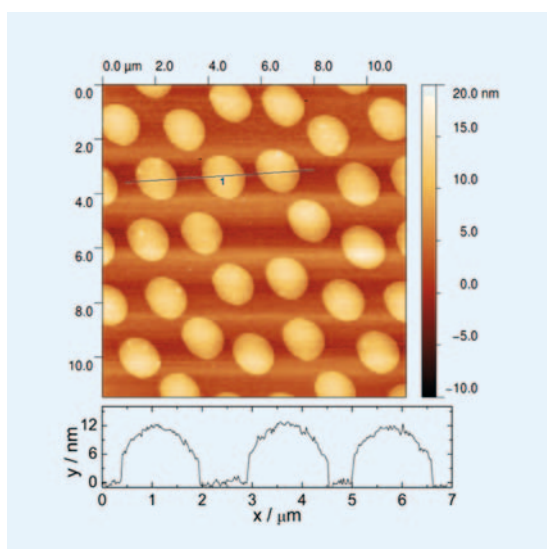
Redes de base molecular. En los últimos tres años, numerosas publicaciones científicas han resaltado que los llamados *metal-organic frameworks* (MOFs, de sus siglas en inglés) basados en gadolinio pueden actuar como refrigerantes

magnéticos muy competitivos. Los MOFs son compuestos de coordinación que están formados por la unión de centros metálicos (iones de Gd^{III} en nuestro caso) a través de enlaces orgánicos para generar estructuras que se extienden en el espacio en varias dimensiones. Un ejemplo notable es el MOF $[\text{Gd}^{\text{III}}(\text{HCOO})_3]$ (figura 3) que, debido a su elevada densidad magnética, permitió obtener valores récord del efecto magnetocalórico, llegando así a superar al referente GGG por primera vez [9].

Medidas directas del MCE; enfriando hasta temperaturas muy bajas. En la gran mayoría de trabajos sobre materiales magnetocalóricos, los valores de ΔS_m y ΔT_{ad} , que caracterizan el MCE, vienen determinados indirectamente a partir de medidas de imanación y de capacidad calorífica. En los laboratorios de bajas temperaturas del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón hemos desarrollado una técnica que permite medir directamente el MCE hasta temperaturas muy bajas. De esta manera, se consigue una información más fiable y completa. Los experimentos permiten seguir de forma continua la evolución de la temperatura de un calorímetro, que aloja al material y que está débilmente acoplado al baño térmico, al cambiar el campo magnético aplicado. Como primer candidato a dichos experimentos, se escogió la molécula Gd_2 , [10]. Cabe destacar que las medidas directas del MCE revelaron características peculiares del Gd_2 , que se deben a las interacciones magnéticas entre los iones de Gd^{3+} dentro de cada molécula. Además, dichos experimentos permitieron enfriar moléculas de Gd_2 hasta una temperatura record de ≈ 200 mK.

Anisotropía magnética y efecto magnetocalórico rotante. En un ADR convencional, la refrigeración tiene lugar en respuesta a la disminución del campo magnético, que se aplica por medio de un imán superconductor. Idealmente, sería deseable poder barrer el campo muy rápidamente para minimizar los flujos irreversibles de calor y facilitar la estabilización de la temperatura. Sin embargo, el tiempo necesario para la eliminación completa de dicho campo (que suele ser de unos teslas) está determinado por el imán y suele ser del orden de minutos. Para reducir este tiempo de operación se ha propuesto, muy recientemente, el uso de materiales magnetocalóricos con una fuerte anisotropía magnética. Aunque la anisotropía no permite alcanzar un MCE muy elevado por las razones que ya hemos comentado, proporciona, sin embargo, enfriamiento sin la necesidad de variar el campo magnético aplicado. La razón es que el MCE de dichos materiales varía en función de la orientación del campo. Por tanto, una rotación controlada del material funcional en un campo magnético constante conduce a un cambio de temperatura, cuyo signo depende de la dirección del movimiento circular. La ventaja evidente que proporciona dicho método es la oportunidad de

Fig. 4. Imagen de depósitos de acetato de gadolinio tetrahidrato (Gd_2) nano-estructurados sobre un sustrato de silicio, obtenida por microscopía de fuerza atómica. Cada depósito tiene una altura comprendida entre 6 y 12 nanómetros.



desarrollar un refrigerador más compacto que un ADR convencional, ya que basaría su funcionamiento en ciclos más rápidos del proceso de refrigeración. Esta nueva línea de investigación acaba de lanzarse con el primer estudio llevado a cabo sobre acetato de disprosio tetrahidrato, cuya estructura molecular es la misma del anteriormente mencionado Gd_2 , pero con la sustitución de los iones isótopos de Gd^{III} por iones anisótropos de Dy^{III} [11].

Conclusiones y perspectivas futuras

En el ámbito del magnetismo molecular, la investigación de la refrigeración magnética ha crecido de manera sostenida en estos últimos años. Es difícil prever hacia qué direcciones principales se desarrollará este campo de investigación. Podríamos mencionar que, desafortunadamente, la presencia de numerosos enlaces químicos dificulta la conducción de calor, lo cual puede limitar el uso de materiales moleculares como refrigerantes magnéticos. Por tanto, cabe esperar que investigaciones futuras se centrarán en mejorar la conductividad térmica de dichos materiales. Finalmente, una línea importante seguirá siendo el desarrollo de microrrefrigeradores en chip, en parte por su atractivo tecnológico y en parte porque el uso de materiales moleculares los ha hecho factibles.

Referencias

- [1] P. WEISS y A. PICCARD, *J. Phys. Theor. Appl.* **7**, 103 (1917).
- [2] W. F. GIAUQUE y D. P. MACDOUGALL, *Phys. Rev.* **43**, 768 (1933).
- [3] F. TORRES, J. M. HERNÁNDEZ, X. BOHIGAS y J. TEJADA, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3248 (2000).
- [4] M. AFFRONTI, A. GHIRRI, S. CARRETTA, G. AMORETTI, S. PILIGKOS, G. A. TIMCO y R. E. P. WINPENNY, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3468 (2004).
- [5] M. EVANGELISTI, A. CANDINI, A. GHIRRI, M. AFFRONTI, E. K. BRECHIN y E. J. L. MCINNES, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 072504 (2005).
- [6] G. KAROTISIS, M. EVANGELISTI, S. J. DALGARNO y E. K. BRECHIN, *Angew. Chem. Int.-Ed.* **48**, 9928 (2009).
- [7] M. EVANGELISTI, O. ROUBEAU, E. PALACIOS, A. CAMÓN, T. N. HOOPER, E. K. BRECHIN y J. J. ALONSO, *Angew. Chem. Int.-Ed.* **50**, 6606 (2011).
- [8] G. LORUSSO, M. JENKINS, P. GONZÁLEZ-MONJE, A. ARAUZO, J. SESÉ, D. RUIZ-MOLINA, O. ROUBEAU y M. EVANGELISTI, *Adv. Mater.* **25**, 2984 (2013).
- [9] G. LORUSSO, J. W. SHARPLES, E. PALACIOS, O. ROUBEAU, E. K. BRECHIN, R. SESSOLI, A. ROSSIN, F. TUNA, E. J. L. MCINNES, D. COLLISON y M. EVANGELISTI, *Adv. Mater.* **25**, 4653 (2013).
- [10] J. W. SHARPLES, D. COLLISON, E. J. L. MCINNES, J. SCHNACK, E. PALACIOS y M. EVANGELISTI, *Nat. Commun.* **5**, 5321 (2014).
- [11] G. LORUSSO, O. ROUBEAU y M. EVANGELISTI, *Angew. Chem. Int.-Ed.* **55**, 3360 (2016).

Marco Evangelisti

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, CSIC-Universidad de Zaragoza



Olivier Roubeau

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, CSIC-Universidad de Zaragoza



XXXVI Reunión Bienal
de **Física**
de la **RSEF**

17-21

Santiago

julio

de Compostela

2017

26 Encuentro Ibérico
de **Enseñanza**
de la **Física**



Real
Sociedad
Española de
Física

R.S.E.F.

Más información en la web de la RSEF y a través del correo electrónico: biennialrsef2017@gmail.com