



**ESTUDI DE L'ACOBLAMENT MAGNÈTIC EN COMPLEXOS  
HETEROMETÀL·LICS AMB LLIGANDS PONT OXAMIDO, OXAMATO,  
TIOOXALATO I ANÀLEGS**  
**Núria Queralt Rosinach**

**ISBN: 978-84-693-5425-4**  
**Dipòsit Legal: T-1416-2010**

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

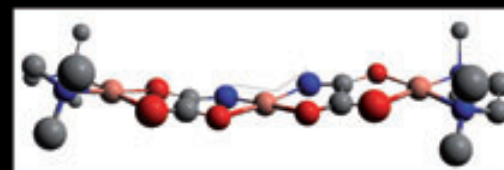
**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tesisenred.net](http://www.tesisenred.net)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net)) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

Núria Queralt Rosinach

# Estudi de l'acoblament magnètic en complexos heterometàl·lics amb lligands pont oxamido, oxamato, tiooxalato i anàlegs

Núria Queralt Rosinach



TESI  
2010

TESI DOCTORAL  
Universitat Rovira i Virgili

Núria Queralt Rosinach

**Estudi de l'acoblament magnètic en  
complexos heterometàl·lics amb  
ligands pont oxamido, oxamato,  
tiooxalato i anàlegs**

TESI DOCTORAL

dirigida per la Dra. Rosa Caballol Lorenzo i el Dr. Coen de Graaf

Departament de Química Física i Inorgànica



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona  
2010





Rosa Caballol Lorenzo, catedràtica de Química Física, i Coen de Graaf, investigador ICREA, del Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili,

Fem constar que la present memòria, que porta per títol:

**“Estudi de l’acoblament magnètic en complexos heterometàl·lics amb lligands pont oxamido, oxamato, tiooxalato i anàlegs”,**

ha estat realitzada sota la nostra direcció al Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili per Núria Queralt Rosinach per a obtenir el Grau de Doctora en Química.

Tarragona, març de 2010

Rosa Caballol Lorenzo

Coen de Graaf



## Agraïments

But you've always tried  
To be by my side  
And catch my fall when I start to slide

Martin L. Gore

Diuen que en la vida, per obrir un nou capítol cal tancar-ne un darrere teu. Sembla que he arribat en aquest punt. Ha estat un capítol escrit per mi però amb l'ajuda i suport de moltes persones a qui vull agrair. He de començar a donar les gràcies als meus directors de tesi, la Rosa Caballol i el Coen de Graaf, per acceptar dirigir el treball presentat en les següents pàgines, per les idees aportades, els aclariments, les reunions de cada dimecres, l'ajuda en els molts càlculs que em petaven, la paciència, algun toc d'atenció, per descobrir-me Toulouse, Lagrasse, provar champagne per primera vegada i, sobretot, la vostra bona predisposició en la part final de correcció. M'agradaria fer extensiu aquest agraïment a tots els membres seniors del grup de Química Quàntica amb els qui he compartit seminaris, docència, passadís, converses al 'café' de mig matí i, fins i tot, alguna cervesa. Vull tenir un record especial pels companys amb qui he compartit 'la tesi' com són, per ordre del despatx més llunyà al meu en el mític edifici de la Imperial, els del despatx de les superfícies: l'Alfred sense oblidar a la Bego (només puc dir-vos 'see you next time!'), l'Anaval (gràcies per Debussy 1-Arabesque), el Paco (i l'orxata?), el Gerard (gràcies per venir a fer petar la xerrada al despatx) i el Benja (gràcies pel bon humor durant el viatge de tornada de Valladolid); els del despatx de molècules gegants: el Campa (gràcies pel teu entusiasme, els teus ànims i amistat), el Xavi (gràcies pel

sopar al vostre pis amb l'Alfred), Jose (gràcies per animar-me a jugar a futbol), la Susanna (gràcies pel teu bon rotllo) i el Jorge (gràcies per la sidra i pel teu sentit de l'humor); finalment els del meu despatx: el Jesús (gràcies per ensenyar-me a 'llençar' càlculs al Maginet), l'Elena (gràcies reusenca per fer pinya i per fer el Fortran amè), l'Esther (gràcies pel bon humor al cost), la Isa (gràcies per estar sempre predisposada a donar un cop de mà amb l'ordendor), el Yannick (gràcies per fer-me riure i per deleitar-nos amb la genial combinació de formatge Francès i vi negre!!!) i el David (gràcies pel nombre infinit i multicolor de converses que hem tingut i gràcies per la teva amistat i visca el sushi!). A tots, gràcies per compartir moments. També m'agradaria agrair l'hospitalitat i amabilitat dels doctorands que he conegut aquest darrer any: la Zahra, la Laia, el John, el Ramón, la Sònia, i especialment al Xavi i l'Alberto per deixar-me un trosset de despatx. A valtros i als qui m'he deixat, bona sort! And last but not least, mil gràcies als intrèpids informàtics del departament, Jose Ortiz, Elisenda Mas i Joan Iglesias (tremendu!!!) per rescatar-me i ajudar-me infatigablement dels càlculs que es giraven en contra meva.

Per altra banda, vull agrair al departament de Química Física i Inorgànica i a la Universitat Rovira i Virgili per tots els recursos dels que he pogut gaudir, des de la beca fins a una facultat nova per estrenar. Especialment, vull agrair els ànims que em donava la meva coordinadora de doctorat, l'Aurora Ruiz, sempre que em trobaves em preguntaves com estava i m'animaves sempre, per mi va ser important. El meu pas com a professora de laboratori hauria estat molt més difícil i feixuc sense el treball, consells i incansable suport de la M<sup>a</sup> José, quants maldecaps ens van donar els banys i els termòmetres de mercuri! També vull dir a les meves companyes inorgàniques dels cursos de doctorat, Isabel Salla i Anna M<sup>a</sup> Segarra, moltes gràcies per fer-me sentir menys sola durant els cursos de doctorat (era la única Quàntica!) i pels dinars a l'Office amb la primera i els ànims de la segona, i en general pels bons moments, moltes gràcies guapes! Finalment, vull agrair a l'Antoni Romeu les facilitats i els ànims que m'ha donat aquest darrer any en col·laborar junts. Gràcies per la comprensió. Ah! no vull deixar-me a l'equip de la Yolanda Albero i cia de la secretaria del departament ni al de la secretaria de la facultat per fer la burocràcia una tasca més fàcil i amable.

Prendre la decisió de reemprendre i acabar la tesi va ser gràcies a un



---

conjunt de persones i amics els quals em van animar a fer-ho. Des d'aquí vull cridar-vos: ja l'he acabada!!!! GRÀCIES!!! vosaltres en teniu la culpa!!! començant per les meves inseparables amigues de màster Elisenda Feliu qui ha estat una inspiració profunda (gràcies per recomanar-me insistentment el  $\LaTeX$ , potentíssim!!!!) i a la Núria Bonifaci (imborrables tombs pel Born), ostres, què malament ho vam passar en alguns moments però que fàcil i gratificant es va fer amb valtros! gràcies per les mil converses i els ànims sense fi guapetones!!! mil-i-una gràcies a totes les bones persones que he conegut durant la tesina del màster al GRIB, tots m'heu recomanat acabar-ho i m'heu donat força per fer-ho: a Jana Selent por explicarme tu experiencia en tu doctorado, entenderme y animarme con el mío, a Anna Bauer-Mehrem por tu apoyo, tu alegría y por los intercambios de idioma Español-Inglés, a la Laura López pel teu riure contagiós i bon rotllo, ànim que ja quasi ho tens! a Ángel Durán por tus chistes, buen humor y tus sesiones DJ, to Praveena Surapaneni Kuchipudi for your kindness, a la Judith Flo, Oscar Gonzalez i Carina Oliver per fer-me sentir com a casa des del primer dia, per tots els farts de riure que m'heu regalat, per dir-me -torna aviat-, pels ànims, sou grans, al Ferran Briansó per ajudar a integrar-me, pel teu optimisme i les ganes sempre d'organitzar 'saraos', al Ricard García per compartir angoixes de final de tesi, al Xavi Jalencas per sempre estar receptiu a les meves preguntes i donar-me ànims, al benjamí del grup que fa poc he conegut l'Albert Antolín Hernández, ostres ets la bomba! molta sort en l'aventura que ara comences i, finalment, a la Montserrat Cases, la QFera del grup, per entendre'm i ajudar-me de manera generosa i gratuïta en qualsevol moment, gràcies, gràcies, gràcies pels teus consells, suport, tiles, per enviar-me ofertes de feina...no sé, no tinc paraules!!! Vull acabar amb la persona que em va donar l'última, definitiva i efectiva empenta per acabar la tesi, el Jordi Mestres, infinites gràcies per totes les converses, els ànims i per dir-me -acaba la tesi i continua amb la teva vida-, part important que em trobi ara aquí escrivint aquestes línies és responsabilitat teva.

Aquest darrer any ha estat un any difícil per diferents raons i que he acusat amb dues lumbàlgies de ole ole. Des d'aquí vull agrair a la meva fisioterapeuta, la Núria Barcelona, per les seves mans d'or però sobretot pels teus consells i per escoltar-me. I would also like to express my appreciation to Sarah Sutton for your kind words and generous support and for achieving that my English speaking improves! Thank you darling.

Ara que acabo una etapa de formació, no puc evitar recordar a tots els professors que m'han inculcat el gust per l'estudi, l'esperit crític, m'han fet disfrutar a classe però, principalment, m'han ensenyat a nivell personal com el Miquel Solà, la Misericòrdia i l'Antoni Nomen, M<sup>a</sup> Teresa Orde-  
riz, l'Alejandro Pérez, el professor de literatura espanyola de qui ara no puc aconseguir recordar el nom, em sap greu, el Vicent, la Carme Buixeda (gràcies per venir a donar-nos suport a casa quan va morir el Marcel), la Carme Cristià, la Carme Roig, el Joan Ferran...a tots gràcies.

Torn dels amics. Vull donar les gràcies a l'Alba miñambres i la Mireia Masip per animar-me i intentar-me entendre amb 'això' de la tesi i pels molts bons moments viscuts. A la Marjorie Machado per venir-me a veure al despatx i regalar-me la teva inesgotable energia i alegria, ets genial. A la Joana Amores per estar aquí sempre durant tots aquests anys i compartir tants pensaments, pors i lluites personals amb sentit de l'humor. Al Joan Segarra per tots aquests anys d'amistat, pel teu esperit crític sempre enriquidor i pel teu carinyu. Molt especialment, fer'ls-hi un patunarru de rosca a les meves incondicionals amigues Mar i Yol i, per molts anys que ho siguin, que he tingut la joia que m'hagin fet 'tieta' i a qui agraeixo no només el suport moral en la tesi, sinó en tot, per sempre estar allí, en els bons i mals moments, i per donar-me alguna estirada d'orelles quan és necessari. GRÀCIES.

A la música per ajudar-me a mantenir el meu seny en els mals moments.  
A les meves plantes.

Finalment, vull agrair a la meva família que m'aguanta i m'estima sense miraments. Als pares i germà+miyu de l'Elias per estimar-me quasi com una filla/germana més. A la meva tieta Dolors i cosí Òscar i dona, per fer-nos costat sempre. A les meves padrines Paquita i Ramona per ser tan autèntiques i per l'amor rebut. Als meus germans Carles i Marcel, les ninetes dels meus ulls, per estimar-me tant, per estirar-me les orelles en moments clau i donar-me tant i tant i tant. A la Nati, la meva cunyadeta que cuida tan bé del Carles i m'estimo molt. Al meu pare, Jordi, amb qui he viscut moments difícilíssims però que hem intentat mantenir-nos forts i tirar endavant. Per ensenyar a fer-me responsable dels meus actes, a prendre decisions valorant totes les possibles conseqüències, per les interminables discussions a les tantes de la nit sobre la vida, el seu sentit..., pels enfados,

per les reconciliacions, pels valiosos consells, per fer-me de psicòleg, per les teves ganes interminables d'aprendre, per fer-me pensar, per fer-me suport, per cuidar a la mama. A la meva mare, Ramona, qui m'ha parit, m'ha ensenyat el més important, a estimar, per SEMPRE estar al meu costat, per la teva dedicació als fills, per ser tan bona persona, pel teu somriure, per la teva alegria, per despertar-me sentint-te cantar a la cuina, per renyar-me quan m'ho he merescut, per fer-me sentir tan estimada, per compartir tants bons moments juntes, per cuidar-me sempre, per com em mires, per sacrificar-te per naltros, perquè em sento orgullosa de la meva mare, pel teu coratge i la teva lluita personal contra la malaltia. Per a l'Elias, per no deixar mai que m'enfonsi, per SEMPRE estar pendent de mi, per fer-me riure, per fer-me il·lusionar, per la infinita paciència, per sentir que m'entens, per cuidar-me, per cuidar de ma mare, per Nova York, per demostrar-me tantes coses, per ser com ets, pel teu cor immens: T'ESTIMO.

A qualsevol que regali un somriure.



A la meva mare i a l'Elias

In so far as a scientific statement speaks about reality, it must be falsifiable; and in so far as it is not falsifiable, it does not speak about reality.

Karl Popper (1902 - 1994)

A child of five would understand this. Send someone to fetch a child of five.

Groucho Marx



# Resum

En els darrers anys, la recerca en el camp del magnetisme molecular versa sobre el desenvolupament de materials polinuclears nous amb propietats magnètiques predeterminades. Per això, entendre i racionalitzar el comportament magnètic d'aquest tipus de compostos és fonamental. Les aproximacions quàntiques basades en la funció d'ona són una eina teòrica excel·lent per aquest propòsit, encara que fins ara el seu alt cost computacional les restringeix a complexos binuclears homometàl·lics.

Aquest treball teòric estudia l'acoblament magnètic en complexos bi- i trinuclears heterometàl·lics amb lligands pont oxamido, oxamato, ditiooxalato i anàlegs. Per calcular la seva estructura electrònica s'han usat mètodes multireferencials, en particular diferents variants del mètode DDCI, desenvolupat en el grup, i el mètode CASPT2. Per diferents sistemes binuclears coneguts de Cu(II) i Mn(II), l'acoblament magnètic i els mapes de densitat de spin calculats reproduïxen acuradament les dades experimentals. L'acoblament antiferromagnètic en aquests depèn de la transferència de càrrega del lligand al metall, lligada a l'electronegativitat dels àtoms coordinats. En els sistemes hipotètics de tipus Cu(II)–M(II)–Cu(II), on M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu i Zn, la magnitud de l'acoblament estimada depèn de l'electronegativitat del metall central, anant de feblement ferromagnètic pel Sc a moderadament antiferromagnètic pel Cu. Aquest treball aporta la interpretació microscòpica de l'acoblament en aquests sistemes, així com la validació i/o les limitacions dels mètodes de càlcul emprats.





## Llista d'abreviatures i símbols

<b>0-, 1-, 2-, 3D</b>	<i>zero-, uni-, bi-, tridimensional</i>
<b>Å</b>	<i>Ångström</i>
<b>AF</b>	<i>antiferromagnètic</i>
<b>ANO</b>	<i>Atomic Natural Orbital</i>
<b>a.u.</b>	<i>Hartree</i>
<b>B3LYP</b>	<i>Becke, 3 paràmetres, Lee-Yand-Parr</i>
<b>BS</b>	<i>Broken Symmetry</i>
<b>CAS</b>	<i>Complete Active Space</i>
<b>CASCI</b>	<i>Complete Active Space Configuration Interaction</i>
<b>CAS<sub>ext</sub></b>	<i>CAS estès amb orbitals del lligand projectats</i>
<b>CASPT2</b>	<i>Complete Active Space second-order Perturbation Theory</i>
<b>CASSCF</b>	<i>Complete Active Space Self-Consistent Field</i>
<b>CSF</b>	<i>Configuration State Function</i>
<b>DDCI</b>	<i>Difference Dedicated Configuration Interaction</i>
<b>DDCI1</b>	<i>Espai que inclou totes les monoexcitacions sobre el CAS</i>
<b>DDCI2</b>	<i>Espai que inclou DDCI1 +2h, 2p sobre el CAS</i>
<b>DFT</b>	<i>Density Functional Theory</i>
<b>DLMCT</b>	<i>Double Ligand to Metal Charge Transfer</i>
<b>dto</b>	<i>ditiooxalato</i>
<b>DZV</b>	<i>Doble Zeta de València</i>
<b>DZVP</b>	<i>Doble Zeta de València més Polarització</i>
<b>ESR</b>	<i>Electron Spin Resonance</i>
<b>F</b>	<i>ferromagnètic</i>
<b>h</b>	<i>hole</i>
<b>HF</b>	<i>Hartree-Fock</i>

---

<b>HOMO</b>	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
<b>IC</b>	<i>Interacció de Configuracions</i>
<b>IDDCI</b>	<i>Iterative Difference Dedicated Configuration Interaction</i>
<i>is</i>	<i>imaginary level shift</i>
<i>J</i>	<i>constant d'acoblament magnètic</i>
<b>L</b>	<i>Lligand</i>
<b>LMCT</b>	<i>Ligand to Metal Charge Transfer</i>
<b>Lp</b>	<i>lligand pont</i>
<b>LS, <i>ls</i></b>	<i>Level Shift</i>
<b>LUMO</b>	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
$\mu_B$	<i>magnetó de Bohr</i>
<b>M</b>	<i>Metall</i>
$M_s$	<i>valor propi de l'operador per la component <math>z</math> del spin total, <math>\hat{S}_z</math></i>
<b>MT</b>	<i>Metall de Transició</i>
$N, n$	<i>nombre d'electrons desaparellats</i>
<b>NEVPT2</b>	<i>N-Electron Valence state second-order Perturbation Theory</i>
<b>NOCI</b>	<i>Non-Orthogonal Configuration Interaction</i>
<b>OA</b>	<i>Orbital Atòmic</i>
<b>Oh</b>	<i>Octaèdric</i>
<b>OM</b>	<i>Orbital Molecular</i>
<b>oxm</b>	<i>oxamato</i>
<b>oxd</b>	<i>oxamido</i>
<i>p</i>	<i>particle</i>
<b>PBQ</b>	<i>Piràmide de Base Quadrada</i>
<b>Pq</b>	<i>Planoquadrat</i>
<b>PS</b>	<i>Polarització de Spin</i>
<b>QDPT</b>	<i>Quasi Degenerate Perturbation Theory</i>
$R^2$	<i>coeficient de determinació</i>
<b>RDI</b>	<i>Relaxació dels Determinants Iònics</i>
<b>RI</b>	<i>Representació Irreduïble</i>
<i>s</i>	<i>shift</i>
<b>S</b>	<i>monoexcitacions</i>
<i>S</i>	<i>espai de referència</i>
<i>S</i>	<i>valor propi de l'operador de spin total, <math>\hat{S}^2</math></i>
<b>SCM</b>	<i>Single-Chain Magnet</i>
<b>SDCI</b>	<i>Singles and Doubles Configuration Interaction</i>

<b>SMM</b>	<i>Single-Molecule Magnet</i>
<b>SOMO</b>	<i>Singly Occupied Molecular Orbital</i>
<b>TC</b>	<i>Transferència de càrrega</i>
<b>TCC</b>	<i>Teoria del Camp Cristal·lí</i>
<b>TZVP</b>	<i>Triple Zeta de València més Polarització</i>
$V_{SD}$	<i>Espai d'interacció de primer ordre</i>
$\omega$	<i>pes de la funció referència a la funció d'ona CASPT2</i>



# Índex

<b>Agraïments</b>	<b>v</b>
<b>Resum</b>	<b>xiii</b>
<b>Abreviatures i símbols</b>	<b>xv</b>
<b>Índex</b>	<b>xix</b>
<b>Índex de taules</b>	<b>xxiii</b>
<b>Índex de figures</b>	<b>xxvii</b>
<b>1 Introducció i objectius</b>	<b>1</b>
<b>2 Mètodes de càlcul</b>	<b>7</b>
2.1 Introducció . . . . .	7

---

2.2	Mètodes post Hartree-Fock . . . . .	8
2.3	Mètode CASPT2 . . . . .	10
2.3.1	Estats intrusos: tècnica del level shift . . . . .	12
2.4	Mètode DDCI . . . . .	14
2.5	Procediment CAS <sub>ext</sub> . . . . .	18
2.6	Transformació d'orbitals . . . . .	21
2.6.1	Millora dels orbitals actius. Mètode IDDCI . . . . .	22
2.6.1.1	Orbitals Promig o AverOrb/DDCI . . . . .	23
2.6.2	Truncació de la base d'orbitals. Orbitals dedicats . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Compostos binuclears MnCu</b>	<b>27</b>
3.1	Introducció . . . . .	27
3.2	Detalls computacionals . . . . .	30
3.2.1	Descripció de les estructures experimentals i model . . . . .	32
3.3	Resultats i discussió . . . . .	37
3.3.1	Influència del pont: un estudi CASPT2 . . . . .	37
3.3.1.1	Calibratge del mètode . . . . .	37
3.3.1.2	Anàlisi de la correlació dinàmica CASPT2 . . . . .	45
3.3.1.3	Supressió dels estats intrusos . . . . .	48
3.3.1.4	Influència de l'electronegativitat en el pont . . . . .	56

## ÍNDEX

xxi

---

3.3.2	Compost molecular Mn( $\mu$ -oxamido)Cu: un estudi DD-CI . . . . .	81
3.3.2.1	Càlcul de $J$ : comparació amb CASPT2 . . . . .	81
3.3.2.2	Densitat de spin . . . . .	84
3.3.2.3	Aplicació del procediment CAS <sub>ext</sub> . . . . .	89
3.4	Conclusions . . . . .	95
<b>4</b>	<b>Compostos trinuclears CuMCu</b> . . . . .	<b>99</b>
4.1	Introducció . . . . .	99
4.2	Detalls computacionals . . . . .	101
4.3	Resultats i discussió . . . . .	106
4.3.1	Construcció formal de l'espectre de Heisenberg per sistemes Cu(II)–M(II)–Cu(II) . . . . .	106
4.3.1.1	Funcions pròpies de spin . . . . .	106
4.3.1.2	Espectre de Heisenberg . . . . .	118
4.3.2	Consideracions prèvies al càlcul quàntic . . . . .	125
4.3.3	Descripció CASPT2 de l'espectre . . . . .	128
4.3.3.1	Acoblament magnètic segons la configuració de M(II) predita pel camp cristal·lí . . . . .	129
4.3.3.2	Acoblament magnètic segons la configuració de M(II) fonamental . . . . .	133
4.3.4	Descripció DDCI de l'espectre . . . . .	139

---

4.3.5	Descripció $CAS_{ext}$ de l'espectre . . . . .	144
4.3.5.1	Anàlisi <i>Valence-Bond</i> (VB) . . . . .	151
4.3.6	Comparació entre DDCI i CASPT2 . . . . .	154
4.3.7	Interpretació de $J_{MCu}$ segons el model de Kahn . . . . .	160
4.4	Conclusions . . . . .	164
<b>5</b>	<b>Conclusions</b> . . . . .	<b>167</b>
5.1	Principals conclusions per les espècies binuclears . . . . .	167
5.2	Principals conclusions per les espècies trinuclears . . . . .	168
5.3	Conclusions Finals . . . . .	170
	<b>Bibliografia</b> . . . . .	<b>171</b>



# Índex de taules

3.1	Dependència de la base respecte a la constant d'acoblament magnètic. . . . .	39
3.2	Distàncies d'enllaç (Å) i angles (°) més significatius de la geometria experimental del sistema <i>ditiooxalato</i> comparats als dels models simetritzats $C_s$ i $C_{2v}$ . . . . .	41
3.3	Dependència de $J$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) respecte a la coordinació apical en el $\text{Cu}^{\text{II}}$ i al canvi de geometria. . . . .	42
3.4	Valors de $J$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculada pel sistema <i>oxamido</i> . Base 5. . . . .	46
3.5	Factors que modulen la contribució de la correlació electrònica introduïda a nivell CASPT2. . . . .	47
3.6	Comparació dels mètodes testats per eliminar el problema dels estats intrusos del càlcul de $J$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) a nivell CASPT2. . . . .	51
3.7	Poblacions de spin ( $\mu_B$ ) en l'estat quintet, $^5B_2$ , obtingudes a nivell CASSCF en els models de la sèrie N–O. . . . .	64

3.8	Contribucions més importants a $J$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) de les excitacions CASPT2 en quatre dels models usats en la sèrie N–O: oxalato, els dos isòmers de la configuració <i>cis</i> del pont oxamido, el pont substituït per 4 N. . . . .	66
3.9	Comparació de les principals distàncies d'enllaç ( $\text{Å}$ ) del pont entre el model del sistema <i>oxamido</i> i l'estructura experimental del sistema <i>oxamato</i> . . . . .	67
3.10	Distàncies d'enllaç ( $\text{Å}$ ) més significatives obtingudes en les optimitzacions de geometria CASSCF i DFT/B3LYP aplicades sobre el model $C_{2v}$ del sistema <i>oxamido</i> . . . . .	74
3.11	Comparació estructural i magnètica entre el sistema experimental <i>ditiooxalato</i> i els models que se n'han elaborat. Distància dels enllaços en la unitat Mn-pont-Cu en $\text{Å}$ i $J$ en $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	78
3.12	Poblacions de spin ( $\mu_B$ ) en l'estat quintet obtingudes a nivell CASSCF en la sèrie S–O amb les estructures optimitzades a nivell CASSCF. . . . .	79
3.13	Contribucions més importants a $J$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) de les excitacions CASPT2 en quatre dels models usats en la sèrie S–O: tiooxalato, els dos isòmers de la configuració <i>cis</i> del pont ditiooxalato, el tetratiooxalato. . . . .	80
3.14	Valors de $J$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculada pel compost <i>oxamido</i> amb el mètode DDCI. . . . .	82
3.15	Valors de $J$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculada pel compost <i>oxamido</i> amb el mètode DDCI usant diferents orbitals CASSCF de partença. CAS(6/6) com a espai de referència. . . . .	83
3.16	Poblacions de spin ( $\mu_B$ ) de Mulliken del compost <i>oxamido</i> calculades en l'estat electrònic quintet a nivell CASSCF, DDCI2 i DDCI-42%. . . . .	85

## ÍNDIX DE TAULES

xxv

3.17	Diferències de població de spin de Mulliken ( $\mu_B$ ) en els orbitals magnètics entre CASSCF i DDCI pels estats amb $S=2$ i $S=3$ del compost <i>oxamido</i> . . . . .	87
3.18	Valors de $J$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) pel compost <i>oxamido</i> calculada amb el mètode DDCI amb l'espai IC complet i usant diferents orbitals CASSCF de partença i diferents $\text{CAS}_{ext}$ . . . . .	92
4.1	Funcions pròpies de spin per a un cas general d'un complex trinuclear $A_1M_2A_3$ amb $S_2 = S_M, S_1 = S_3 = \frac{1}{2}$ . . . . .	119
4.2	Valors propis del Hamiltonià de Heisenberg per a un cas general d'un complex trinuclear $\text{Cu}_1\text{-M}_2\text{-Cu}_3$ amb (a) $S_1 = S_2 = S_3 = \frac{1}{2}$ i (b) $S_2 = S_M, S_1 = S_3 = \frac{1}{2}$ . . . . .	123
4.3	Resum de les configuracions atòmiques fonamentals i el spin local de l'ió M(II) en la sèrie estudiada. . . . .	129
4.4	Comparació entre $J_{MCu} = J_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculada a partir de l'espectre teòric i el més estable amb la base B5. . . . .	135
4.5	$J_{MCu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) en funció de l'orbital $d$ ocupat. . . . .	137
4.6	Estabilitat dels valors DDCI de $J_{MCu}$ i $J_{CuCu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) amb el truncament de l'expansió IC en el sistema CuCuCu. . . . .	140
4.7	Constants d'acoblement $J_{MCu}$ i $J_{CuCu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculades a nivell DDCI per als sistemes CuMCu. . . . .	141
4.8	Poblacions de spin ( $\mu_B$ ) de Mulliken calculades a nivell DDCI per al sistema CuNiCu. . . . .	144
4.9	CAS usats en aquesta secció ( $n_e/n_{orb}$ ). . . . .	145
4.10	Comparació del valor obtingut de $J$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) mitjançant les variants del mètode DDCI amb el mètode IDDCI. . . . .	149

---

4.11 $J$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculades en el sistema CuScCu mitjançant diverses estratègies DDCI. . . . .	150
4.12 Pesos (en %) de les configuracions neutres, transferència de càrrega lligand $\rightarrow$ metall (LMCT) i doble LMCT (DLMCT) en la funció d'ona $\text{CAS}_{ext}/\text{DDCI2}$ de l'estat electrònic amb el moment de spin més alt. . . . .	152
4.13 Comparació dels valors de $J_{MCu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculats per a la sèrie de sistemes trinuclears mitjançant les estratègies: CASPT2, IDDCI i $\text{CAS}_{ext}/\text{DDCI2}$ . . . . .	155
4.14 Desviació respecte a l'espectre de Heisenberg dels espectres calculats amb CASPT2, DDCI i $\text{CAS}_{ext}/\text{DDCI2}$ . . . . .	158
4.15 Predicció de la naturalesa de la interacció entre M–Cu segons el model de Kahn en la sèrie dels sistemes trinuclears Cu(II)–M(II)–Cu(II). . . . .	163

# Índex de figures

2.1	Representació esquemàtica de les excitacions introduïdes en l'espai DDCI1, DDCI2 i DDCI. . . . .	16
2.2	Representació esquemàtica de les excitacions introduïdes en l'espai $CAS_{ext}/DDCI1$ , $CAS_{ext}/DDCI2$ i $CAS_{ext}/DDCI$ confrontades amb les introduïdes en els mateixos espais però partint del CAS mínim. . . . .	20
3.1	Espectre de les espècies Mn(II)Cu(II). . . . .	30
3.2	Representació esquemàtica dels lligands pont de les espècies Mn(II)Cu(II) usades en aquest treball. . . . .	33
3.3	Estructura experimental del sistema <i>ditiooxalato</i> . . . . .	34
3.4	Estructura experimental del sistema <i>oxamato</i> . . . . .	35
3.5	Estructura experimental del sistema <i>oxamido</i> . . . . .	36
3.6	Representació esquemàtica dels models utilitzats pels sistemes <i>ditiooxalato</i> , <i>oxamato</i> i <i>oxamido</i> . . . . .	37

3.7	Representació esquemàtica dels models utilitzats pel sistema <i>oxamato</i> en l'anàlisi de l'efecte de la coordinació apical en el coure i en l'anàlisi de l'efecte del canvi de geometria. . . . .	43
3.8	Principals contribucions a $J$ introduïdes a segon ordre. . . . .	49
3.9	Comportament de $J_{CASPT_2}$ i pes de la funció d'ona CASSCF en funció del <i>shift</i> aplicat. . . . .	52
3.10	Corba $J$ -is obtinguda en el model $oxm_0$ del sistema <i>oxamato</i> . . . . .	54
3.11	Perfil magnètic en funció de la substitució N–O en el pont. . . . .	59
3.12	Raonament mitjançant el model HTH que justifica la relació de $J$ amb l'electronegativitat del lligand. . . . .	60
3.13	Raonament mitjançant el model HTH que justifica la relació de $J$ amb l'electronegativitat del lligand dins de cada grup. . . . .	62
3.14	Perfil magnètic en funció de la substitució S–O en el pont. . . . .	69
3.15	Resultats del calibratge dels càlculs d'optimització de geometria a nivell CASSCF. . . . .	72
3.16	Perfil magnètic en funció de la substitució S–O en el pont havent optimitzat abans les geometries a nivell CASSCF i DFT/B3LYP. . . . .	76
3.17	Comparació de les distàncies d'enllaç (Å) de les geometries optimitzades a nivell CASSCF i DFT/B3LYP dels models del perfil S–O. . . . .	77
3.18	Mapes de densitat de spin per l'estat $^5B_2$ del compost <i>oxamido</i> calculats a nivell CASSCF, DDCI2 i DDCI. . . . .	88
3.19	Orbitals del lligand projectats de diferent simetria usats per estendre el CAS en el compost <i>oxamido</i> . . . . .	91

## ÍNDIX DE FIGURES

xxix

3.20	Valors de $J$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtinguts amb diferents estratègies DDCI usant tècniques de truncació de l'expansió IC. . . . .	94
4.1	Constants d'acoblament magnètic per a un complex trinuclear lineal. . . . .	103
4.2	Estructura experimental del compost Cu–Cu–Cu. . . . .	103
4.3	Representació esquemàtica del model del compost Cu–Cu–Cu utilitzat en aquest capítol. . . . .	104
4.4	Configuracions atòmiques d'alt spin corresponents a tots els M(II) substituïts en l'estructura model, segons la Teoria del Camp Cristal·lí. . . . .	105
4.5	Diagrama ramificat de Spin. . . . .	108
4.6	Possibles camins per arribar a l'estat triplet d'interès. . . . .	110
4.7	Espectre de Heisenberg pels sistemes trinuclears estudiats Cu <sub>1</sub> –M <sub>2</sub> –Cu <sub>3</sub> . . . . .	124
4.8	Orbitals magnètics en el model trinuclear de core lineal. . . . .	127
4.9	Representació esquemàtica dels orbitals de valència $d$ dels centres metàl·lics. . . . .	128
4.10	Gràfica de tendència dels valors de $J_{MCu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtinguts a nivell CASPT2 en funció de M(II) o $d^n$ . . . . .	130
4.11	Ordre energètic dels estats magnètics en l'espectre CASPT2 de cada sistema CuMCu. Els estats magnètics s'han obtingut tenint en compte que la configuració electrònica en M(II) és la que prediu la TCC. . . . .	131
4.12	Gràfica de tendència dels valors de $J_{CuCu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtinguts a nivell CASPT2 en funció de M(II) o $d^n$ . . . . .	132

---

4.13 Ocupació més estable de la capa de valència $3d$ de $M$ en cada sistema. . . . .	134
4.14 Desestabilització $\pi$ dels OAs $3d_{zx}$ i $3d_{yx}$ de $M(\text{II})$ en la configuració més estable. . . . .	135
4.15 Comparació de les energies relatives dels estats en l'espectre CASSCF i CASPT2 dels sistemes de $\text{Sc}(\text{II})$ i $\text{Ti}(\text{II})$ tenint en compte diferents configuracions. . . . .	138
4.16 Efecte del mètode iteratiu DDCI sobre el valor DDCI de $J_{MCu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ). . . . .	143
4.17 Nombre total de determinants de les funcions d'ona DDCI amb el 100% de la IC en cada sistema, calculades segons la mida de l'espai actiu i el nivell de càlcul DDCI. . . . .	146
4.18 Orbitals $ l\rangle$ determinats en el sistema de $\text{CuCrCu}$ . . . . .	147
4.19 Orbitals actius rotats de tipus atòmic pur del sistema de $\text{Cu-CuCu}$ . . . . .	152



# Capítol 1

## Introducció i objectius

L'ús i control del magnetisme durant el segle XX ha proporcionat diverses aplicacions actuals dels materials magnètics com són els motors elèctrics, l'emmagatzematge d'informació en els discs durs dels ordinadors, en els codis magnètics de les targetes de crèdit...així com el desenvolupament de nous recursos en telecomunicacions i un gran nombre d'altres utilitats igualment importants. Una nova classe emergent de materials magnètics són els de tipus molecular. El primer compost molecular exhibidor d'una magnetització espontània per sota una temperatura crítica va ser publicat a finals de la dècada del 1980 [1, 2]. En aquest camp multidisciplinar que lliga la química i la física de molècules i agregats que presenten unitats de capa electrònica oberta [3], nombrosos grups de recerca intenten dissenyar nous materials magnètics de base molecular. Al llarg d'aquests anys s'han sintetitzat i caracteritzat molts compostos magnètics nous [4-6], tot i que la majoria no presenten propietats tecnològiques rellevants. Els primers d'aquests compostos eren de tipus homometàl·lic, especialment de Cu(II), o també birradicals orgànics nitrosilats. Més recentment, l'interès ha evolucionat cap a espècies heterobimetàl·liques amb una estructura general  $M-Lp-M'$ , on els diferents ions metàl·lics paramagnètics ( $M, M'$ ) es troben units mitjançant lligands pont ( $Lp$ ) mono- bi- o bisbidentats tals com oxamato, oxamido, oxalato, ditiotalato o oximato. El disseny d'aquests nous compostos magnètics s'ha centrat en el desenvolupament de materials ferromagnètics (acoblament paral·lel del spin) i ferrimagnètics (acoblament

antiparal·lel del spin amb una no compensació neta del spin total).

A causa de l'estudi de complexos binuclears heterometàl·lics, els materials moleculars magnètics han experimentat un avenç espectacular. Per això, l'estudi químicomagnètic de complexos polinuclears heterometàl·lics ha estat de particular interès en els darrers anys en el camp de la ciència de materials. Les propietats magnètiques en espècies polimetàl·liques s'originen a partir de les interaccions d'intercanvi entre els ions metàl·lics paramagnètics a través dels lligands pont. Aquestes espècies magnèticament acoblades poden ser modulades de cara a l'obtenció de materials de diferent dimensionalitat com són els interessants *single-molecule magnets* (SMMs) i *single-chain magnets* (SCMs) de baixa dimensionalitat, fins a materials magnètics moleculars uni- (1D), bi- (2D) o tridimensionals (3D) amb aplicacions potencials en l'emmagatzematge d'informació i nanotecnologia [4, 7]. Per tant, aquestes propietats magnètiques depenen de la naturalesa intrínseca d'ambdós, metalls i lligands, i del seu nivell d'organització creada per la capacitat coordinativa de la unitat metall·ligand. El lligand pont té doncs un paper crucial en l'organització dels ions metàl·lics paramagnètics en una topologia concreta i en la transmissió efectiva de l'acoblament magnètic entre els ions metàl·lics.

La major part dels compostos moleculars són substàncies de capa tancada, és a dir, on els electrons s'han associat per parelles, i per consegüent són substàncies diamagnètiques. Tanmateix, els compostos moleculars d'interès en aquest treball són els que presenten propietats magnètiques, l'origen de les quals rau en l'existència d'electrons desaparellats en els orbitals moleculars o, com també els anomenarem al llarg d'aquest treball, electrons i orbitals magnètics. Aquesta condició la trobem, per exemple, en radicals orgànics, complexos d'ions de metalls de transició i terres rares els quals tenen capes electròniques incompletes o capes obertes. Per altra banda, la introducció de lligands pont diamagnètics entre els ions metàl·lics paramagnètics és la base del desenvolupament del magnetisme molecular. Quan els electrons magnètics dels ions metàl·lics interaccionen entre ells a través d'aquest tipus de lligands la interacció s'anomena *superintercanvi* [8, 9]. La interacció d'intercanvi és feble comparada amb la de l'enllaç químic ja que dona lloc a estats tan propers en energia que es troben tèrmicament poblats. Quan aquesta interacció desapareix els electrons involucrats es troben no correlacionats [3].

La interacció entre centres magnètics dóna lloc a diferents estats de spin en la part més baixa de l'espectre, o també anomenat espectre magnètic d'ara en endavant, on la separació energètica entre els estats és molt petita, de l'ordre dels  $1-100 \text{ cm}^{-1}$ . Les propietats magnètiques del sistema depenen de l'ordre energètic relatiu d'aquests estats de spin. Així, per descriure de manera teòrica un sistema magnètic és necessari un Hamiltonià efectiu que operi només en aquest subconjunt d'estats quàntics i que approximi als valors propis del Hamiltonià exacte. Quan aquests estats de spin en la zona més baixa de l'espectre són obitàlicament no degenerats, aquest Hamiltonià efectiu actua només en les variables de spin  $i$ , per això, se'l sol anomenar el Hamiltonià de spin del sistema. Els valors propis del Hamiltonià de spin es poden expressar en funció de diferents paràmetres que corresponen a observables experimentals. Una estesa definició de la interacció entre centres magnètics com una interacció spin-spin entre els electrons magnètics és la formulada per Heisenberg [10], que descriu formalment el fenomen d'interacció magnètica isotròpica mitjançant l'acoblament d'operadors de spin en el Hamiltonià de Heisenberg:

$$\hat{H} = - \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (1.0.1)$$

on  $\hat{S}_i$  i  $\hat{S}_j$  són els operadors de spin electrònic i  $J_{ij}$  és la constant d'acoblament magnètic entre els electrons desaparellats  $i$  i  $j$ . Aquesta constant,  $J$ , no només ens permet parametritzar la interacció proporcionant el caràcter magnètic i la seva magnitud en el compost analitzat, sinó que també permet relacionar les diferències d'energia entre els estats de diferent multiplicitat de spin en l'espectre magnètic. Per la definició del Hamiltonià de spin, quan el signe de  $J$  és positiu es diu que la interacció és ferromagnètica (F) i trobarem com a estat fonamental l'estat de màxima multiplicitat de spin, mentre que quan és negatiu es diu que la interacció és antiferromagnètica (AF) i trobarem com a estat fonamental l'estat de mínima multiplicitat de spin. En el primer cas els spins veïns tendeixen a alinear-se paral·lelament, mentre que en el segon ho fan de manera antiparal·lela. Com que el Hamiltonià de Heisenberg és purament fenomenològic no proporciona cap informació del mecanisme real de la interacció isotròpica, però la comparació de la magnitud relativa de  $J$  en una sèrie de compostos és una primera aproximació per entendre les seves propietats magnètiques.

Els conceptes bàsics usats per entendre l'origen de les propietats magnètiques en complexos de metalls de transició (MT) estan basats en la teoria

del camp cristal·lí (TCC) i la teoria del camp del lligand [11, 12]. Aquestes permeten racionalitzar observacions experimentals però per obtenir un coneixement més complet del fenomen es van desenvolupar teories més sofisticades. Fa uns 50 anys Anderson [8, 9] va establir una base teòrica per a la interpretació de l'acoblament magnètic, en la que la constant d'acoblament magnètic es descomposa en dues contribucions de naturalesa oposada:

$$J = J_F + J_{AF} \quad (1.0.2)$$

on la contribució ferromagnètica s'anomena *intercanvi directe* i correspon a l'intercanvi entre els orbitals magnètics, mentre que la contribució antiferromagnètica s'associa a la transferència de càrrega entre els centres magnètics mitjançant la intervenció de lligands diamagnètics. Sobre aquesta base diferents autors han desenvolupat models teòrics com és el cas de Hay, Thibault i Hoffmann [13] que van aplicar al model d'Anderson la teoria dels orbitals moleculars. Aquest model semiquantitatiu permet analitzar el superintercanvi descrit per Anderson a partir dels orbitals moleculars (OMs) frontera:

$$J_{AF} \propto -(\epsilon_g - \epsilon_u)^2 \quad (1.0.3)$$

on  $\epsilon$  són les energies dels orbitals magnètics adaptats a la simetria, HOMO i LUMO. Aquest model permet discutir qualitativament tendències magnetoestructurals en complexos binuclears a partir de les energies monoelèctriques dels orbitals. Paral·lelament, va sorgir el model de Kahn i Briat [14, 15] que pren també com a base el model d'Anderson, en el que es defineixen com a orbitals magnètics els orbitals de cada fragment centrat en el metall amb petites contribucions dels orbitals dels lligands veïns. Aquest model es caracteritza en què aquests orbitals magnètics no són ortogonals entre si, derivant així a una expressió de  $J$  on les contribucions antiferromagnètiques depenen del solapament entre aquests orbitals. En base a l'anàlisi d'ortogonalitat entre aquests orbitals magnètics definits, aquest model permet interpretar tendències magnetoestructurals de manera qualitativa en sistemes moleculars.

No obstant, si busquem un coneixement més profund de les propietats magnètiques d'un sistema cal recórrer a una descripció d'aquest rigorosa. Els mètodes *ab initio* de la mecànica quàntica afegeixen la correlació de tots els electrons, i no només la dels electrons desaparellats com en els anteriors models, mitjançant la qual s'aconsegueix una descripció quantitativa de la constant d'acoblament. A més, aquestes aproximacions permeten el càlcul

de l'estructura electrònica dels multiplets de spin del sistema necessari per racionalitzar el seu comportament magnètic. El càlcul de les propietats magnètiques requereix doncs d'eines computacionals que tractin la correlació electrònica de sistemes químics complexos. En el **Capítol 2** s'explica breument el perquè de l'elecció dels mètodes quàntics usats en el nostre treball així com una descripció del seu formalisme bàsic.

En base a tot això en aquest treball hem estudiat de manera teòrica l'acoblament magnètic en sistemes moleculars heterometàl·lics  $M-Lp-M'$  amb lligands pont diamagnètics tipus oxamido i anàlegs estructuralment. L'objectiu genèric consisteix en estudiar primer sistemes heterobimetàl·lics i estendre l'estudi després a sistemes amb tres centres magnètics per tal d'entendre el seu comportament així com provar la capacitat dels mètodes quàntics a l'hora de reproduir les propietats magnètiques en sistemes bi- i tricèntrics. D'entre aquests, les cadenes infinites bimetàl·liques  $Mn(II)-Cu(II)$  han estat objecte de diferents estudis [2, 16–20], ja que l'alt moment de spin total en la unitat  $Mn^{II}$ -ligand- $Cu^{II}$  permet acoblaments de magnitud intensa tot i la gran separació  $Mn-Cu$ . Per aquesta raó, en el **Capítol 3** s'ha analitzat la interacció entre aquests dos ions a través de ponts diamagnètics coneguts per la seva versatilitat sintètica per construir estructures tan discretes com infinites. També s'estudia les contribucions físiques que intervenen en l'acoblament. Se sap que els lligands diamagnètics pont són capaços de transmetre els efectes electrònics entre els ions metàl·lics. En aquest capítol s'avalua teòricament com canvia aquesta capacitat de transmissió amb l'electronegativitat. Per últim, es compara les poblacions de spin obtingudes a diferents nivells de càlcul amb les experimentals.

En la literatura es pot trobar un gran nombre de materials moleculars magnètics dissenyats i sintetitzats a nivell molecular. No obstant, les combinacions de diferents ions heterometàl·lics en clústers magnètics investigades fins ara no són molt nombroses, i la versatilitat nuclear dels ions metàl·lics es troba limitada a diversos exemples. Per això, en el **Capítol 4** es troba un estudi de l'acoblament magnètic en funció de la combinació  $Cu(II)-M(II)$  en clústers trinuclears on  $M(II)$  correspon als metalls de transició de la primera sèrie de transició. En la primera part del capítol es descriu el desenvolupament formal necessari per determinar l'espectre segons el Hamiltonià de Heisenberg. En la segona part s'aporten els resultats obtinguts del seu espectre calculat a diferents nivells de càlcul i es comparen entre ells així com

amb l'obtingut segons el Hamiltonià de Heisenberg. A més, analitzem la magnitud de l'acoblament obtinguda en la sèrie i proporcionem els resultats obtinguts de la reproducció Valence-Bond (VB) ortogonal de les funcions d'ona.

Finalment, en el **Capítol 5** s'enumeren les conclusions generals extretes del treball realitzat.

# Capítol 2

## Mètodes de càlcul

### 2.1 Introducció

Les propietats magnètiques de complexos de metalls de transició poli-metàl·lics estan relacionades amb la naturalesa dels seus estats fonamental i excitats en la part baixa de l'espectre, els quals sempre consisteixen en un conjunt d'estats de diferent multiplicitat de spin separats per diferències d'energia molt petites, de l'ordre dels  $\text{cm}^{-1}$ . En els últims 30 anys s'ha treballat molt en el càlcul de l'estructura electrònica d'aquests multiplets de sistemes magnètics mitjançant mètodes químicquàntics amb l'objectiu de poder racionalitzar i predir les seves propietats.

El càlcul d'aquestes propietats magnètiques requereix l'ús d'aproximacions computacionals que permetin tractar sistemes químicament complexos i també la correlació electrònica estàtica i dinàmica. A més a més, una de les principals dificultats en el tractament teòric de l'estructura electrònica de compostos polinuclears és la correcta definició dels diferents estats de spin. Tots aquests estats han de ser vectors propis de l'operador de spin total,  $\hat{S}^2$ , dels quals tret de l'estat amb el spin més alt són combinacions lineals de determinants de Slater. Per tant, els mètodes *ab initio* basats en la funció d'ona són una bona opció per fer-ho [21].

L'aplicació de mètodes basats en la funció d'ona per calcular l'estructura electrònica de sistemes polinuclears magnètics requereix doncs l'ús d'esquemes computacionals acurats i barats en termes de temps de càlcul. Per aquest motiu, CASPT2 (*Complete Active Space Perturbation Theory to second order*) [22, 23] i DDCI (*Difference Dedicated Configuration Interaction*) [24] són els mètodes quàntics que hem aplicat en aquest treball per tal de descriure les interaccions magnètiques en compostos moleculars heterometàl·lics enllaçats via lligands pont. Aquests mètodes *ab initio* basats en la funció d'ona donen descripcions riguroses de tots els estats de spin implicats en la interacció d'acoblament magnètic.

## 2.2 Mètodes post Hartree-Fock

Per descriure acuradament l'energia dels estats de spin o multiplets implicats en l'acoblament magnètic cal incloure la correlació electrònica mitjançant mètodes post Hartree-Fock. La necessitat d'incloure la correlació electrònica ve de la pròpia naturalesa multiconfiguracional dels multiplets de spin amb  $S < S_{max}$  [25].

Els mètodes basats en la teoria del funcional de la densitat o DFT s'ha vist que proporcionen uns resultats de la constant d'acoblament calculada raonables tenint en compte la mida dels compostos estudiats i el grau de precisió obtinguts [26–29]. No obstant, aquest mètode presenta alguns inconvenients com l'ús de l'aproximació de simetria trencada per descriure estats electrònics que no poden ser expressats amb un únic determinant Kohn-Sham [30], i l'associació directa dels valors esperats d'energia obtinguts per aquests estats de simetria trencada amb els valors propis del Hamiltonià de Heisenberg que és objecte de controvèrsia [31–35].

Com que el fenomen d'interacció magnètica no pot ser pròpiament entès sense recórrer a una descripció multiconfiguracional, és finalment inevitable l'ús de tècniques multideterminantals en qualsevol intent de calcular l'espectre dels estats de més baixa energia per un compost magnètic polimetàl·lic. Com a alternativa a la metodologia DFT hi ha els mètodes *ab initio* basats en la funció d'ona. A diferència de la metodologia DFT, tots els estats electrònics, sigui quina sigui la seva multiplicitat de spin, po-



## 2.2 Mètodes post Hartree-Fock

9

den ser rigorosament descrits amb aquesta metodologia i l'associació amb el Hamiltonià de Heisenberg és inequívoca. Dues d'aquestes metodologies com són l'espai actiu complet a segon ordre de la teoria de perturbació o CASPT2 i la interacció de configuracions dedicada a la diferència o DDCI s'han estat aplicant a molts tipus de sistemes. De fet, no només reprodueixen amb exactitud les dades experimentals, sinó que també permeten l'anàlisi i la interpretació de l'acoblement magnètic [36–42]. Malgrat això, el seu inconvenient més destacat respecte als mètodes DFT és el seu alt cost computacional ja que aquest depèn per la seva formulació de la mida de la funció de referència, és a dir, de l'increment del moment de spin local dels centres magnètics i del nombre d'aquests. Com veurem en els pròxims capítols, els càlculs DDCI sobre sistemes heterobinuclears amb  $S > \frac{1}{2}$  en un dels centres magnètics són possibles però computacionalment cars tot i treballar amb sistemes model ja que la diagonalització es produeix en una matriu d'interacció de configuracions (IC) molt gran. En canvi, a causa de la naturalesa perturbacional de CASPT2 el límit computacional en aquest mètode és menys restrictiu ja que permet l'estimació de  $J$  amb un espai actiu complet de fins a 15 orbitals magnètics i 15 electrons desaparellats. Per altra banda, els procediments  $CAS_{ext}/DDCI1$  i  $CAS_{ext}/DDCI2$  són una alternativa satisfactòria al càlcul DDCI complet en compostos heteronuclears per reduir el cost de computació sense pèrdua de precisió en la descripció quantitativa de l'espectre experimental [43]. Així, aquesta metodologia obre una porta a l'avaluació variacional de l'acoblement magnètic entre moments de spin superiors a  $\frac{1}{2}$  i/o en complexos amb més de dos centres magnètics.

L'aproximació CASSCF [44] (*complete active space self consistent field*) amb l'elecció d'un espai actiu complet o CAS apropiat té en compte els efectes de correlació no dinàmica més importants, això és, la mescla de totes les configuracions electròniques de més baixa energia respecte al determinant Hartree-Fock (HF). Tot i que en molts casos la funció d'ona CASSCF dona distribucions electròniques força acurades, acostuma a quedar-se curta en la descripció de les energies relatives dels diferents estats electrònics. Per aquesta raó, cal la inclusió dels efectes de correlació dinàmica en la funció d'ona. En aquest sentit, vam usar el mètode CASSCF seguit per CASPT2 o DDCI.

## 2.3 Mètode CASPT2

El mètode CASPT2 o *Complete Active Space Perturbation Theory to second order* és un mètode basat en la teoria de pertorbacions a segon ordre que permet el tractament de la correlació dinàmica. L'aproximació CASSCF/CASPT2, és a dir, la teoria de pertorbacions a segon ordre amb una funció de referència multiconfiguracional CASSCF, s'ha mostrat eficaç en nombrosos treballs i en contrast amb els formalismes variacionals presenta l'avantatge de ser menys costosa computacionalment [45]. Malgrat això, presenta inconvenients com el problema dels *estats intrusos* derivat de la seva pròpia formulació del qual se'n parlarà més endavant en aquest capítol i s'il·lustrarà en el capítol 3.

La manera més simple de tractar els efectes de la correlació electrònica dinàmica en sistemes moleculars és usant l'aproximació de pertorbació de segon ordre. La seva aplicació a funcions d'ona multireferencials està sent cada vegada més usada gràcies a la seva implementació en paquets de programari com MOLCAS i a què permeten tractar de manera eficaç els efectes de correlació quan apareixen quasi degeneracions. A més, la fiabilitat d'aquesta aproximació en sistemes de capa oberta es troba ben establerta [45, 46, i referències incloses]. El mètode CASPT2 usa com a funció d'ona d'ordre zero,  $\Psi^{(0)}$ , un únic estat de referència donat per una funció d'ona de tipus multiconfiguracional CASSCF

$$\Psi^{(0)} = \sum_i c_i \psi_i \quad (2.3.1)$$

on  $\psi_i$  són configuracions adaptades al spin. Així, les possibles degeneracions es tenen en compte a aquest nivell. Aquesta funció d'ona  $\Psi^{(0)}$  s'expandeix mitjançant un espai de configuracions. L'espai de configuracions implicades en la correcció de primer ordre de la funció d'ona,  $\Psi^{(1)}$ , s'anomena *espai d'interacció de primer ordre* i està constituït pel subespai generat per totes les excitacions simples i dobles a partir de la funció d'ona d'ordre zero o espai  $V_{SD}$ , perquè només aquestes funcions interaccionen amb  $\Psi^{(0)}$  a través del Hamiltonià total.

Totes les funcions de l'espai  $V_{SD}$  poden ser generades a partir de l'aplicació de:

$$\hat{E}_{pq} \hat{E}_{rs} \Psi^{(0)} \quad (2.3.2)$$

## 2.3 Mètode CASPT2

11

on  $\hat{E}_{pq}$  i  $\hat{E}_{rs}$  són operadors de monoexcitació. Els orbitals es divideixen en congelats (doblement ocupats en  $\Psi^{(0)}$  que no es correlacionen), inactius (doblement ocupats), actius (amb totes les possibles ocupacions) i secundaris o virtuals (no ocupats). Així, totes les funcions generades tenen el mateix spin total i la mateixa component de spin que la funció d'ordre zero. Com en tots els mètodes que inclouen simetria, els requeriments de la simetria espacial s'assoleixen incloent només les excitacions per les que el producte de les quatre etiquetes de simetria conté la representació totalment simètrica. El fet que en el mètode CASPT2 els operadors  $\hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs}$  actuïn sobre la funció d'ordre zero fa que sigui un mètode contret ja que els coeficients  $c_i$  queden determinats per la funció d'ordre zero. En canvi, en els mètodes no contrets els operadors d'excitació actuen directament sobre les funcions  $\psi_i$ . Aquesta contracció interna dels coeficients  $c_i$  redueix considerablement el número de termes en la sèrie de pertorbació mentre que es manté la qualitat dels resultats.

Pel que fa al Hamiltonià d'ordre zero,  $\hat{\mathbf{H}}^{(0)}$ , es construeix mitjançant un operador de Fock monoelèctric perquè així es redueix a l'operador Hartree-Fock Møller-Plesset pel cas límit d'una funció de referència de capa tancada. A més, aquesta formulació permet que l'expansió pertorbacional convergeixi ràpidament i que només les funcions que pertanyen a l'espai  $V_{SD}$  contribueixin a  $\Psi^{(1)}$  i a  $E^{(2)}$ . Per aquestes raons el Hamiltonià d'ordre zero té la forma:

$$\hat{\mathbf{H}}^{(0)} = \sum_i \hat{P}_i \hat{F} \hat{P}_i \quad (2.3.3)$$

on  $\hat{F}$  és un sumatori d'operadors monoelèctrics i  $\hat{P}_i$  l'operador de projecció sobre l'espai d'excitacions simples i dobles. La funció d'ona de primer ordre és expandida mitjançant les configuracions que pertanyen a l'espai  $V_{SD}$ :

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \sum_{j=1}^M c_j |j\rangle, \quad |j\rangle \in V_{SD} \quad (2.3.4)$$

on  $M$  és el nombre de funcions amb dos substitucions que pot ser  $\geq$  a la dimensió de l'espai  $V_{SD}$  ja que les funcions  $|j\rangle$  no són necessàriament ortogonals. La determinació de l'expansió de coeficients per  $\Psi^{(1)}$  o  $[c_j, j = 1, \dots, M]$  s'obté mitjançant la resolució del sistema d'equacions lineals:

$$\sum_{j=1}^M c_j \langle i | \hat{\mathbf{H}}^{(0)} - E^{(0)} | j \rangle = - \langle i | \hat{\mathbf{H}} | \Psi^{(0)} \rangle, \quad i = 1, \dots, M \quad (2.3.5)$$

on  $E^{(0)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mathbf{H}}^{(0)} | \Psi^{(0)} \rangle$  és l'energia a ordre zero. És important destacar que l'elecció de l'operador de Fock (operador de l'energia orbital) permet la simplificació de la matriu

$$(\langle i | \hat{\mathbf{H}}^{(0)} - E^{(0)} | j \rangle) \quad |i\rangle, |j\rangle \in V_{SD} \quad (2.3.6)$$

a una matriu diagonal per blocs on les dimensions d'aquests blocs són bastant petites millorant així l'eficàcia de càlcul.

Un cop obtinguda la funció corregida a primer ordre es pot avaluar la correcció a segon ordre de l'energia:

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mathbf{H}} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (2.3.7)$$

### 2.3.1 Estats intrusos: tècnica del level shift

En el mètode CASPT2 la funció corregida a primer ordre i normalitzada té la forma:

$$\Psi_{CASPT2} = c_0 | \Psi^{(0)} \rangle + c_1 | \Psi^{(1)} \rangle \quad (2.3.8)$$

on  $c_0^2 + c_1^2 = 1$ . El pes  $c_0^2$  correspon al pes de la funció de referència en la funció (2.3.8) i s'utilitza com un criteri de qualitat ràpid i senzill del tractament de pertorbacions realitzat. Idealment, el pes de la referència hauria de ser propera a la unitat. No obstant, el seu valor numèric depèn del nombre d'electrons correlacionats. Així, com més gran és el sistema molecular tractat, més petit serà el pes de la referència. A més, el que és important verificar és que els estats electrònics excitats tractats tinguin un pes similar a l'estat fonamental corresponent, utilitzant el mateix espai actiu. Quan aquests requeriments no es compleixen és símptoma de la presència d'*estats intrusos*.

Aquests *estats intrusos* són causa de molts problemes numèrics en la teoria de pertorbació multireferencial. Els estats intrusos poden ser definits com estats en l'espai d'interacció de primer ordre pels quals el corresponent valor propi del Hamiltonià a ordre zero,  $\hat{\mathbf{H}}^{(0)}$ , és molt similar al valor propi de la funció d'ona d'ordre zero,  $\Psi^{(0)}$ . Aquesta quasi degeneració energètica en el denominador de l'expressió pertorbacional dels coeficients de  $\Psi^{(1)}$  provoca inestabilitats numèriques que resulten en una mala convergència del

## 2.3 Mètode CASPT2

13

càlcul. En els mètodes basats en una única funció de referència, com el CASSCF/CASPT2, els estats intrusos apareixen principalment en els estats excitats, tot i que també se n'han detectat en l'estat fonamental d'algunes molècules com el Cr<sub>2</sub>.

Una manera de solventar aquest problema és ampliant el CAS amb els orbitals implicats en els estats intrusos per així tractar-los variacionalment. Aquesta solució es recomana quan els estats intrusos interaccionen amb la referència de manera pronunciada, amb contribucions a l'energia a segon ordre de  $\geq 0.1$  a.u. Això succeeix en casos relativament obvis, apuntant al fet que possiblement el CAS escollit sigui insuficient. L'anàlisi dels estats amb valors del coeficient  $c_1$  alts ens ajuda a la identificació dels orbitals implicats en els estats intrusos.

No obstant, existeixen un altre tipus d'estats intrusos on es fa difícil responsabilitzar d'aquests a un estat concret de la funció d'ona corregida a primer ordre. Es tracta de situacions creades per quasi degeneracions accidentals, implicant a estats intrusos que interaccionen de manera feble amb la referència. En aquests casos és aconsellable l'ús de la tècnica *level shift* o LS descrita per Roos i Andersson [47] per solventar el problema dels estats intrusos. El mètode *level shift* elimina de manera efectiva els estats intrusos mitjançant l'addició d'un paràmetre de desplaçament o *shift* al Hamiltonià d'ordre zero i posterior correcció del seu efecte a l'energia a segon ordre. Quan el tractament pertorbacional no presenta estats intrusos, l'efecte del desplaçament aplicat és negligible [47, 48].

En el mètode LS-CASPT2, s'augmenta la separació dels valors propis introduïnt un operador level shift al Hamiltonià d'ordre zero:

$$\hat{H}^{(0)} + \varepsilon \hat{P}^{SD} \quad (2.3.9)$$

on  $\varepsilon$  és un número positiu petit i  $\hat{P}^{SD}$  és l'operador de projecció sobre l'espai d'interacció de primer ordre. Les equacions a primer ordre amb el Hamiltonià desplaçat pel *shift* són:

$$\left( \hat{H}^{(0)} - E^{(0)} + \varepsilon \right) \tilde{\Psi}^{(1)} = - \left( \hat{H}^{(1)} - E^{(1)} \right) \Psi^{(0)} \quad (2.3.10)$$

$$\hat{H}^{(0)} \Phi_i = \epsilon_i \Phi_i \quad (i = 1, \dots, M) \quad (2.3.11)$$

$$\tilde{\Psi}^{(1)} = \sum_{i=1}^M \tilde{c}_i \Phi_i \quad (2.3.12)$$

A partir del càlcul amb el Hamiltonià desplaçat s'obtenen els coeficients de l'expansió de la funció d'ona a primer ordre:

$$\tilde{c}_i = - \frac{\langle \Phi_i | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle}{\epsilon_i - E^{(0)} + \varepsilon} \quad (2.3.13)$$

i la correcció a segon ordre de l'energia:

$$\tilde{E}^{(2)} = - \sum_{i=1}^M \frac{|\langle \Phi_i | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(0)} \rangle|^2}{\epsilon_i - E^{(0)} + \varepsilon} \quad (2.3.14)$$

on la titlla caracteritza quantitats afectades pel *level shift*. Per simplicitat, s'assumeix que l'espai d'interacció de primer ordre,  $\Phi_i$  ( $i = 1, \dots, M$ ), és diagonal respecte a  $\hat{H}^{(0)}$  amb valors propis  $\epsilon_i$ . El mètode aplica una posterior correcció a aquestes expressions perquè l'energia a segon ordre no depengui de  $\varepsilon$ . És fortament recomanable verificar la tendència de  $E_{LS}^{(2)}$  respecte a  $\varepsilon$  per comprovar la seva dependència. Normalment s'analitzen els resultats en un rang ampli de valors de  $\varepsilon$  com  $\varepsilon = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  a.u. Si només es fa un càlcul amb un valor de  $\varepsilon$  donat, hi ha l'alt risc d'aparició de singularitats precisament per a aquest valor de  $\varepsilon$  i el resultat LS-CASPT2 no seria fiable. Això s'evita amb aquest calibratge proposat. Per això, dos anys més tard es va proposar la tècnica *imaginary level shift* [49] com a alternativa a la primera perquè, si bé no elimina la singularitat accidental, la substitueix per petites distorsions.

## 2.4 Mètode DDCI

El mètode DDCI és una estratègia d'interacció de configuracions multi-refencial dissenyada específicament per al càlcul acurat de diferències d'energia entre estats electrònics. Aquest mètode desenvolupat conjuntament entre el Laboratoire de Physique Quantique de l'Université Paul Sabatier de Toulouse i el nostre grup, ha estat utilitzat àmpliament en la determinació quantitativa de l'acoblament magnètic en complexos moleculars i compostos en estat sòlid [36, 41, 42, 45, 50–53] amb una molt bona concordança amb l'experiment, però també ha estat aplicat exitosament en el càlcul de potencials d'ionització i afinitats electròniques de metalls alcalins i alcalinoterris [54] així com en la determinació de transicions òptiques en molècules com

l'etilè [55] o en sistemes orgànics biradicalaris i en problemes de reactivitat [56, 57].

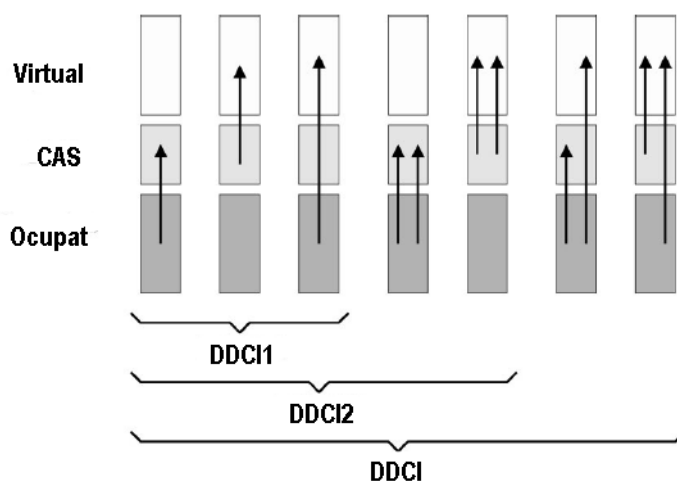
El mètode es basa en un raonament pertorbacional [58] desenvolupat a partir del treball pioner de Malrieu que demostra que no és necessari incloure la correlació dinàmica total per ambdós estats involucrats en la transició energètica quan s'usa la teoria de pertorbacions Rayleigh-Schrödinger [59]. La selecció de les contribucions a la correlació dinàmica, és a dir, dels determinants de l'espai IC que contribueixen directament a la diferència d'energia es fa en base a l'aproximació dels Hamiltonians efectius combinada amb la teoria de pertorbació quasi degenerada (*Quasi Degenerate Perturbation Theory* o QDPT). El primer pas del raonament és construir un espai de referència  $S$  constituït pels determinants de Slater que donen una descripció correcta de la transició electrònica a ordre zero. Aquest espai de referència  $S$ , és en general el CAS mínim. Els orbitals actius solen rebre en aquest mètode les etiquetes  $a, b, \dots$ , mentre els inactius o doblement ocupats s'etiqueten amb  $h$  (*hole*) i els virtuals amb  $p$  (*particle*). La teoria de pertorbació quasi degenerada permet construir sobre l'espai de referència un Hamiltonià efectiu en el que l'efecte de l'espai extern s'introdueix a un determinat ordre de pertorbació com una correcció de la matriu definida en l'espai  $S$ . Utilitzant la QDPT a segon ordre de pertorbació, els elements de la representació matricial del Hamiltonià efectiu a segon ordre s'expressen com:

$$\langle I | \hat{H}_{ef}^{(2)} | J \rangle = \langle I | \hat{H} | J \rangle + \sum_{\alpha \notin S} \frac{\langle I | \hat{H} | \alpha \rangle \langle \alpha | \hat{H} | J \rangle}{E_0^{(0)} - E_\alpha^{(0)}}; \quad I, J \in S. \quad (2.4.1)$$

on  $|\alpha\rangle$  són els determinants que pertanyen a l'espai extern a  $S$  que en aquest cas coincideix amb el conjunt d'excitacions simples i dobles que es poden realitzar sobre cada un dels determinants de l'espai  $S$ . Veiem que d'entre les excitacions simples i dobles sobre els determinants de  $S$ , només aquells determinants  $|\alpha\rangle$  que interaccionen simultàniament amb  $|I\rangle$  i  $|J\rangle$  ( $|I\rangle \neq |J\rangle$ ) contribueixen als elements extradiagonals de  $\hat{H}_{ef}^{(2)}$ . Atès que  $|I\rangle$  i  $|J\rangle$  difereixen almenys en un orbital actiu, les regles de Slater imposen que  $|\alpha\rangle$  només pot diferir de  $|I\rangle$  i  $|J\rangle$  en tres orbitals (inactius o virtuals) per contribuir a la correcció.

Així, els determinants  $|\alpha\rangle$  obtinguts per doble excitació sobre qualsevol determinant de l'espai  $S$  que només impliquen a orbitals inactius o virtuals,

és a dir, els determinants  $\hat{D}_{hh'pp'} |I\rangle$  on  $\hat{D}_{hh'pp'} = \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_{p'}^\dagger \hat{a}_h \hat{a}_{h'}$ , només contribueixen als elements diagonals de la matriu del Hamiltonià efectiu. En l'aproximació Møller-Plesset, pot demostrar-se que la correcció als elements diagonals és la mateixa per tots ells i, per tant, que no afecten a les energies relatives dels diferents estats electrònics. Malgrat que aquestes excitacions, que denominarem inactives, no siguin claus en la determinació de la diferència d'energia, són les més nombrosos a segon ordre de pertorbació i representen la major part de l'energia de correlació sent així crucials en la determinació de l'energia absoluta d'un estat. D'aquesta manera es veu com mitjançant el criteri pertorbatiu a segon ordre i inferint que a nivell variacional les excitacions inactives contribueixin molt poc a les diferències d'energia, es seleccionen els determinants de l'espai IC que contribueixen directament a la diferència d'energia, reduint de manera significativa la mida de la IC.



**Figura 2.1:** Representació esquemàtica de les excitacions introduïdes en l'espai DDCI1, DDCI2 i DDCI.

Els espais IC dedicats a la diferència depenen de la definició de l'espai de referència  $S$ . Normalment, en el cas de la interacció magnètica els determinants de l'espai de referència es construeixen a partir dels  $n$  electrons desaparellats o electrons actius en  $n$  orbitals actius formant així un espai actiu complet. Com que els orbitals actius són orbitals monoocupats



adaptats a la simetria del sistema, és a dir, són combinacions lineals d'orbitals atòmics de valència (de la capa  $d$  en metalls), en un context VB els determinants del CAS es tradueixen en determinants neutres i iònics. Raonant en termes d'orbitals localitzats, si en la determinació de la diferència d'energia entre estats de spin agafem com a espai de referència només els determinants neutres en el context VB, obtenim el que s'anomena l'espai DDCI2 format pels determinants neutres i iònics, és a dir, el CAS, i pels determinants  $|\alpha\rangle$  que contribueixen als elements extradiagonals del Hamiltonià efectiu corregits a segon ordre de pertorbació i que corresponen a les excitacions que impliquen dos orbitals inactius o virtuals com a màxim. En canvi, en el cas general per a qualsevol tipus de transició entre estats electrònics, s'agafa com a espai de referència tots els determinants del CAS. Amb aquest espai  $S$  s'obté l'espai de determinants dedicats a la diferència més general anomenat espai DDCI que com hem vist inclou totes les excitacions CAS/SDCI excepte les diexcitacions inactives, és a dir, inclou a més del CAS les monoexcitacions i les diexcitacions que impliquen com a mínim un orbital actiu. Així, l'espai DDCI2 inclou els determinants del CAS, i els determinants associats a les excitacions simples:  $1h$ ,  $1p$ ,  $1h - 1p$  i a les excitacions dobles:  $2h$  i  $2p$ , mentre que l'espai DDCI inclou a més els determinants associats a les excitacions dobles:  $2h - 1p$  i  $1h - 2p$ . S'ha definit un altre espai de determinants anomenat DDCI1 que només inclou el CAS i els determinants associats a les excitacions simples, el qual en aquest treball s'ha usat en el càlcul d'orbitals dedicats i en el procediment  $CAS_{ext}$ . A la Figura 2.1 es troben il·lustrats gràficament els diferents espais així com els tipus d'excitacions que inclouen.

Posteriorment, el mètode DDCI consisteix en tractar variacionalment, és a dir, diagonalitzar la matriu del Hamiltonià escrita en base l'espai de determinants seleccionat per descriure la diferència energètica entre estats. Una gran avantatge respecte als mètodes contrets com el CASPT2 és que el mètode DDCI és un mètode variacional que tracta en conjunt els determinants del CAS i els determinants externs a aquest, permetent així la flexibilització dels coeficients dels determinants del CAS per la interacció amb els determinants de l'espai extern. A més, té pocs problemes de *size-consistency* perquè correlaciona pocs electrons. Finalment, evita el problema dels estats intrusos perquè per la seva formulació variacional no té problemes de convergència ni l'arbitrarietat implícita de la definició del Hamiltonià d'ordre zero. La gran desavantatge respecte al mètode CASPT2

és que, tot i que permet abordar problemes de mida moderadament gran (ja sia, o bé amb un nombre d'electrons considerable, o bé amb una base N-electrònica gran) gràcies a la gran reducció de l'espai IC, encara és un mètode de molt alt cost computacional.

## 2.5 Procediment CAS<sub>ext</sub>

Aquest procediment es va desenvolupar com a alternativa menys cara computacionalment de la determinació variacional de l'acoblament d'intercanvi magnètic per tal d'estendre l'aplicabilitat dels càlculs basats en funcions d'ona *ab initio*.

L'excel·lent qualitat dels resultats obtinguts amb el mètode DDCI el fan ser un òptim mètode de referència en absència de dades experimentals. En l'estudi de sistemes magnètics, el CAS mínim conté només els electrons desaparellats com actius i els corresponents orbitals, així, a ordre zero es contempen les formes neutres i iòniques del model d'Anderson [8]. Les configuracions que s'inclouen en el mètode DDCI permeten tenir en compte els efectes físics més importants en la descripció de l'acoblament magnètic [40]. El problema ve quan el sistema té molts electrons desaparellats, és a dir, CAS molt grans, ja que l'espai DDCI obtingut no és tractable.

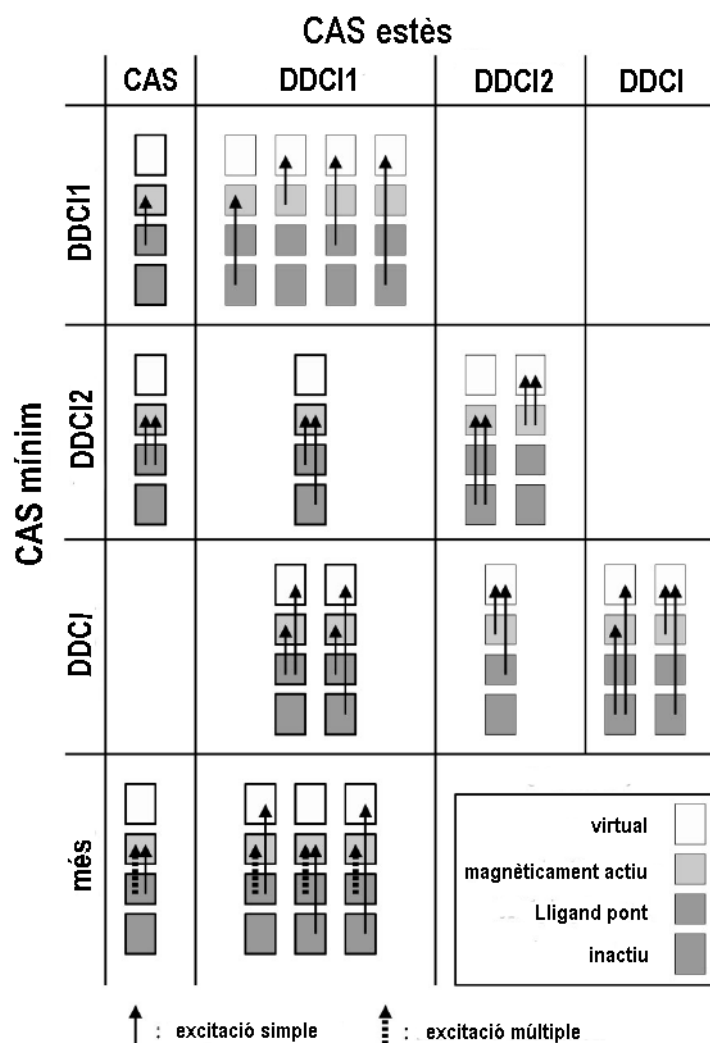
Per altra banda, Anderson va senyalar l'important paper que les configuracions  $M-L^+-M^-$ , on L correspon al lligand pont entre ions metàl·lics, poden desenvolupar en el mecanisme del superintercanvi [9], deixant al descobert l'important rol del lligand. El paper de les configuracions de transferència de càrrega  $L \rightarrow M$  o LMCT en l'acoblament magnètic ha estat discutit en diversos estudis [41, 42, 60–63]. Aquestes configuracions s'inclouen a l'espai DDCI1 i DDCI2 a través de les excitacions simples sobre el CAS mínim com a configuracions  $1h$ , però la seva energia és massa alta i el seu pes en la funció d'ona  $i$ , per tant, el seu efecte en la constant d'acoblament, és massa baix. És conegut que la repolarització instantània d'aquestes situacions físiques (també anomenada polarització dinàmica de la distribució de càrrega de les configuracions LMCT) estabilitza significativament aquestes configuracions, i que té un paper significatiu en l'acoblament. Aquestes configuracions són del tipus  $2h - 1p$  i el seu efecte pot ser introduït per addició

d'excitacions simples sobre els determinants de transferència de càrrega de l'espai DDCI2 que formalment impliquen només un orbital actiu.

Partint d'un CAS mínim aquestes contribucions només es tenen en compte en l'espai DDCI. La idea clau és introduir els determinants LMCT en el CAS per aconseguir que a nivell DDCI1 (monoexcitacions sobre el CAS) ja apareguin els determinants que descriuen les excitacions que expliquen la polarització dinàmica en les configuracions LMCT i que corresponen a excitacions  $2h - 1p$ . Aquesta idea es va materialitzar en el mètode introduït per Calzado i Malrieu [64, 65] i aplicat per Gellé i col. [66], on l'ampliació del CAS mínim amb orbitals del lligand adequats i els seu electrons, anomenat CAS estès o  $CAS_{ext}$ , inclou les configuracions LMCT a ordre zero i afegint les excitacions simples ( $CAS_{ext}/DDCI1$ ) ja s'inclouen els determinants LMCT de més pes, és a dir, determinants LMCT amb la seva polarització dinàmica, i que més contribueixen en la descripció de l'acoblement. Com es veu, el gran avantatge d'aquest mètode és la considerable reducció de la dimensió de l'espai IC respecte al mètode DDCI amb CAS mínim.

Continuant amb el propòsit de trobar una alternativa al mètode DDCI, amb un reduït cost computacional respecte a aquest i amb el que s'obtingui uns resultats el més aproximats possible als DDCI, es va suggerir augmentar el nivell de càlcul a  $CAS_{ext}/DDCI2$  [43]. En el treball que s'exposa en els següents capítols es compararan els resultats obtinguts aplicant ambdues tècniques en compostos moleculars bi- i trinuclears. Per entendre millor quins són els determinants que s'inclouen en l'espai actiu mínim i en l'espai actiu estès amb els diferents procediments usats ( $CAS_{ext}/DDCI1$  i  $CAS_{ext}/DDCI2$ ) a la Figura 2.2 es representa un gràfic amb el tipus d'excitacions incloses en cada cas.

El pas clau del mètode és l'elecció de l'espai actiu, és a dir, quins orbitals del lligand s'han d'incloure en l'espai actiu per descriure eficientment la polarització dinàmica de les configuracions LMCT. En els càlculs presentats d'ara en endavant, s'ha usat el procediment descrit per Bordas i col. [43] en el que en concordança amb els treballs de Calzado i Malrieu [64, 65] i Gellé i col. [66] s'estén l'espai actiu mínim amb tants orbitals del lligand com orbitals magnètics hi ha. El procediment per escollir els orbitals del lligand es recolza en el model d'Anderson [9] a partir del qual s'entén que el superintercanvi antiferromagnètic és un procés a través del lligand pont



**Figura 2.2:** Representació esquemàtica de les excitacions introduïdes en l'espai  $CAS_{ext}/DDCI1$ ,  $CAS_{ext}/DDCI2$  i  $CAS_{ext}/DDCI$  confrontades amb les introduïdes en els mateixos espais però partint del CAS mínim.

on els lligands externs hi tenen un paper minoritari, del que se'n deriva que per aconseguir un superintercanvi òptim la forma dels orbitals del lligand s'ha de localitzar en el lligand pont.

Per controlar la forma adequada dels orbitals del lligand amb què s'am-

plia el CAS, es realitza una transformació unitària dels orbitals doblement ocupats que consisteix en la projecció d'un vector model  $|\tilde{l}\rangle$  amb caràcter de lligand pont pur sobre el subespai d'orbitals inactius

$$|l\rangle = \hat{P}|\tilde{l}\rangle = \left[ \sum_i^n |i\rangle \langle i| \right] |\tilde{l}\rangle \quad (2.5.1)$$

on  $|i\rangle$  és un orbital inactiu canònic i  $n$  el nombre total d'orbitals inactius. El vector model projectat  $|l\rangle$  és ortogonal als orbitals actius però no als inactius. Per això, l'orbital inactiu amb el solapament més gran amb  $|l\rangle$  és eliminat i la resta d'orbitals inactius ortogonalitzats respecte al vector projectat mitjançant el procediment de Gram-Schmidt. A continuació, s'inclou  $|l\rangle$  a l'espai actiu. Des d'un punt de vista pràctic, construïm els vectors model  $|\tilde{l}\rangle$  posant tots els coeficients corresponents als orbitals magnètics a zero excepte els de les funcions de base corresponents al lligand pont.

En els càlculs  $CAS_{ext}/DDCI1$  i  $CAS_{ext}/DDCI2$  s'han utilitzat els *orbitals dedicats virtuals*, que són aquells que es calculen tenint en compte només el bloc dels orbitals virtuals de la matriu densitat de cada estat. L'ús d'aquest tipus d'orbitals és necessari per assegurar que les rotacions orbital·liques inherents a la diagonalització siguin transformacions unitàries, ja que el CAS s'ha estès amb orbitals del bloc ocupat fent que les rotacions en aquest bloc inactiu de la matriu densitat deixin de ser transformacions unitàries. A causa de la gran mida dels espais actius estesos usats en aquest treball, els orbitals dedicats virtuals es van calcular a partir de les funcions d'ona dels estats expandides amb les excitacions simples sobre el CAS sense estendre i, per aquells sistemes model que aquest nivell de càlcul resultava inabordable, es va recórrer al càlcul dels orbitals dedicats virtuals mitjançant les funcions d'ona CASPT2. En la següent secció s'explica breument en què consisteix el càlcul dels orbitals dedicats i per a què s'usa.

## 2.6 Transformació d'orbitals

A continuació es presentaran algunes transformacions d'orbitals que permeten millorar el rendiment del mètode DDCI o reduir el seu cost computacional.

### 2.6.1 Millora dels orbitals actius. Mètode IDDCI

El mètode DDCI utilitza per al càlcul dels diferents estats involucrats en la transició electrònica el mateix conjunt d'orbitals moleculars de partença, optimitzat només en un dels estats electrònics. Així a ordre zero la descripció dels estats es troba desequilibrada. Aquest és el principal defecte d'aquest esquema ja que provoca la dependència dels resultats numèrics obtinguts amb l'elecció dels OMs [24]. El mètode DDCI iteratiu o IDDCI [67] va ser desenvolupat per tractar la descripció de cada estat de manera equivalent i així eliminar la dependència dels resultats de la diferència d'energia amb els OMs utilitzats.

La idea bàsica del mètode rau en transformar els OMs de partença de manera que la seva forma permeti una descripció equitativa dels estats involucrats en la transició. Aquesta transformació consisteix en calcular les matrius densitat per a cada estat involucrat en la transició i promitjar-les obtenint una matriu densitat comuna. Suposem per exemple que estem interessats en un espectre amb diverses transicions on hi estan implicats  $N$  estats diferents. En la diagonalització de la matriu IC obtindrem per a cada un dels estats una funció d'ona DDCI:

$$\Psi_i = \sum_{J \in CAS} c_J |J\rangle + \sum_{j \notin CAS} c_j |j\rangle \quad (2.6.1)$$

Per a cada funció  $\Psi_i$  es pot calcular la corresponent matriu densitat:

$$R_i = \langle \Psi_i | \hat{R} | \Psi_i \rangle \quad (2.6.2)$$

on  $\hat{R}$  és l'operador densitat. Promitjarem les  $N$  matrius densitat obtingudes

$$\bar{R} = \sum_i^N \frac{R_i}{N} \quad (2.6.3)$$

per definir una única matriu densitat promig  $\bar{R}$  que retengui d'igual manera informació de tots els estats. A continuació, es diagonalitza aquesta matriu densitat promig obtenint així un conjunt d'orbitals *naturals* adaptats al conjunt d'estats:

$$\bar{R}\bar{\varphi}_i = \bar{n}_i\bar{\varphi}_i \quad (2.6.4)$$

on  $\bar{n}_i$  són els números d'ocupació com a valors propis. El nou conjunt d'orbitals moleculars presenta una composició que descriu de manera més

equilibrada els diferents estats a ordre zero. A continuació, aquest conjunt d'orbitals es pot usar com a OMs de partença per repetir el càlcul DDCI, obtenir un nou conjunt de OMs adaptats al conjunt d'estats, i així de manera iterativa fins a l'obtenció de valors propis de l'energia i vectors propis auto-consistents. Normalment, després de quatre iteracions del procés l'energia dels estats s'estabilitza aconseguint així uns resultats que només depenen del nombre d'electrons i orbitals actius del CAS.

Cal senyalar que els orbitals obtinguts mitjançant aquest mètode no són estrictament naturals ja que s'han obtingut mitjançant una part molt petita de la correlació total. Per altra banda, parlant des d'un punt de vista pràctic, el càlcul estàndard de la constant d'acoblement magnètic consta bàsicament de tres etapes: (1) La resolució de l'equació de Schrödinger a nivell CASSCF que ens dóna el primer conjunt de OMs de partença i el càlcul de les integrals en la base molecular, tots dos càlculs realitzats amb el paquet de programes MOLCAS [68]; (2) Construcció de l'espai de determinants DDCI i posterior diagonalització de la matriu IC, càlculs realitzats pel programa CASDI [69]; (3) Obtenció dels orbitals naturals a partir de les matrius densitat del càlcul previ d'interacció de configuracions, càlcul realitzat amb el programa NATURALS [70].

### 2.6.1.1 Orbitals Promig o AverOrb/DDCI

El procediment IDDCI té un elevat cost computacional pel seu caràcter iteratiu. Com una alternativa d'obtenció d'orbitals actius adequats a diferents estats amb molt poc cost computacional afegit al mètode DDCI, Bordas i col. va emprar orbitals promig obtinguts just després de l'etapa CASSCF, promitjant les matrius densitat obtingudes a nivell CASSCF per cada estat. En aquest cas, no s'itera el procés [43].

### 2.6.2 Truncació de la base d'orbitals. Orbitals dedicats

El càlcul dels orbitals dedicats s'ha usat en aquest treball com a part d'una tècnica per reduir el cost del càlcul DDCI o que aquest pugui prosperar

en el cas de sistemes de gran dimensió o amb un gran nombre d'electrons i orbitals actius. La idea bàsica de la tècnica és que mitjançant la reducció de l'espai de OMs, reduïm la dimensió de l'espai DDCI.

Com és sabut, aquesta reducció no pot fer-se pel simple criteri d'energia creixent dels OMs. A partir de consideracions pertorbatives similars a les que donen suport al mètode DDCI, es van introduir els orbitals dedicats a les diferències d'energia [71]. Un cop obtingudes les matrius densitat de dos estats, es pot comprovar que en diagonalitzar la matriu diferència, els vectors propis proporcionen uns orbitals la contribució dels quals a la diferència d'energia depèn del valor propi associat: com més gran és aquest (en valor absolut), més contribueix aquell orbital a la transició energètica raó per la qual es parla de *nombre de participació*. S'obté així una jerarquia dels orbitals naturals per nombre de participació. A partir d'aquesta jerarquitzaació dels orbitals naturals podem fàcilment seleccionar un subconjunt d'orbitals negligint els que tenen el nombre de participació més baix (segons un límit prefixat), truncant així la base d'orbitals moleculars. Aquesta jerarquitzaació també pot ser útil per fer la presa de decisió en una possible ampliació del CAS.

És important senyalar que en aquest procediment no es modifiquen els orbitals actius ja que només es treballa amb els blocs de les matrius densitat relatius als blocs d'orbitals inactius i virtuals. Així, diagonalitzar la matriu densitat diferència per blocs equival a fer rotacions entre orbitals del mateix tipus que són transformacions unitàries i, per tant, el valor de l'energia dels estats no es modifica. Recordem que en el mètode IDDCI, per contra, sí modifica els orbitals actius perquè la diagonalització de la matriu densitat promig no bloquejada implica rotacions orbital·liques sense tenir en compte el tipus d'orbital, per tant en aquest cas estem no només canviant la funció d'ona de l'estat sinó també la seva energia perquè aquestes rotacions no són transformacions unitàries. La determinació d'aquests orbitals està implementada en el programa NATURALS.

Pel que fa referència a l'ús dels orbitals dedicats a nivell pràctic, aquest nou conjunt de OMs és el que s'usa com a orbitals de partença per a un nou càlcul DDCI ja que els orbitals surten reordenats segons la seva contribució a la diferència d'energia. Per altra banda, el truncament racional del conjunt dels OMs es fa mitjançant els orbitals dedicats obtinguts incloent l'efecte



## 2.6 Transformació d'orbitals

25

de la correlació dinàmica a un nivell de càlcul inferior respecte al nivell de càlcul amb què l'inclouem per calcular  $J$ . En els càlculs de  $J$  a nivell DDCI presentats en aquest treball, els orbitals dedicats s'han calculat a partir de funcions d'ona que inclouen només les excitacions simples sobre el CAS (nivell DDCI1 en la Figura 2.1). Una opció alternativa és obtenir els orbitals dedicats a partir de les funcions d'ona CASPT2.



# Capítol 3

## Anàlisi de l'acoblament magnètic en compostos binuclears Mn(II)–Cu(II)

### 3.1 Introducció

Tot i les dificultats computacionals associades a les petites diferències d'energia involucrades en les interaccions d'intercanvi magnètic, els esforços que s'han estat realitzant en aquesta direcció han estat considerables. En les darreres dècades, l'estudi teòric del comportament magnètic de sistemes polimetàl·lics s'ha concentrat en sistemes binuclears de Cu(II) a causa de la simplicitat de càlcul que ofereix el fet que en la interacció magnètica només hi participa un electró per centre magnètic i de la seva diversitat estructural [28, 33, 38–41, 58, 63, 72–81]. Encara que en els darrers anys hagin experimentat un gran interès en esdevenir cada vegada més abordables a nivell de càlcul, menys nombrosos són els estudis en sistemes homobinuclears on els metalls són diferents al coure [27, 45, 53, 82–90], i encara més escassos són els dedicats als heterobinuclears [34, 91–94]. D'aquests, la gran majoria són estudis magnetoestructurals efectuats amb l'aplicació de la metodologia basada en la teoria del funcional de la densitat combinada amb l'aproximació *Broken Symmetry* (BS). En comparació, l'aplicació de mètodes quàntics basats en la funció d'ona N-electrònica per raciona-

litzar el comportament magnètic en sistemes heterobinuclears és molt més reduïda [36, 43, 95]. Tanmateix, molts imants de base molecular publicats fins ara són espècies heterobimetàl·liques on els diferents ions metàl·lics es troben units via extensos lligands pont bisbidentats i diamagnètics com oxamido [96–100], oxamato [2, 16, 17, 101–105], oxalato [106–113], ditiooxalato [114–116], o oximato [117–120]. D'aquests, un considerable nombre són compostos ferrimagnètics per culpa de l'habilitat que tenen molts lligands en acoblar dos centres metàl·lics de manera antiferromagnètica. El ferrimagnetisme és una coneguda alternativa a l'obtenció d'una magnetització neta en el material. En aquest cas, la situació més favorable es dona quan la diferència entre els spins locals dels ions metàl·lics veïns  $S_A - S_B$  és la més elevada, la qual s'aconsegueix en compostos Mn(II)Cu(II) amb  $S_{Mn} = \frac{5}{2}$  i  $S_{Cu} = \frac{1}{2}$ . Així, l'objectiu d'aquest capítol és l'estudi *ab initio* usant mètodes basats en la funció d'ona de la interacció magnètica en compostos ferrimagnètics heterobinuclears de Mn i Cu units per lligands pont extensos.

Malgrat el baix cost computacional dels mètodes basats en la teoria del funcional de la densitat (DFT) i l'aplicabilitat a una àmplia varietat de sistemes per al càlcul de la constant d'acoblament magnètica [34, 121–126], té l'inconvenient que cal usar l'aproximació BS per descriure aquells estats electrònics que no poden ser expressats correctament amb un únic determinant de Slater. A més a més, existeix controvèrsia sobre la manera en que les energies electròniques obtingudes mitjançant aquesta aproximació han de ser relacionades amb la constant d'intercanvi magnètic [28, 35, 127, 128]. Per altra banda, l'anàlisi d'interaccions ferro- o antiferromagnètiques en complexos de metalls de transició mitjançant mètodes basats en la funció d'ona està esdevenint cada vegada més assequible. Per aquestes últimes estratègies, la relació entre els valors propis de l'energia i la constant d'acoblament magnètic es troba ben definida perquè tots els estats de diferent multiplicitat implicats són tractats de manera rigorosa. Les aproximacions basades en la funció d'ona que reproduïxen la constant d'acoblament magnètic en molècules i cristalls iònics són bàsicament tres: la interacció de configuracions no ortogonal (NOCI) [62, 129–131], la interacció de configuracions dedicada a la diferència (DDCI) [24, 40, 42, 132] i la teoria de pertorbació a segon ordre aplicada a una funció de referència multiconfiguracional (CASPT2) [22, 23]. Tot i les curtes expansions IC que s'obtenen amb el mètode NOCI i que el fan especialment atractiu des d'un punt de

vista d'interpretació, té com a gran desavantatge el tediós procés d'optimització de les configuracions d'estats excitats. Per aquest motiu, en l'estudi descrit en aquest capítol es va analitzar la interacció ferrimagnètica entre ions Cu(II) i Mn(II) units per lligands pont mitjançant ambdues metodologies CASPT2 i DDCI. Després de validar l'aplicació d'aquestes metodologies en sistemes ferrimagnètics estudiarem la seva capacitat per reproduir la interacció d'intercanvi magnètic, així com les principals contribucions a l'acoblament.

En molts dels estudis magnetoestructurals que es poden trobar a la bibliografia es fa palès la importància que tenen els lligands, sobretot el pont, en modular l'acoblament magnètic entre els metalls. L'electronegativitat dels àtoms dadors dels lligands en complexos binuclears de metalls de transició té un paper important en la magnitud de l'acoblament d'intercanvi magnètic. Diversos autors han evidenciat el seu efecte en els lligands externs, esdevenint la interacció més antiferromagnètica com menys electronegatiu són els àtoms dadors d'aquest [51, 133–135]. S'ha observat la mateixa tendència amb els àtoms del lligand pont en complexos Cu(II)Cu(II) on aquests lligands tenen la mateixa estructura i diferent naturalesa dels àtoms dadors com és el cas dels lligands oxalato, oxamido, ditiooxalato, ditiooxamido i tetratiooxalato [136–138]. Mitjançant estudis magnetoestructurals sobre aquest tipus de complexos basats en la metodologia DFT, s'ha ratificat aquesta tendència i a més, s'ha vist que l'electronegativitat en el pont també té un paper important en la distribució de la densitat de spin [77, 139, 140]. Per altra banda, durant els últims anys existeix un renovat interès per l'estudi de la distribució de la densitat de spin ja que la seva comprensió és útil de cara el disseny d'interaccions ferro- o antiferromagnètiques entre centres magnètics de sistemes polinuclears. En aquest sentit, en la primera part d'aquest capítol es descriu l'estudi magnetoestructural efectuat amb el mètode CASPT2 per investigar primer la influència de l'electronegativitat de diferents àtoms dadors O, N i S en un lligand pont oxalato en la interacció magnètica d'una sèrie de models de compostos MnCu. En la segona part, aprofitant la publicació dels mapes de densitat de spin experimentals d'un compost molecular Cu- $\mu$ -oxamido-Mn [141], el qual és estructuralment molt similar a les unitats de repetició dels compostos 1D de cadena estudiats per Kahn i col. [2, 3], analitzarem en quin grau la metodologia DDCI és capaç de reproduir el mapa de densitat de spin experimental. El coneixement extret de l'aplicació d'aquestes metodologies s'usarà en l'estudi següent de

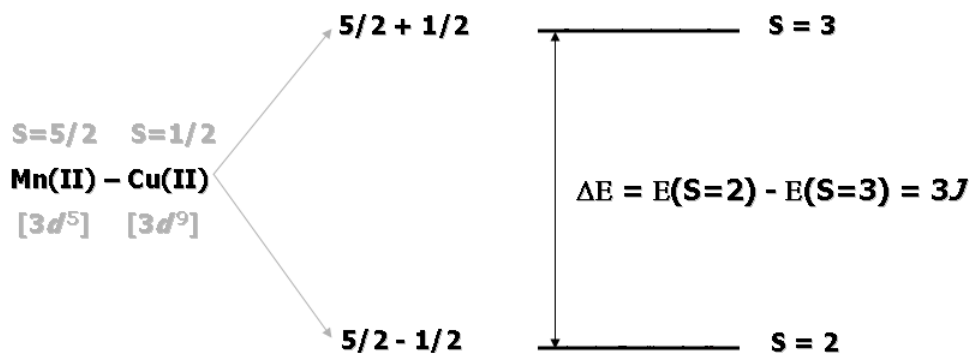


Figura 3.1: Espectre de les espècies Mn(II)Cu(II).

sistemes trinuclears.

## 3.2 Detalls computacionals

En aquest capítol s'estudia el comportament magnètic de compostos heterobinuclears de Mn(II)Cu(II) o MnCu. Atenent a què la configuració del  $Mn^{2+}$  és  $d^5$  i la del  $Cu^{2+}$  és  $d^9$ , l'acoblament de spin provoca que la zona més baixa de l'espectre electrònic es compozi d'un estat heptet i un estat quintet. Com que els ions metàl·lics en aquests sistemes es troben antiferromagnèticament acoblats, l'estat fonamental és el quintet i l'excitat és l'heptet. Usant el Hamiltonià de Heisenberg per descriure la interacció de spin:

$$\hat{H} = -J\hat{S}_{Mn} \cdot \hat{S}_{Cu} \quad (3.2.1)$$

on  $\hat{S}_{Mn,Cu}$  són els operadors de spin total locals en els centres metàl·lics, podem relacionar la constant d'acoblament magnètic amb la diferència d'energia,  $\Delta E = E(5) - E(7) = 3J$  (veure Figura 3.1). S'han utilitzat diferents espais actius per a la funció d'ona CASSCF com a funció d'ona d'ordre zero per als càlculs CASPT2 i DDCI. En primer lloc, una funció d'ona CASSCF determinada amb un CAS de 6 orbitals amb 6 electrons. Aquests són els 5

## 3.2 Detalls computacionals

31

orbitals  $3d$  de l'ió  $Mn^{II}$  i un  $3d$  de l'ió  $Cu^{II}$  (el que es troba en el pla del lligand pont) i els 6 electrons desaparellats presents en la molècula, esdevenint aquest el CAS mínim. En segon lloc, una funció d'ona CASSCF amb un CAS estès de 14 orbitals amb 8 electrons. Aquest CAS estès consta d'un orbital virtual per cada orbital monoocupat en el CAS mínim, els anomenats orbitals  $3d'$  [142, 143]. Per raons de convergència, un dels orbitals  $3d$  doblement ocupat del  $Cu$  i el seu corresponent virtual es van haver d'incloure en l'espai actiu [45]. Les funcions d'ona de referència es trobaran etiquetades al llarg del text com CAS(6/6) i CAS(8/14), respectivament. La funció d'ona de referència CAS(6/6) no es va poder aplicar sota l'esquema DDCI pel seu alt cost computacional, per aquest motiu es va usar el procediment  $CAS_{ext}/DDCI1$  desenvolupat per Bordas i col. [43] descrit en l'apartat 2.5 del capítol 2. Tres han estat els espais actius amb què es va construir la funció d'ona de referència CASSCF i que s'han utilitzat sota aquest nou procediment: el CAS mínim estès amb els orbitals  $|l\rangle$  de simetria  $b_2$ , això és amb 2 orbitals amb caràcter de  $Lp$  pur i 4 electrons, etiquetat en el text com  $CAS_{ext}(10/8)$ ; el CAS mínim estès amb els orbitals  $|l\rangle$  de simetria  $a_1$  i  $b_2$ , això és amb 4 orbitals amb caràcter de  $Lp$  pur i 8 electrons, etiquetat en el text com  $CAS_{ext}(14/10)$ ; i finalment, el CAS mínim estès amb els orbitals  $|l\rangle$  de totes les simetries, això és amb els 6 orbitals amb caràcter de  $Lp$  pur i 12 electrons, etiquetat en el text com  $CAS_{ext}(18/12)$  (veure els orbitals projectats  $|l\rangle$  a la Figura 3.19 a la pàgina 91).

Tots els càlculs CASSCF, CASPT2 i les optimitzacions de geometria han estat realitzats amb la versió 5 de MOLCAS [68]. Les optimitzacions de geometria a nivell DFT es van realitzar usant el funcional híbrid de correlació i intercanvi B3LYP [144]. En alguns càlculs CASPT2, van aparèixer problemes deguts a l'aparició d'estats intrusos. Els estats intrusos es van eliminar amb l'aplicació de la tècnica del *level shift* de Roos i Andersson [47].

L'alt cost computacional que suposava el càlcul DDCI complet amb la funció d'ona CAS(6/6) ens va obligar a fer ús d'altres estratègies que permeten reduir l'expansió ICs. La primera, ha estat usar el subespai DDCI2 [132] el qual explica aproximadament un 50 – 70% de la constant d'acoblament magnètic. Aquest esquema redueix l'expansió DDCI per eliminació de configuracions. La segona estratègia, ha estat fer ús del càlcul dels orbitals dedicats la qual permet reduir l'expansió DDCI reduint l'espai OM. S'ha

vist com aquest procediment permet treballar amb fins un 30% del nombre de determinants de l'espai DDCI complet, sense pràcticament pèrdua de precisió [71]. Per a més detall, aquestes dues tècniques es troben degudament ressenyades en el capítol 2. S'ha tingut en compte que, tant els càlculs DDCI (i les seves variants) com els CASPT2 correlacionin els mateixos electrons. Aquests són, tots els electrons de valència i els semi-*core*, eliminant així de la participació en la correlació els electrons 1s dels àtoms de C, N, O i els 1s, 2s i 2p dels metalls de transició. Els càlculs DDCI han estat realitzats amb el programa CASDI [69], els orbitals dedicats han estat obtinguts amb el programa NATURALS [70]. Per a l'elecció dels orbitals del Lp que s'afegeixen al CAS formant el CAS<sub>ext</sub>, s'ha utilitzat el programa LOCLIGAND [43].

Per a tots els càlculs s'ha utilitzat una base monoelectrònica de tipus *Atomic Natural Orbital* o ANO [145, 146]. En l'apartat 3.3.1.1 es troba la descripció d'un estudi extensiu que es va fer del conjunt de base, on s'hi recull els detalls de les contraccions usades. La major part dels càlculs CASPT2 i DDCI en aquest capítol, han estat realitzats amb les contraccions del conjunt de base següents: [6s, 5p, 3d, 1f] pel Cu i el Mn, [3s, 2p, 1d] pels àtoms del Lp, [3s, 2p] pels àtoms dels lligands externs i [2s] pels H; [5s, 4p, 3d] pel Cu i el Mn, [3s, 2p, 1d] pels àtoms del Lp, [3s, 2p] pels àtoms dels lligands externs i [2s] pels H.

### 3.2.1 Descripció de les estructures experimentals i model

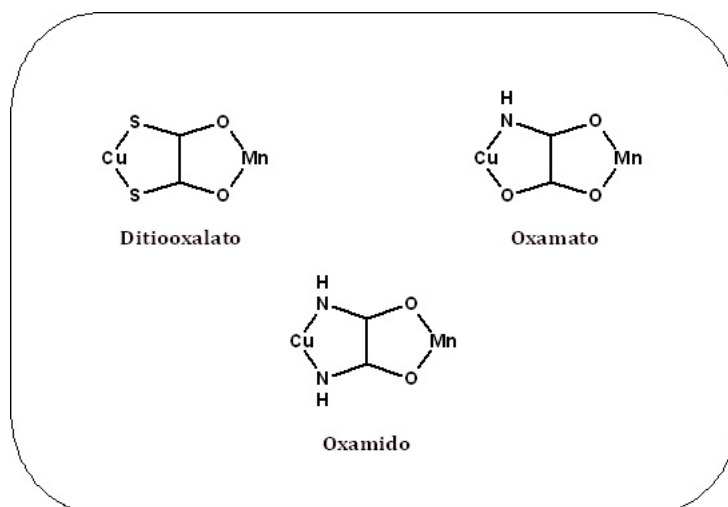
L'estudi de l'efecte de l'electronegativitat dels àtoms del lligand pont sobre l'acoblament magnètic en unitats binuclears de MnCu, s'ha basat en tres compostos diferents: un sistema amb pont *ditiooxalato*, un amb pont *oxamato* i un amb pont *oxamido* (veure l'estructura dels ponts en la Figura 3.2). A continuació, es detallen breument les seves característiques magnètiques i estructurals més importants.

**Mn(II)( $\mu$ -ditiooxalato)Cu(II)** [116] És el primer complex ferrimagnètic 1D sintetitzat, de fórmula  $\text{CuMn}(\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ , està format



### 3.2 Detalls computacionals

33



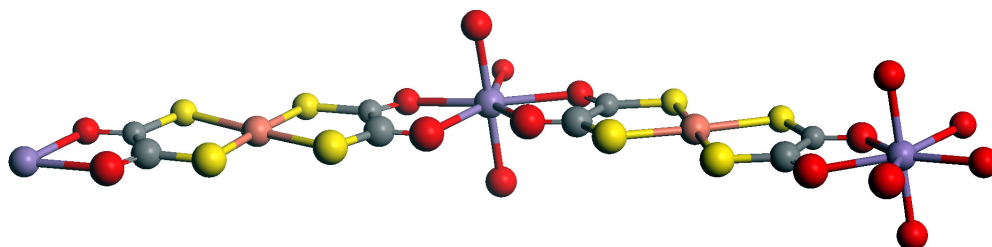
**Figura 3.2:** Representació esquemàtica dels lligands pont de les espècies Mn(II)Cu(II) usades en aquest treball. S'ha omès el sistema  $\pi$  del lligand pont.

per ions Cu(II) de spin  $\frac{1}{2}$  alternats i acoblats amb ions Mn(II) de spin  $\frac{5}{2}$  via un lligand pont ditiooxalato. De la corba experimental de susceptibilitat magnètica front a la temperatura se'n va extreure  $J = -30.3 \text{ cm}^{-1}$  dins la cadena. L'expressió del Hamiltonià de spin que va ser usat és:

$$\hat{H} = -J \sum_i \left( \hat{S}_{Mn,i} \cdot \hat{S}_{Cu,i} + \hat{S}_{Mn,i+1} \cdot \hat{S}_{Cu,i} \right) \quad (3.2.2)$$

Del comportament de  $\chi_M T$  se'n deriva també que  $|J'|$  entre cadenes és molt menor que  $|J|$  dins la cadena, fent palès que es tracta d'un compost de cadena 1D.

Estructuralment, aquestes cadenes s'estenen en forma de zig-zag i s'apilen formant capes, les quals es troben ben separades per molècules d'aigua evitant així el contacte entre capes (distàncies Mn...Mn= 5.6 Å). Apart d'això, les cadenes dins d'una mateixa capa romanen prou aïllades les unes de les altres ja que la separació més petita entre cadenes és aproximadament de 3.6 – 3.7 Å. Els àtoms de Cu tenen una geometria de coordinació planoquadrada mentre que els de Mn formen una bipiràmide pentagonal. La unitat Mn-ditiooxalato-Cu és quasi plana amb una simetria molt propera al grup puntual  $C_s$ . D'ara en endavant, anomenarem aquest sistema com a sistema *ditiooxalato* (Figura 3.3).



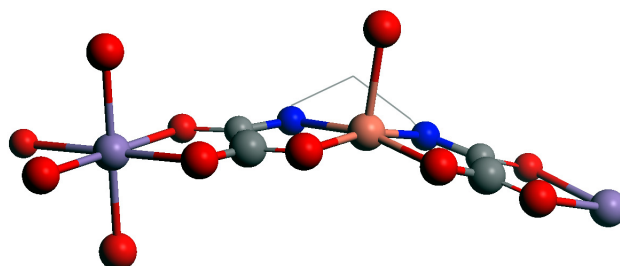
**Figura 3.3:** Estructura experimental del sistema *ditiooxalato*. Els ions de Mn i Cu representats en color lila i taronja, respectivament; els àtoms de O, S i C representats en color vermell, groc i gris, respectivament. S'han omès els àtoms d'hidrogen per claredat.

**Mn(II)( $\mu$ -oxamato)Cu(II)** [20] Compost ferrimagnètic 1D de fórmula  $[\text{MnCu}(\text{pba})(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]^1$ , en el que la magnitud de la interacció entre  $\text{Mn}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$  dins de la cadena va ser determinada a partir de les dades de susceptibilitat magnètica, trobant  $J = -23.4 \text{ cm}^{-1}$ . La interacció entre cadenes és molt feble.

La seva estructura consisteix en cadenes heterobimetàl·liques ordenades, amb ions de Mn(II) i de Cu(II) que tenen entorns octaèdric i de piràmide de base quadrada respectivament, units per lligands pont oxamato. La unitat Mn-oxamato-Cu és pràcticament plana. La distància  $\text{Mn} \cdots \text{Cu}$  dins la cadena és de  $5.412 \text{ \AA}$ , mentre que les distàncies metall-metall més curtes entre cadenes són de  $\text{Mn} \cdots \text{Mn} = \text{Cu} \cdots \text{Cu} = 5.211 \text{ \AA}$ . D'ara en endavant, anomenarem aquest sistema com a sistema *oxamato* (Figura 3.4).

**Mn(II)( $\mu$ -oxamido)Cu(II)** [141] Compost molecular format per cations heterobinuclears de fórmula  $[\text{Mn}(\text{Me}_6\text{-[14]ane-N}_4)\text{Cu}(\text{oxpn})]^{2+}$  i ani-

<sup>1</sup>pba=1,2-propilenebis(oxamato)



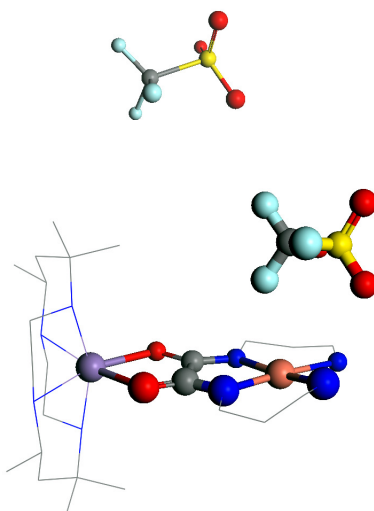
**Figura 3.4:** Estructura experimental del sistema *oxamato*. Els ions de Mn i Cu representats en color lila i taronja, respectivament; els àtoms de O, N i C representats en color vermell, blau i gris, respectivament. S'han omès els àtoms d'hidrogen per claredat.

ons triflat no coordinats <sup>2</sup>, en el que la magnitud de l'acoblament magnètic entre  $\text{Mn}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$  va ser determinada a partir de la dependència de la susceptibilitat magnètica amb la temperatura, que va conduir a  $J = -31.3 \text{ cm}^{-1}$ .

Estructuralment, els cations  $[\text{Mn}(\text{Me}_6\text{-[14]ane-N}_4)\text{Cu}(\text{oxpn})]^{2+}$  es troben ben separats l'un de l'altre gràcies als ions triflat. En el catió heterobinuclear, els dos ions metàl·lics es troben units per un lligand pont oxamido el qual els separa una distància de  $5.436 \text{ \AA}$ . L'estructura real de la molècula té un grup de simetria molt proper al  $C_{2v}$  amb el Mn hexacoordinat formant un octaedre distorsionat i el Cu tetracoordinat formant una geometria planoquadrada lleugerament distorsionada, i on la unitat Mn-oxamido-Cu és pràcticament plana. D'ara en endavant, anomenarem aquest sistema com a sistema *oxamido* (Figura 3.5).

El gran nombre d'àtoms que tenen aquests sistemes ens van obligar a

<sup>2</sup> $(\text{Me}_6\text{-[14]ane-N}_4) = (\pm)\text{-5, 7, 7, 12, 14, 14-hexametil-1,4,8,11-tetraazacicotetradecà}$   
i oxpn=N,N'-bis(3-aminopropil)oxamido

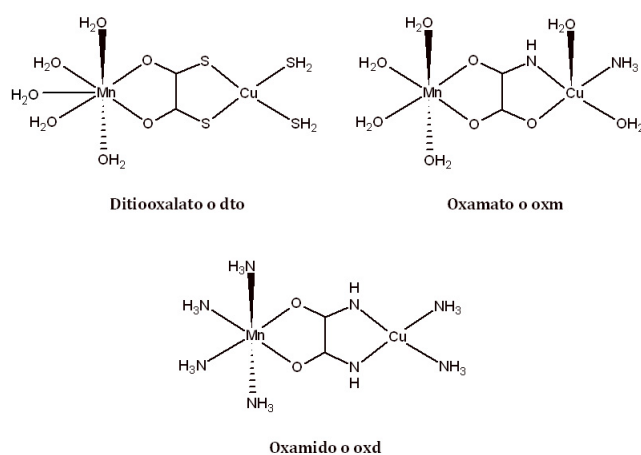


**Figura 3.5:** Estructura experimental del sistema *oxamido*. Els ions de Mn i Cu representats en color lila i taronja, respectivament; els àtoms de O, N i C representats en color vermell, blau i gris, respectivament. S’han omès els àtoms d’hidrogen per claredat.

fer ús de sistemes model. Els models van ser construïts partint de les dades cristal·logràfiques dels compostos reals corresponents. Vam seguir el modelatge descrit en [99], el qual consisteix en substituir els lligands externs voluminosos per molècules petites, tenint cura de conservar l’electronegativitat d’aquests i la coordinació del metall, i substituir els lligands pont voluminosos per la seva unitat bàsica eliminant els substituents, això és en el sistema *oxamato* substituir el lligand pba pel grup  $O_2C_2O(NH)$  i en el sistema *oxamido* substituir el lligand oxpn per  $O_2C_2(NH)_2$ . En el compost molecular *oxamido* no es van modelitzar els dos anions triflat, o  $CF_3SO_3^-$ , de l’estructura com es justificarà en el primer apartat de la secció 3.3.1. Per altra banda, els compostos reals usats tenen dimensionalitat diferent (OD la molècula i 1D els compostos de cadena) però tenint en compte que la interacció d’intercanvi és de curt abast sovint s’analitzen només les interaccions entre veïns més directes per fer l’estimació de  $J$ . Per això, els sistemes de cadena *ditiooxalato* i *oxamato* es van modelar com hipotètics compostos moleculars de MnCu, per tal de simplificar al màxim l’expressió del Hamiltonià de Heisenberg per la descripció de l’acoblament magnètic Mn(II)–Cu(II) dins de la cadena, reduint-se així a l’equació 3.2.1. Després

### 3.3 Resultats i discussió

37



**Figura 3.6:** Representació esquemàtica dels models utilitzats pels sistemes *ditiooxalato*, *oxamato* i *oxamido*. S'ha omès el sistema  $\pi$  del lligand pont.

de les simplificacions estructurals, els models catiónics que es van construir per a les unitats heterobinuclears d'aquests sistemes consten de 29 àtoms i 198 electrons en total el del sistema *ditiooxalato*, de 31 àtoms i 166 electrons en total el del sistema *oxamato* i, de 34 àtoms i 156 electrons en total el del sistema *oxamido* (veure Figura 3.6).

## 3.3 Resultats i discussió

### 3.3.1 Influència del pont: un estudi CASPT2

#### 3.3.1.1 Calibratge del mètode

En els sistemes MnCu reals estudiats, la diferència d'energia entre els estats heptet i quintet és petita, de l'ordre dels  $100 \text{ cm}^{-1}$ . És per això que determinar les fonts d'incertesa introduïdes en el càlcul esdevé d'especial importància en aquests sistemes. En aquest sentit, es va portar a terme un estudi del modelatge de les estructures experimentals. Aquest primer pas és també convenient per poder simplificar al màxim l'esforç a nivell compu-

tacional tot mantenint alhora la màxima fidelitat amb les característiques geomètriques dels sistemes reals. D'aquesta manera, es va perseguir l'obtenció d'una descripció òptima del fenomen d'acoblament d'intercanvi magnètic amb un mínim cost de càlcul.

En el modelatge de les estructures experimentals l'efecte que té en el càlcul de  $J$  ometre els contraions i substituir els lligands externs voluminosos per molècules més petites, són qüestions que ja han estat analitzades en estudis previs. En estudis DFT es va veure com la inclusió dels contraions esdevé important només quan aquests es troben coordinats als centres metàl·lics [29, 79]. Ratificant això, Bordas i col., en el marc d'un estudi CASPT2 en espècies bimetàl·liques del tipus de les que s'estudien en aquest capítol, van avaluar que la inclusió de contraions no coordinats té un efecte en el valor de  $J$  no superior a  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$  [51]. En base a aquestes evidències, vam decidir suprimir les espècies no coordinatives dels nostres models com per exemple els ions triflat en el sistema *oxamido*. Per altra banda, està àmpliament validada la modelització dels lligands externs voluminosos per molècules més petites. Existeixen bastants treballs en la bibliografia que recolzen que aquesta substitució té un efecte escàs en la descripció de l'acoblament magnètic mitjançant mètodes post Hartree-Fock basats en la funció d'ona [38, 41, 63, 89]. No obstant, això es compleix sempre que els lligands externs model mantinguin en comú amb els reals el tipus d'àtom que es troba en l'esfera de coordinació dels centres magnètics [51] i la seva posició [36], per tal de conservar l'electronegativitat i el tipus de coordinació, respectivament. Aquests són dos factors clau ja que l'electronegativitat dels lligands externs i la geometria que imposen en l'esfera de coordinació metàl·lica tenen una clara influència en el valor de  $J$ . Així doncs, quan l'àtom en l'esfera de coordinació dels metalls és O, N o S, vam simplificar el lligand extern complet a les molècules de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  i  $\text{SH}_2$ , respectivament. Seguint aquest tipus de modelatge dels lligands externs vam assegurar que aquest tingués un efecte menor en el càlcul del valor de  $J$ .

Usant aquest tipus de modelatge, vam estudiar en profunditat l'efecte que té la mida finita del conjunt de funcions de base monoelectròniques usat sobre el valor estimat de la constant d'acoblament magnètic. El sistema MnCu amb pont oxamido va ser l'escollit per fer-ho. Per tal de reduir el cost computacional dels càlculs *ab initio*, vàrem simetritzar l'estructura vers el grup puntual  $C_{2v}$ . Vam realitzar diversos càlculs CASSCF/CASPT2 amb

### 3.3 Resultats i discussió

39

**Taula 3.1:** Dependència de la base respecte a la constant d'acoblament magnètic.  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculada a nivell CASPT2 basat en CAS(6/6).

Base	Mn,Cu	Oxamido	Lext	H	CASSCF	CASPT2
1	4s, 3p, 2d	2s, 1p	2s, 1p	1s	-5	-24
2	5s, 4p, 3d	3s, 2p	3s, 2p	2s	-4	-19
3	5s, 4p, 3d	3s, 2p, 1d	3s, 2p	2s	-5	-23
4	5s, 4p, 3d, 1f	3s, 2p, 1d	3s, 2p	2s	-5	-23
5	6s, 5p, 3d, 1f	3s, 2p, 1d	3s, 2p	2s	-5	-23
6	6s, 5p, 3d, 1f	4s, 3p, 1d	3s, 2p	2s	-5	-22
7	6s, 5p, 3d, 1f	4s, 3p, 1d	4s, 3p	2s	-5	-23*
8	6s, 5p, 3d, 1f	4s, 3p, 1d	4s, 3p, 1d	2s, 1p	-5	-23
9	6s, 5p, 3d, 2f	4s, 3p, 2d	4s, 3p, 1d	2s, 1p	-5	-23
10	6s, 5p, 4d, 2f	4s, 3p, 2d	4s, 3p, 1d	3s, 1p	-5	-23

\* Calculada amb un level shift de 0.10 Hartree.

la funció d'ona de referència CAS(6/6) i canviant la qualitat de la base com a única diferència. En total vam considerar deu conjunts de base de diferent mida: partint d'una base ANO quasi mínima es van anar afegint funcions de base de polarització i difuses, fins arribar a una base d'una qualitat com a mínim de triple zeta de valència més doble polarització per a la part Mn-oxamido-Cu de la molècula, i triple zeta de valència més polarització pels àtoms coordinatius dels lligands externs. A la Taula 3.1 es presenten els resultats del comportament del valor de  $J$  amb la base. Cal remarcar que la constant d'acoblament magnètic per la Base 7 es va obtenir amb l'aplicació d'un *level shift* de 0.10 Hartree ja que sense aquesta correcció el resultat es veia fortament afectat per estats intrusos. Per validar la tècnica de *level shift* vam aplicar el mateix procediment a la Base 6 perquè aquesta no va presentar estats intrusos. Els resultats que vam obtenir amb i sense *level shift* amb la Base 6 pràcticament van coincidir.

La conclusió òbvia que es pot extreure a partir d'aquests resultats és que la constant d'acoblament magnètic no mostra una dependència significativa de les bases estudiades. Obtenim valors de  $J$  estables inclús amb les bases més petites encara que l'exacta coincidència entre la Base 1 i les bases més grans és fortuïta. En base a aquesta tendència observada, podem dir

que no s'espera un canvi important amb una ampliació de la base més enllà de la Base 10. De fet, treballs previs [147–149] ja evidencien una independència entre la  $J$  i la millora de la qualitat de la base. Aquesta independència pot ser causada per l'alta similitud electrònica entre els dos estats de spin implicats en la descripció de  $J$ , fent així que tant les millores com les deficiències en el conjunt de base monoelectrònica es compensin.

Per altra banda, vam experimentar amb diferents aspectes del modelatge de les estructures reals dels sistemes *oxamido*, *oxamato* i *ditiooxalato*. Un d'ells va ser l'avaluació de l'efecte de la simetrització de la geometria experimental del sistema *oxamido* en la descripció del seu acoblament magnètic. En l'estudi anterior de la mida de la base es va utilitzar un model amb simetria  $C_{2v}$ . A diferència dels càlculs anteriors, vam usar directament les coordenades extretes de l'experiment per a descriure la geometria de la unitat binuclear, és a dir, es va portar a terme un càlcul sense simetria. Fruit de l'anàlisi anterior sobre la influència de la base en l'estimació de  $J$ , vam decidir realitzar el càlcul sense simetria amb la Base 3 (de mida relativament petita). La constant d'acoblament que vam obtenir per l'estructura  $C_1$  difereix menys de  $1 \text{ cm}^{-1}$  respecte a l'obtinguda amb el model  $C_{2v}$  ( $-23. \text{ cm}^{-1}$  en ambdós casos).

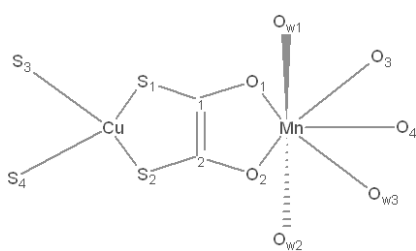
A més a més, es va determinar com afecta a la descripció de l'acoblament magnètic la simetrització de l'estructura cap a un grup puntual de simetria més elevada. Tenint en compte que la unitat binuclear del sistema *ditiooxalato* té una simetria molt propera al grup puntual  $C_s$ , vam dur a terme els càlculs amb dos models simetritzats d'aquest, un a simetria  $C_s$  i l'altre a  $C_{2v}$ . Tant la simetrització a  $C_s$  com a  $C_{2v}$  van suposar canvis molt petits respecte a les coordenades experimentals tal i com es pot comprovar en la Taula 3.2, on s'hi detalla les distàncies i angles que varien més significativament. Si més no, podem dir que les diferències recauen sobretot en el costat del Mn ja que les distàncies d'enllaç Mn–O<sub>wi</sub> en  $C_{2v}$  es troben sobreestimades, i els angles plans en la coordinació equatorial al voltant de l'ió Mn<sup>2+</sup> també es veuen modificats per l'aplicació d'un nou element de simetria. Novament, es va utilitzar la funció d'ona de referència CAS(6/6) per als càlculs pertorbatius i la Base 3 (ampliant el nombre de funcions en els àtoms de S per tal d'equiparar la qualitat del conjunt de base a DZVP en el pont i DZV en els lligands externs, respecte als àtoms de C, N i O).



### 3.3 Resultats i discussió

41

**Taula 3.2:** Distàncies d'enllaç (Å) i angles (°) més significatius de la geometria experimental del sistema *ditiooxalato* comparats als dels models simetritzats  $C_s$  i  $C_{2v}$ . El subíndex 'w' denota que l'àtom d'oxígen pertany a una molècula d'aigua. A l'esquerra es mostra un detall de l'estructura bàsica de la unitat binuclear del sistema.



Distància	Experiment	$C_s$	$C_{2v}$
Cu—Mn	6.074	6.080	6.057
Cu—S <sub>3</sub>	2.288	2.288	2.274
Cu—S <sub>2</sub>	2.269	2.269	2.290
C <sub>1</sub> —C <sub>2</sub>	1.487	1.484	1.527
Mn—O <sub>1</sub>	2.319	2.319	2.280
Mn—O <sub>3</sub>	2.285	2.285	2.321
Mn—O <sub>w1</sub>	2.165	2.145	2.388
S <sub>4</sub> —Cu—S <sub>2</sub>	89.0	88.9	86.7
S <sub>3</sub> —Cu—S <sub>4</sub>	91.5	91.5	93.8
O <sub>2</sub> —Mn—O <sub>w3</sub>	75.7	75.7	72.7
O <sub>3</sub> —Mn—O <sub>4</sub>	69.0	69.0	72.8

Els resultats de  $J$  que es van obtenir són de  $-20.1 \text{ cm}^{-1}$  i  $-20.6 \text{ cm}^{-1}$  per als models de  $C_s$  i  $C_{2v}$ , respectivament. Cal remarcar que el càlcul de la constant en el model  $C_{2v}$  es va fer gràcies a l'aplicació de la tècnica *imaginary level shift*, que de la mateixa manera que la tècnica de *level shift*, permet eliminar el problema dels estats intrusos. Tal i com es deriva directament d'aquests resultats, la simetrització de l'estructura vers un grup puntual de simetria més elevada no afecta d'una manera significativa l'acoblament magnètic. Aquest resultat està d'acord amb l'article de Bordas i col. en el que també van observar aquest comportament en compostos binuclears de Ni units via lligand pont oxalato [51]. En contrast, en el treball desenvolupat per Taratiel i col. sobre compostos binuclears CrCu amb lligand pont oxalato, van veure com la simetrització implicava un canvi en la geometria de l'esfera de coordinació del Cu, i que això feia canviar el caràcter de l'orbital magnètic afectant considerablement el valor de  $J$  [36]. Per tant, podem explicar el comportament dels nostres resultats atenent-nos a què les modificacions en les coordenades internes al simetritzar són petites i, no impliquen un canvi en la naturalesa dels orbitals magnètics.

Vam realitzar un altre estudi per determinar quina és la influència dels lligands apicals del  $\text{Cu}^{\text{II}}$  sobre el seu orbital magnètic i, per tant, sobre el valor de  $J$ . L'ió  $\text{Cu}^{\text{II}}$  pot aparèixer tetracoordinat, o tetracoordinat amb un cinquè lligand a una distància més llarga (coordinació [4+1]), o amb dos lligands a una distància més llarga (coordinació [4+2]). En aquests tres casos, els quatre lligands de distància d'enllaç més curta cap a l'ió metàl·lic es poden trobar pràcticament coplanars formant entorns generalment de geometria planoquadrada, Pq, piràmide de base quadrada, PBQ, o pseudo-octaèdric, Oh, respectivament. En els tres casos, l'electró desaparellat del  $\text{Cu}^{\text{II}}$  es troba en l'orbital atòmic directament dirigit als quatre àtoms coordinatius dels lligands amb distància d'enllaç L–M més curta, això és, en  $d_{yz}$  (quan el pla molecular és el yz). Per això, podem pensar que la coordinació apical en l'àtom de Cu no tindrà una especial influència en el seu orbital magnètic. Per tant, comprovarem si el canvi en la coordinació apical del Cu pot fer augmentar la simetria de l'estructura model reduint així el cost computacional del càlcul, sense canviar la naturalesa del seu orbital magnètic.

**Taula 3.3:** Dependència de  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) respecte a la coordinació apical en el  $\text{Cu}^{\text{II}}$  i al canvi de geometria.  $J$  calculada a nivell CASPT2 amb CAS(6/6). En el sistema experimental *oxamato* el Cu té una coordinació de PBQ i el valor experimental de  $J$  és de  $-23.4 \text{ cm}^{-1}$ .

Coordinació $\text{Cu}^{\text{II}}$	Geometria $\text{Cu}^{\text{II}}$	$J$	
		oxm	'oxm'
[4]	Pq	$-20.4^*$	-20.6
[4 + 1]	PBQ	-16.9	-17.6
[4 + 2]	Oh	-19.1	$-33.1^*$

\* Calculada aplicant la tècnica d'*imaginary level shift*.

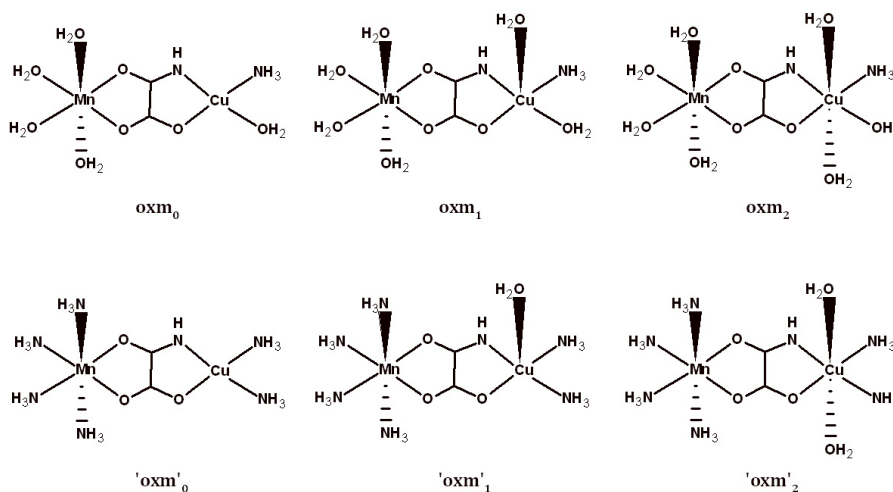
**oxm:** models del compost *oxamato*.

**'oxm':** models amb pont oxamato i geometria del compost *oxamido*.

L'anàlisi es va dur a terme en el compost *oxamato* el qual té una coordinació de PBQ distorsionada al voltant de l'ió de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Els models utilitzats van ser tres: un de simetria  $C_1$  amb les coordenades i coordinació en el Cu experimentals, i dos simetritzats vers el grup puntual  $C_s$  amb ions de coure amb nombres de coordinació 4 i 6 fruit de la supressió/addició d'un lligand

### 3.3 Resultats i discussió

43



**Figura 3.7:** Representació esquemàtica dels models utilitzats pel sistema *oxamato* en l'anàlisi de l'efecte de la coordinació apical en el core (models *oxm*) i en l'anàlisi de l'efecte del canvi de geometria (models '*oxm*'). S'ha omès el sistema  $\pi$  del lligand pont.

apical, respectivament. A la Figura 3.7 es troben representats aquests models etiquetats per  $oxm_i$ , on el subíndex fa referència a la coordinació del core (0 per Pq, 1 per PBQ i 2 per Oh). Els càlculs es van realitzar amb la funció d'ona de referència CAS(6/6) i la Base 3. Com es pot observar en la columna **oxm** de la Taula 3.3, l'addició/supressió de lligands apicals no canvia l'ordre de magnitud del valor calculat de  $J$  amb la coordinació experimental [4+1]. Es veu però, com el fet de suprimir un lligand incorpora al càlcul CASPT2 el problema dels estats intrusos.

Puix que les coordenades internes del grup Mn-pont-Cu en el compost *oxamato* són molt similars a les del compost *oxamido*, així com també ho és el radi atòmic dels àtoms de N i O, vam determinar l'efecte que té en  $J$  canviar la geometria del model del compost *oxamato* per la de l'*oxamido* tot mantenint el pont oxamato. Per fer-ho vam tornar a avaluar l'efecte de la coordinació apical en el Cu<sup>II</sup> en el model del compost *oxamido* havent substituït el pont oxamido per l'oxamato. Vam afegir molècules d'aigua en les posicions apicals, prenent com a model la distància d'enllaç L-M en el compost *oxamato* per tal de fer-lo comparatiu a l'estudi realitzat en el sistema *oxamato*. A la Figura 3.7 aquests tres nous models es troben

etiquetats per 'oxm'. Els càlculs es van realitzar amb la funció d'ona de referència CAS(6/6) i la Base 3. Com en l'estudi sobre el sistema *oxamato*, la coordinació [4+1] en el Cu ens va restringir a treballar sense simetria, condició que ens va obligar a excloure de la correlació els orbitals atòmics (OA) semi-core, [3s, 3p], dels MT per tal que el càlcul CASPT2 pogués prosperar. Com es pot observar en la columna 'oxm' de la Taula 3.3, tots els valors que es van obtenir de  $J$  tenen, altra vegada, el mateix ordre de magnitud. Pel contrari, en aquest cas va ser l'addició de dos lligands apicals el que va oferir problemes d'estats intrusos (corregits amb la tècnica *imaginary level shift*). Veiem doncs que els resultats obtinguts ratifiquen l'efecte poc rellevant dels lligands apicals sobre l'orbital magnètic del Cu<sup>II</sup>, encara que els resultats Pq en oxm i Oh en 'oxm' són menys conclouents a causa de la presència d'estats intrusos. En comparar els resultats només canviant la geometria experimental modelada, és a dir, comparar les dues columnes de la taula entre si, s'observa com era d'esperar que aquest canvi tampoc altera l'ordre de magnitud de la constant d'acoblament. Per tant, veiem com canviar l'estructura model del compost *oxamato* pel del compost *oxamido* no afecta el valor de  $J$  perquè es mantenen les característiques geomètriques del primer.

Resumint, es conclou que la grandària de la base tipus ANO-s no afecta a la descripció de la interacció magnètica d'aquest tipus de sistemes. És per aquesta raó que, si no s'esmenta el contrari, al llarg d'aquest treball s'ha fet ús de la Base 3 en la descripció de tots els sistemes. Pel que fa referència al modelatge de les geometries experimentals, la simetrització d'aquestes no afecta sensiblement al valor de la constant d'acoblament en geometries amb una simetria molt propera a la d'un grup puntual concret. Pel que fa referència als lligands externs, per realitzar estudis qualitius magnetoestructurals l'addició/supressió dels lligands apicals en el Cu<sup>II</sup> no afecta al seu orbital magnètic i, per tant, és poc rellevant en el càlcul de la tendència de  $J$ , permetent en molts casos l'augment de simetria del model i en conseqüència la disminució del cost computacional. També cal remarcar que el canvi de la geometria experimental en el sistema *oxamato* per la geometria del sistema *oxamido* no afecta de manera significativa als valors calculats de  $J$ . Els models que es troben al llarg d'aquest treball es van realitzar tenint en compte aquests resultats.

### 3.3.1.2 Anàlisi de la correlació dinàmica CASPT2

En aquest apartat, estudiarem l'efecte de la correlació dinàmica introduïda en la descripció de  $J$  a nivell CASPT2, mitjançant el sistema *oxamido*. Es va usar la Base 5 i el model simetritzat a  $C_{2v}$  del sistema ja que en l'apartat anterior vam veure com aquesta modelització no introdueix una incertesa significativa en el càlcul de  $J$ . En el primer càlcul CASSCF, les funcions d'ona CAS(6/6) que es van obtenir de la IC inclouen les configuracions construïdes a partir dels determinants denominats neutres, els quals consten dels 5 electrons desaparellats localitzats en el Mn i 1 en el Cu, i totes les configuracions excitades construïdes a partir dels determinants denominats iònics que corresponen a configuracions de transferència de càrrega (TC) MT–MT (Figura 3.8). Tal i com van demostrar Anderson [9] i Nesbet [150] aquest espai de configuracions és el mínim espai necessari per explicar l'antiferromagnetisme. Naturalment, això és el que vam obtenir en els nostres resultats recollits en la Taula 3.4, ja que s'observa una interacció antiferromagnètica entre el Mn i el Cu, o el que és el mateix  $J$  negativa, a aquest nivell d'aproximació a la funció d'ona N-electrònica exacta. No obstant això, i tal com s'ha observat reiteradament, la magnitud de l'acoblament obtinguda és molt petita, concretament representa un 16% del seu valor experimental. En canvi, observem que la inclusió de la correlació electrònica CASPT2 millora notablement el resultat ja que, en el segon càlcul CASPT2 i usant la funció d'ona de referència CAS(6/6), vam obtenir un valor de  $J$  de  $-23.4 \text{ cm}^{-1}$  respecte el  $-5.0 \text{ cm}^{-1}$  obtingut a nivell CASSCF. Aquest resultat està d'acord amb què per obtenir valors de  $J$  acurats cal introduir efectes complexos de correlació dinàmica [39]. Tot i aquesta millora, el valor obtingut encara es troba per sota del valor experimental.

Per aquesta raó, vam ampliar l'espai actiu per tal de millorar la correlació electrònica inclosa en el càlcul CASPT2. Fins ara, teníem un espai actiu descrit amb els 6 electrons magnètics i els 6 orbitals magnètics corresponents. Es va doblar aquest espai afegint un OM virtual per a cada orbital magnètic, és a dir, un CAS de 6 electrons en 12 OMs. Per millorar el procés de convergència es van modificar els orbitals virtuals afegits al CAS igualant a 0 tots els coeficients excepte el corresponent a la segona funció de base per  $3d$  que es va igualar a 1. Van ser col·locats a continuació dels orbitals actius, *singly occupied molecular orbitals* o SOMO. Per problemes de convergència

en el càlcul CASSCF, va ser necessari incloure també en el CAS un dels orbitals  $3d$  doblement ocupat del Cu i el seu corresponent virtual modificat [45]. Amb aquests orbitals i un espai actiu CAS(8/14), vam convergir una funció d'ona CASSCF per a cada estat. Utilitzant aquestes funcions d'ona com a referència per al càlcul pertorbatiu de  $J$  es va obtenir una millor aproximació a la constant experimental. Com a resultat, el valor de  $J$  amb el CAS ampliat va ser de  $-26.7 \text{ cm}^{-1}$  que és aproximadament un 85% del valor experimental. Per tant doncs, podem dir que el mètode CASPT2 és capaç de reproduir les dades experimentals de manera satisfactòria.

**Taula 3.4:** Valors de  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculada pel sistema *oxamido*. Base 5.

CAS	CASSCF	CASPT2	Experiment
			-31.3
CAS(6/6)	-5.0	-23.4	
CAS(8/14)	-6.2	-26.7	

A més a més, es va fer una anàlisi per tal de determinar quines són les configuracions externes al CAS que provoquen l'increment de la constant d'acoblament a l'introduir els efectes de la correlació electrònica en la funció d'ona CASSCF. Per fer-ho es va partir de la funció d'ona de referència CAS(6/6). En la Taula 3.5 es poden observar els resultats. En la primera columna es llista la partició de la correlació electrònica CASPT2 en forma de diferents classes d'excitacions, les quals es troben etiquetades i ordenades segons el nombre d'electrons moguts des d'orbitals inactius ( $h$  per 'holes', forats) i/o promocionats cap a orbitals virtuals ( $p$  per 'particles', partícules) respecte a l'espai de referència CAS(6/6). Com es veu en la primera fila de la taula, es va mirar també la diferent contribució d'aquestes excitacions a la constant d'acoblament, correlacionant diferents grups d'electrons. Per analitzar aquestes contribucions es van portar a terme tres càlculs CASPT2 addicionals, a banda del càlcul complet. En  $L$  (segona columna) en el càlcul només es van correlacionar els electrons de valència en el lligand,  $2s2p$ , i els desaparellats en el Mn i el Cu, és a dir, vàrem congelar els de semi-*core*,  $3s3p$ , dels MT i els doblement ocupats  $3d$  del Cu. En  $MT$ , només es van correlacionar els electrons de valència associats als ions dels MT i en *val* tots

### 3.3 Resultats i discussió

47

els electrons de valència de lligand i MT van ésser inclosos en el tractament de la correlació.

**Taula 3.5:** Factors que modulen la contribució de la correlació electrònica introduïda a nivell CASPT2. Espai de referència CAS(6/6). CASPT2-*tot*: inclou tots els electrons de valència i els semi-*core*, 3s3p, dels MT.

Classe d'excitació	$L$	$MT^*$	$val$	CASPT2- <i>tot</i>
1 <i>h</i>	-0.4	0.0	-0.5	-0.5
1 <i>p</i>	-1.1	-1.5	-2.0	-2.0
2 <i>h</i>	-0.3	0.0	-0.3	-0.3
2 <i>p</i>	0.9	-0.3	-0.3	-0.3
1 <i>h</i> - 1 <i>p</i>	-4.6	-2.8	-7.8	-8.2
2 <i>h</i> - 1 <i>p</i>	-4.6	0.4	-7.0	-7.1
1 <i>h</i> - 2 <i>p</i>	-0.3	0.3	-0.2	0.0
2 <i>h</i> - 2 <i>p</i>	2.0	-0.3	0.8	0.0
Total	-8.4	-4.2	-17.3	-18.4
$J$	-13.4	-9.2	-22.3	-23.4

\* Calculada aplicant un *level shift* de 0.05 Hartree.

En l'anàlisi de la contribució obtinguda per aquestes excitacions en un càlcul CASPT2 complet, es pot veure que hi ha dues contribucions dominants (columna CASPT2-*tot* en la taula). Aquestes expliquen més del 80% de l'efecte CASPT2 total i són les excitacions 1*h*-1*p* i 2*h*-1*p* corroborant-les així una vegada més com a principals contribucions a l'acoblament antiferromagnètic [38, 40, 41]. En el treball de Calzado i col. [40], la primera classe d'excitacions va ser identificada com la suma dels efectes de la polarització de spin i la relaxació de les configuracions iòniques. Malauradament, aquests dos efectes són inseparables tot i que la importància dels dos és evident. Les excitacions 2*h* - 1*p* han estat atribuïdes a les excitacions de transferència de càrrega del lligand al metall combinades amb una polarització dels electrons que no es troben involucrats directament en el procés de TC o també anomenats en el treball de Calzado com a *electrons espectadores* (veure configuracions a la Figura 3.8). D'aquí que, amb l'eliminació dels orbitals del lligand del tractament de correlació, la seva contribució decreixi,

tal i com s'observa en la columna  $MT$  on la contribució  $2h - 1p$  desapareix quasi per complet, i la de  $1h - 1p$  es veu molt reduïda. El fet que aquestes contribucions es redueixin aproximadament de l'ordre del 40% quan congelem els orbitals dels MT (columna  $L$ ) indica que la part de la polarització dels electrons espectadors està associada amb els electrons exclosos dels MT. Quan es compara tota la contribució de segon ordre a l'acoblament magnètic, s'evidencia la importància que hi juga el lligand pont. Per una banda, en comparar les columnes CASPT2-*tot* i *val* es veu com el paper que tenen els electrons  $3s3p$  dels MT és minoritari ja que només contribueixen en la constant d'acoblament magnètic en un  $-1.2 \text{ cm}^{-1}$ . Per altra banda, els ions metàl·lics es desacoblen significativament quan els electrons  $3d$  del Cu són exclosos del tractament de la correlació ( $-22 \text{ cm}^{-1}$  versus  $-13 \text{ cm}^{-1}$ ) indicant així que aquests esdevenen electrons espectadors mentre que, els ions metàl·lics es troben pràcticament desacoblats quan es manté el lligand congelat ( $-22 \text{ cm}^{-1}$  versus  $-9 \text{ cm}^{-1}$ ). Per tant, els factors que provoquen l'increment del caràcter antiferromagnètic a l'introduir els efectes de la correlació electrònica CASPT2 són bàsicament dos, la polarització dels electrons MT- $3d$  en resposta a les excitacions LMCT i la relaxació dels determinants iònics.

### 3.3.1.3 Supressió dels estats intrusos

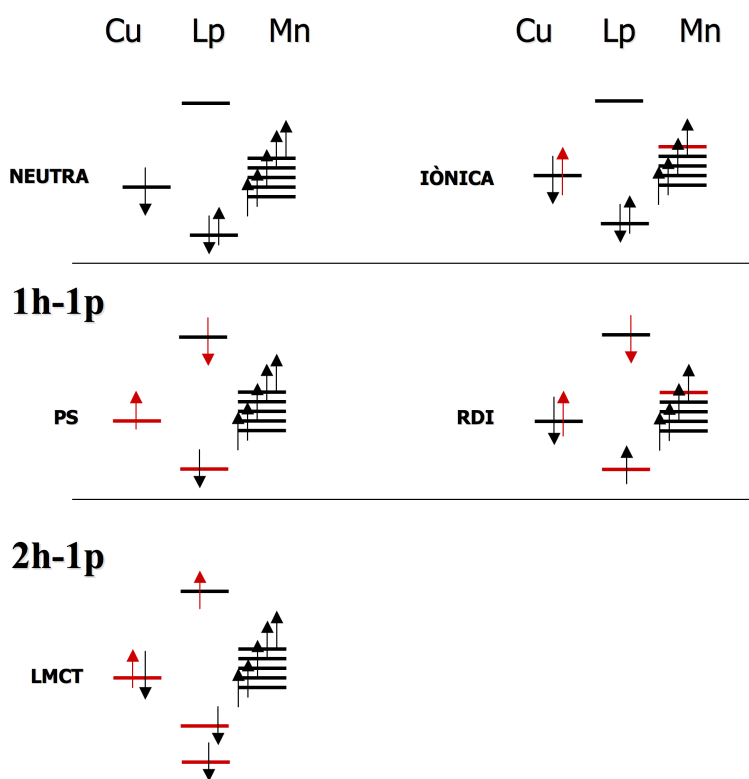
En els càlculs pertorbatius CASPT2 descrits al llarg d'aquest treball ens vam trobar freqüentment amb la presència d'*estats intrusos*. És per aquest motiu que es va experimentar amb diferents tècniques de supressió per tal d'establir el seu grau d'eficàcia. La presència d'estats intrusos en un càlcul CASPT2 es detecta clarament mitjançant canvis entre els pesos de la funció d'ona de referència CASSCF o  $\omega$ , en la funció d'ona total dels diferents estats de spin implicats en l'acoblament.

El primer sistema en el que ens va aparèixer aquest problema va ser en el model 'oxm'<sub>2</sub> del sistema *oxamato*. Concretament, la presència d'estats intrusos es va donar en el càlcul pertorbatiu de l'estat de spin quintet. La primera detecció d'aquest efecte va ésser que mentre la diagonalització del Hamiltonià d'ordre zero convergia en 66 iteracions per a l'heptet i amb un residual i un pes de l'energia de la funció d'ona de referència sobre l'energia pertorbativa total, normals:



### 3.3 Resultats i discussió

49



**Figura 3.8:** Principals contribucions a  $J$  introduïdes a segon ordre. Excitacions  $1h - 1p$  relacionades amb les configuracions de polarització de spin o PS i de relaxació dels determinants iònics o RDI. Excitacions  $2h - 1p$  relacionades amb la relaxació de les configuracions de transferència de càrrega del lligand al metall o LMCT.

Norma residual: 0.0000007172  
 Pes referència,  $\omega$ : 0.52087

el càlcul de l'energia de l'estat quintet no va convergir amb el màxim nombre d'iteracions declarat (160 iteracions), i va presentar un residual i un pes de l'energia de la funció d'ona de referència sobre l'energia pertorbativa total anòmals:

Norma residual: 0.1572126440  
Pes referència,  $\omega$ : 0.18111

Observant la llista de contribucions de segon ordre, la presència d'aquests estats intrusos va ser confirmada ja que en algunes excitacions amb una interacció molt petita amb la funció d'ona de referència CAS(6/6), el valor del seu coeficient en la funció d'ona era molt gran. En canvi, observant només el valor de  $-33.2 \text{ cm}^{-1}$  de  $J$  obtinguda no es fa palès la presència d'aquests, ja que comparant-lo amb el valor experimental ( $-23.4 \text{ cm}^{-1}$ ), la diferència no és significativament sospitosa.

Com s'ha esmentat en el capítol 2, quan ens trobem davant un problema d'aquest tipus hi ha diferents possibles solucions: (i) Ampliar el CAS amb els OMs que intervenen en les excitacions que causen problemes en el càlcul pertorbatiu d'un estat [151]. Així, tractem variacionalment aquells orbitals que donen contribucions massa grans en l'energia de correlació; (ii) Aplicar tècniques de 'level shift' com la de *level shift* [47] o la d'*imaginary level shift* [49]. Paral·lelament, també vam comprovar si millorant la descripció de l'espai actiu doblant el CAS mínim a CAS(6/12) desapareixen els estats intrusos. Vam testar aquests mètodes sobre el model 'oxm'<sub>2</sub>. En les tècniques de *level shift*, vam estudiar la influència del *shift* sobre  $J$  i sobre el pes de la funció de referència,  $\omega$ .

**Ampliació del CAS** Es va detectar que els OMs implicats en les contribucions grans eren un orbital virtual de simetria  $a_1$  i un orbital inactiu de simetria  $b_1$ , els dos amb caràcter de Lp. Els vàrem reordenar per tal d'afegir-los i estendre el CAS a CAS(8/8). Amb aquest nou CAS vam portar a terme el càlcul pertorbatiu obtenint la funció de referència mitjançant dos tipus de càlculs diferents. Per un costat, vam fer un càlcul CASCI ja que desenvolupant els càlculs d'aquesta manera és el més semblant a aplicar la tècnica de *level shift*. Aquesta primera estratègia l'anomenarem CASCI(8/8). Per l'altre costat, vam fer un càlcul CASSCF. Aquesta segona estratègia l'anomenarem CASSCF(8/8). Com es pot veure en la Taula 3.6 l'estratègia CASCI(8/8) no va donar un resultat satisfactori ja que no aconseguíem eliminar els estats intrusos. En canvi, mitjançant la segona estratègia vam aconseguir eliminar els estats intrusos amb una diferència entre  $\omega$  de cada estat de l'ordre de  $1 \times 10^{-3}$ .

### 3.3 Resultats i discussió

51

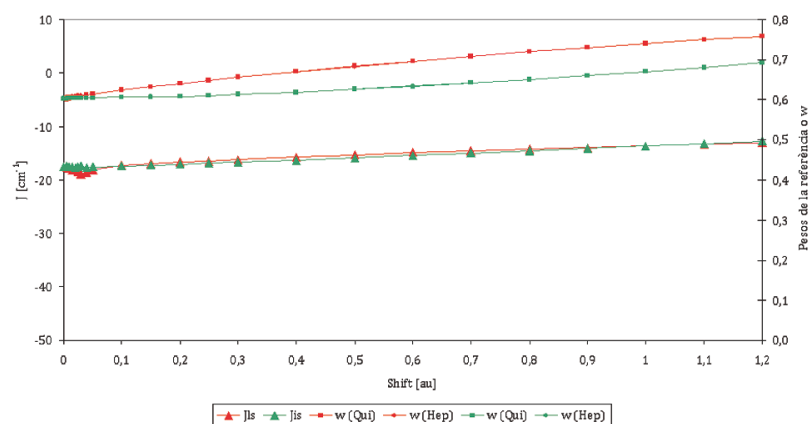
**Taula 3.6:** Comparació dels mètodes testats per eliminar el problema dels estats intrusos del càlcul de  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) a nivell CASPT2.  $s$  és el valor del *shift* (Hartree) aplicat més petit pel qual l'efecte dels estats intrusos desapareix.

Mètode	$J$	$J_{extrapolada}$	Truncació	Ajust
CASCI(8/8)	+7501*			
CASSCF(8/8)	-16.2			
$ls$	-39.8 $s = 0.25$	-30.9	[0.40 - 0.90]	$R^2 = 0.9814$
$is$	-34.7 $s = 0.15$	-33.1	[0.40 - 0.90]	$R^2 = 0.9932$
CASSCF(8/14)	-495*			

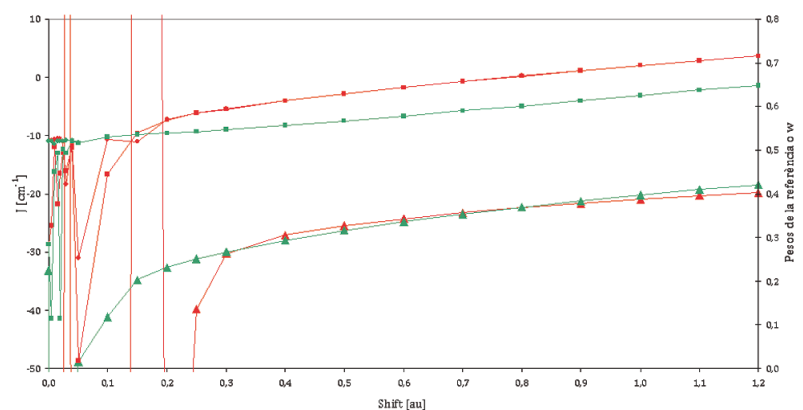
\* Aparició d'estats intrusos.

**Tècniques *level shift*** Es va aplicar les dues tècniques en el model 'oxm'<sub>2</sub> i en un altre model on el càlcul de  $J$  no presentava aquest problema. D'aquesta manera, aquest segon model permet comprovar el comportament dels resultats energètics obtinguts quan s'està aplicant un *level shift* en un càlcul sense intrusos. Per aquest segon propòsit el model que es va escollir va ser 'oxm'<sub>1</sub> del sistema *oxamato*. El test que es va aplicar va consistir en llançar una graella de càlculs CASPT2, amb CAS(6/6) com a funció de referència, on l'únic component del càlcul que variava era el valor del *shift*. L'interval de valors de *shift* aplicats va de 0 a 1.2 Hartree, tant en l'ús de la tècnica de *level shift* ( $ls$ ) com en la d'*imaginary level shift* ( $is$ ). Els resultats es troben recollits en les corbes de la Figura 3.9(a) per 'oxm'<sub>1</sub> i en la Figura 3.9(b) per 'oxm'<sub>2</sub>, on es representa el comportament del valor de  $J$  i  $\omega$  en funció del *shift* aplicat. En aquestes corbes, els triangles corresponen als valors de  $J$  (eix esquerre) obtinguts a partir de la diferència d'energia quintet-heptet en funció del *shift* aplicat, mentre que quadrats i cercles corresponen als pesos de la funció de referència CASSCF en les funcions d'ona CASPT2 (eix dret) dels estats quintet i heptet, respectivament. Les corbes de color vermell són les que es van obtenir mitjançant la tècnica del *level shift* i les de color verd són les que es van obtenir mitjançant la tècnica de l'*imaginary level shift*.

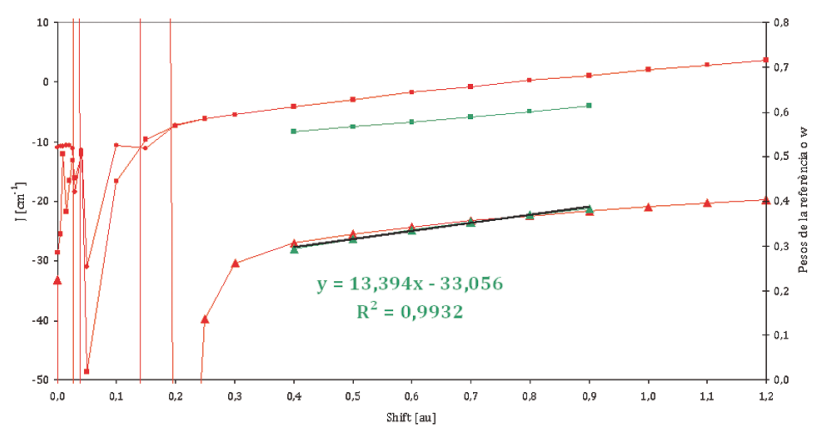
Observant la corba de 'oxm'<sub>1</sub>, es veu com no apareixen estats intrusos. Els valors de  $J$  es mantenen força constants fins a un valor de *shift* al voltant de 0.4 Hartree. És important destacar aquest comportament ja que els valors de  $J$  varien menys d'1  $\text{cm}^{-1}$  malgrat *shifts* d'ordres de magnitud



(a) Model 'oxm'<sub>1</sub>



(b) Model 'oxm'<sub>2</sub>



(c) Extrapol·laci3 de  $J$

**Figura 3.9:** Comportament de  $J_{CASPT2}$  i pes de la funci3 d'ona CASSCF en funci3 del *shift* aplicat. Els models usats van ser del sistema *oxamato*.

superiors. Per a *shifts* més grans la tendència del valor de  $J$  mostra una variació lenta i gradual. Es va comprovar com el valor de  $J_{CASPT2}$  s'acosta al valor de  $J_{CASSCF}$  per valors molt grans de *shift*. Com és d'esperar, s'observa la mateixa tendència per als pesos de la referència. Coincidint amb la tendència del valor de  $J$  els  $\omega$  es mantenen estables fins que el valor de  $J$  comença a tendir al valor CASSCF, on els pesos de la funció d'ona CASSCF lògicament comencen un continu creixement. La diferència entre els  $\omega$  dels estats quintet i heptet és de l'ordre de  $1 \times 10^{-3}$  i decreix amb el *shift*. En canvi, observant la corba de 'oxm'<sub>2</sub>, es veu com apareixen estats intrusos. L'efecte dels estats intrusos és evident tant en el valor de  $J$  com en el dels  $\omega$  per a *shifts* inferiors a 0.4 Hartree. Per a *shifts* més grans, el comportament es torna equivalent a l'observat en 'oxm'<sub>1</sub> indicant l'eliminació dels estats intrusos, ja que el valor de  $J$  tendeix a una variació lenta i els pesos de la referència en les funcions d'ona corregides pels dos estats de spin mantenen una diferència molt petita entre si. Vam confirmar l'absència d'estats intrusos en observar que els valors dels coeficients de les excitacions CASPT2 en les funcions d'ona de primer ordre obtingudes amb *shifts* > 0.4 Hartree eren petits. Comparant l'aplicabilitat d'ambdues tècniques de *level shift*, observem com la tècnica d'*imaginary level shift* és més estable ja que no cal aplicar *shifts* tan grans per arribar a l'estabilització del valor de  $J$  (*level shift*= 0.30 i *imaginary level shift*= 0.15 Hartree) i, a més a més, el temps de càlcul és més reduït. Pel que fa al valor CASPT2 de la magnitud de l'acoblament, s'estima  $J$  amb el valor obtingut amb el *shift* més petit pel qual l'efecte dels estats intrusos desapareix. Comparant els resultats obtinguts així per ambdues tècniques i recollits en la Taula 3.6, s'observa que  $J$  és força similar ( $J_{ls} = -39.8$  i  $J_{is} = -34.7 \text{ cm}^{-1}$ ). Per tot això, es conclou que la tècnica més estable i precisa és la d'*imaginary level shift*.

**CAS(6/12)** Es va doblar l'espai actiu de la mateixa manera que es va fer en l'apartat 3.3.1.2, és a dir, afegint 6 OMs virtuals un per cada orbital actiu. Tal i com ja va passar en el compost *oxamido*, vam tenir problemes de convergència ja que l'orbital virtual del core  $3d_{xy}$  no s'estabilitzava en el CAS. Per resoldre-ho vam haver d'estendre el CAS amb un orbital del core doblement ocupat i el seu virtual. Tal com es pot veure a la Taula 3.6 el càlcul CASPT2 de  $J$  amb CAS(8/14) no elimina els estats intrusos.

Finalment, en vista dels resultats obtinguts es conclou que la tècnica

més eficaç per eliminar el problema dels estats intrusos en càlculs CASPT2 és la tècnica d'*imaginary level shift* i, per això, és la que s'ha fet servir en la resta d'estudis desenvolupats en aquest treball.

**Estimació de  $J_{CASPT2}$  sense estats intrusos** En comparar en les figures 3.9(a) i 3.9(b) les corbes  $J$ -*shift* i  $\omega$ -*shift*, veiem en la part baixa de l'eix de les abscisses que l'efecte que tenen els estats intrusos a nivell gràfic és de pertorbar el seu comportament lineal. Llavors, és lògic pensar que un cop negligits els punts afectats pels estats intrusos pot donar una aproximació raonable a  $J$  l'extrapolació a zero de la recta ajustada als punts amb comportament lineal. Fruit d'aquest raonament, vam estimar  $J$  a partir de les rectes de regressió ajustades d'aquesta manera en les corbes  $J$ -ls i  $J$ -is (on 'ls' i 'is' significa *shift* obtingut a partir de la tècnica *level shift* i *imaginary level shift*, respectivament). Els resultats obtinguts a partir d'aquesta nova estratègia per estimar  $J$  es troben a la Taula 3.6. Per l'ajust de les rectes vam tenir en compte només aquells punts de la corba recollits en l'interval o truncació de *shift* de [0.40 – 0.90] Hartree ja que és on tenen una relació de linealitat més alta (veure la Figura 3.9(c)). Veiem que amb aquesta nova estratègia obtenim valors de  $J$  similars als obtinguts mitjançant la determinació del *shift* més petit pel qual l'efecte dels estats intrusos desapareix (*ls*:  $-30.9$  front a  $-39.8$  i *is*:  $-33.1$  front a  $-34.7$   $\text{cm}^{-1}$ ).

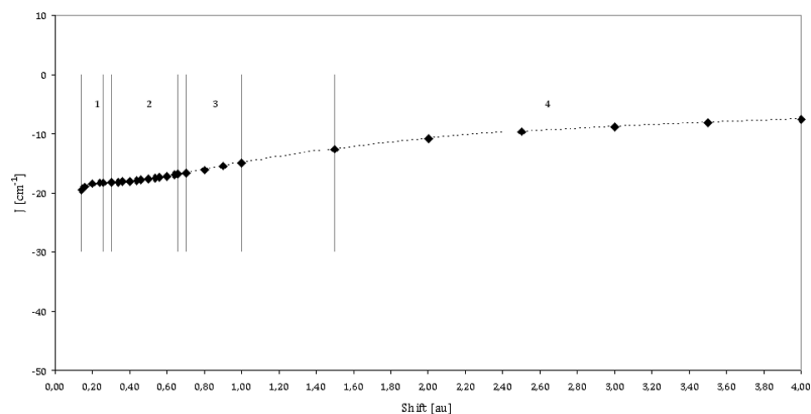


Figura 3.10: Corba  $J$ -is obtinguda en el model  $oxm_0$  del sistema *oxamato*.

Per altra banda, hem estudiat l'efecte que té la truncació de *shifts* en el valor de  $J$  mitjançant aquesta estratègia. El model escollit per fer-ho va ser  $\text{oxm}_0$  usat en l'apartat 3.3.1.1 amb el qual van aparèixer estats intrusos en el càlcul de  $J$ . Per tal d'eliminar-los es va recórrer a la tècnica d'*imaginary level shift* per ser més eficient i barata a nivell de càlcul. Vam calcular  $J$  aplicant *shifts* compresos en l'interval  $[0.00 - 4.00]$  Hartree. Com es pot observar a la Figura 3.10, un cop eliminat l'efecte dels intrusos, el valor de  $J$  no mostra una dependència lineal amb el *shift* en tot el recorregut de l'eix de les abscisses sinó que es detecten quatre zones amb comportament lineal diferent: (1) Els punts compresos entre *shifts* de  $0.14 - 0.26$  Hartree; (2) els compresos entre  $0.30 - 0.66$  Hartree; (3) els compresos entre  $0.70 - 1.00$  Hartree; (4) i els compresos entre  $1.50 - 4.00$  Hartree. Les constants d'acoblament estimades a l'extrapolar les rectes de regressió lineal en aquestes quatre zones són  $-20.7$ ,  $-19.5$ ,  $-20.5$  i  $-15.1 \text{ cm}^{-1}$ , respectivament. Per tant, veiem que és important establir un criteri per decidir la truncació òptima de *shifts* ja que aquesta afecta a l'estimació de  $J$ . Observem com en les tres primeres zones  $J$  manté un valor estable mentre que en l'última zona amb *shifts* superiors a  $1.0$  Hartree el seu valor comença a tendir al valor CASSCF. En aquest cas, l'interval òptim de truncació seria  $[0.14 - 1.00]$  Hartree ja que *shifts* més grans no són interessants incloure'ls ja que el pes de la funció de referència és massa gran i l'estimació de  $J$  tendeix al valor CASSCF. Per tant, podríem dir que l'interval òptim es troba en aquella zona de *shifts* on la diferència entre  $\omega$  dels estats sigui igual o més baixa a  $1 \times 10^{-3}$  i que alhora el valor de  $J$  ja no senti la influència dels estats intrusos i s'hagi estabilitzat.

L'estimació de  $J$  mitjançant la recta de regressió amb un coeficient de determinació més alt en aquest interval òptim és de  $-20.4 \text{ cm}^{-1}$  (concretament recta amb una bondat d'ajust de  $R^2 = 0.998$  i ajustada en el rang de *shift*  $[0.46 - 1.00]$  Hartree). L'estimació de  $J$  mitjançant aquesta nova estratègia la podem validar comparant directament el seu valor amb l'experimental del sistema *oxamato* perquè, com s'ha vist anteriorment en aquest capítol, la coordinació apical en el  $\text{Cu}^{\text{II}}$  no afecta al valor de  $J$ . La poca diferència entre aquest valor estimat de  $J$  i el seu valor experimental de  $-23.4 \text{ cm}^{-1}$  ens valida aquesta estratègia. A més a més, si comparem aquest valor de l'estimació amb el de  $J$  estimada amb l'*imaginary level shift* més petit pel qual l'efecte dels estats intrusos desapareix ( $J_{is=0.10} = -26.3 \text{ cm}^{-1}$ ), veiem que són bones aproximacions al valor experimental. Tot i que aquesta no-

va estratègia proposada no suposi una millora en l'estimació de  $J$  quan es presenta el problema dels estats intrusos, el seu caràcter sistemàtic sí la fa interessant de cara a estudis de tendència en sistemes amb un acoblament magnètic feble (de l'ordre dels  $\text{cm}^{-1}$ ) com els que es van realitzar en el següent apartat.

### 3.3.1.4 Influència de l'electronegativitat en el pont

Tal i com es comenta en la introducció d'aquest capítol existeix un ampli volum d'estudis on es destapa l'important paper que té el lligand pont sobre la magnitud de la interacció ferrimagnètica. En aquest sentit, es va analitzar com afecta al valor de  $J$  canviar un grup -NH per un àtom de O en l'estructura d'un pont oxamido. Notem que fent aquest canvi, que deixa el sistema isoelectrònic, transformem el pont oxamido en oxamato i, per tant, ens permetrà avaluar com afecta la naturalesa dels àtoms del pont. Per aïllar l'efecte del canvi de pont del dels canvis estructurals, aquest canvi de pont es va fer en el model  $C_{2v}$  del compost *oxamido* per això vam etiquetar aquest nou model per 'oxm' perquè modelem un pont oxamato en la geometria d'un compost amb pont oxamido. En comparar els resultats obtinguts de  $J$  calculada amb pont oxamido i oxamato,  $-22.8$  i  $-20.6 \text{ cm}^{-1}$ , respectivament, es mostra com afecta el canvi en la naturalesa dels àtoms del pont, ja que rebaixa la constant un 10% respecte a l'obtinguda amb el pont oxamido. Aquest resultat està en concordança amb el model de Hay, Thibeault i Hoffmann o HTH [13] ja que en canviar en el pont un àtom de N per un de O, que és més electronegatiu, el valor de  $J$  és menys antiferromagnètic. Es posa així de manifest la capacitat del pont de modular la interacció magnètica.

En complexos binuclears de coure(II) amb  $L_p$  i la mateixa geometria plana, amb el model de Hay, Thibeault i Hoffmann es pot predir que la tendència de  $J_{AF}$  serà d'augmentar el seu valor amb la disminució de l'electronegativitat dels àtoms del pont [136, 137]. Existeix una àmplia quantitat de dades experimentals en la literatura que corroboren sobradament aquesta predicció, sobretot amb lligands pont derivats del dianió *oxalat*, on els àtoms coordinatius o dadors, els àtoms d'oxigen, s'han substituït per grups N-R o S. S'han publicat nombrosos estudis teòrics que examinen la influència d'aquests àtoms del pont en la constant d'acoblament. Tanmateix, aquest



tipus d'estudis són menys freqüents en sistemes heterobinuclears. En aquest sentit i al disposar de dades experimentals de tres complexos heterobinuclears de Mn(II)Cu(II) diferents amb tres lligands pont diferents, oxamato, oxamido i ditiooxalato, i una geometria plana de gran semblança, ens vam plantejar estudiar de manera sistemàtica la tendència de  $J$  en sèries N–O i S–O.

El mètode CASPT2 ha demostrat donar bons resultats de  $J$  per a molts sistemes, reproduint el signe i l'ordre de magnitud [45]. En aquest capítol s'ha vist com aquest mètode reproduceix bé les  $J$  experimentals dels complexos Mn(II)Cu(II) amb pont oxamato, oxamido i ditiooxalato. A més a més, en l'estudi de la correlació fet sota aquest esquema computacional també hem vist com es subratlla la importància del pont en la transmissió de l'acoblament antiferromagnètic. En la substitució del pont oxamido en el model del sistema *oxamido* per un d'oxamato hem vist com el mètode CASPT2 prediu un valor de  $J$  menys antiferromagnètic per aquest últim, fet que està d'acord amb la tendència observada en compostos homobinuclears de Cu<sup>II</sup>. Per totes aquestes observacions, en aquest apartat avaluarem l'efecte de l'electronegativitat dels àtoms del lligand pont sobre la constant d'acoblament antiferromagnètic entre dos centres Cu<sup>II</sup> i Mn<sup>II</sup> mitjançant aquesta aproximació computacional *ab initio*. La funció d'ona de referència que vam utilitzar en tot aquest estudi va ser la CAS(6/6) i la Base 3. Per separar l'efecte de l'electronegativitat del pont i els factors geomètrics vam realitzar tots els càlculs amb la geometria simetritzada del complex amb pont oxamido. A més, aquest model representa en bona aproximació la geometria plana dels tres sistemes experimentals MnCu de què disposem. Les geometries de coordinació dels ions metàl·lics en els tres sistemes experimentals MnCu indueixen a què els orbitals magnètics siguin similars. En el sistema *oxamido* el Mn<sup>II</sup> té una coordinació octaèdrica com en l'*oxamato* mentre que en el *ditiooxalato*, el número de coordinació 7 el porta a una geometria de coordinació de bipiràmide de base pentagonal la qual es comprovarà com no té influència en l'orbital magnètic ja que tots els orbitals  $3d$  de l'ió es troben monoocupats. En el cas del Cu<sup>II</sup> el tipus de coordinació tetracoordinada és representativa pels tres sistemes ja que, si bé en el sistema *oxamato* hi té una coordinació tipus  $[4 + 1]$ , com hem vist en l'apartat 3.3.1.1 la coordinació apical no afecta significativament el valor de l'acoblament. Finalment, el fet que la geometria sigui plana només permet un tipus d'orbital magnètic en el Cu<sup>II</sup>: el tipus  $3d_{yz}$  el qual es troba en el

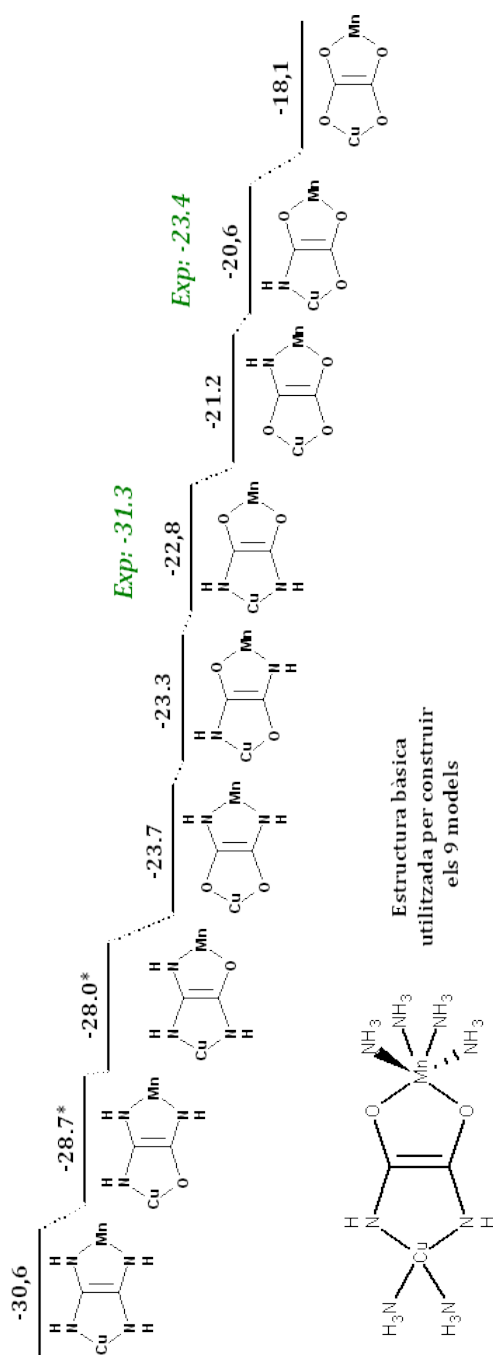
pla del lligand pont.

Un cop definit el mètode i el model que s'utilitzarà com a base per als càlculs (de fórmula general  $[(\text{H}_3\text{N})_4\text{Mn}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ ), vam procedir a estudiar l'efecte en  $J$  de substituir els àtoms d'oxigen en un pont oxalato per àtoms menys electronegatiu. Primer, es van fer substitucions químiques parcials i totals amb el grup isoelectrònic NH. Els valors calculats de  $J$  pels diferents complexos MnCu amb els diferents ponts es presenten en la Figura 3.11. Com es pot veure, no només vam tenir en compte el diferent nombre d'àtoms d'oxigen substituïts sinó també els diferents isòmers d'aquests ponts. Observant els resultats obtinguts es veu com vam haver d'aplicar la tècnica d'*imaginary level shift* per tal de corregir la presència d'estats intrusos en dos dels models. Com que es tracta d'un estudi de tendència, el valor de  $J$  el vam obtenir per ambdós models mitjançant l'estratègia d'extrapolació de la recta de regressió la qual es troba detalladament explicada en l'apartat anterior. La truncació en els punts de la corba  $J$ -is usat va ser de  $[0.1 - 1.1]$  Hartree en ambdós compostos.

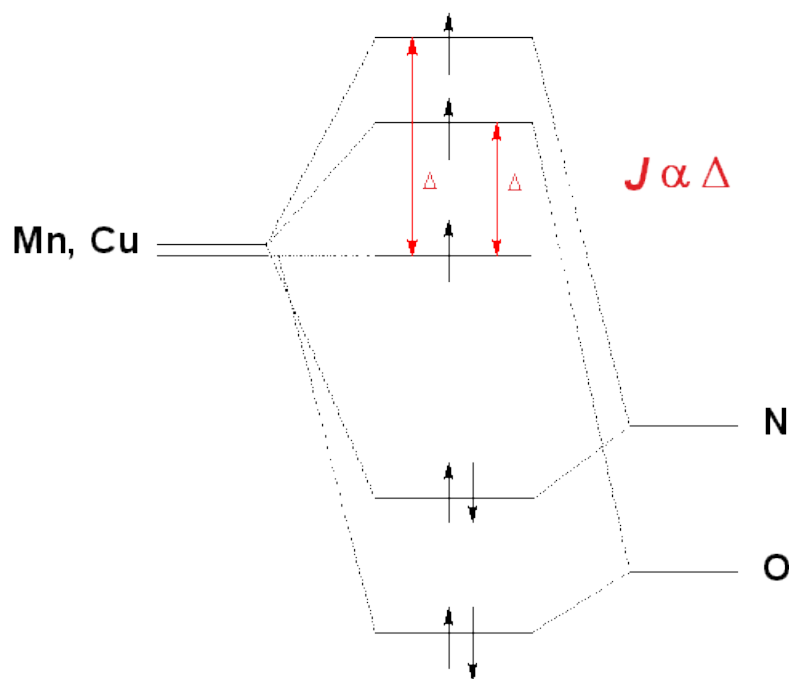
L'interval de valors de  $J$  obtinguts en la sèrie va de  $-18.1 \text{ cm}^{-1}$  en el pont oxalato fins a  $-30.6 \text{ cm}^{-1}$  pel pont tetrasubstituït. L'amplitud d'aquest interval és raonable tenint en compte l'ordre de magnitud de les dues  $J$  experimentals de què disposem ( $J_{oxm} = -23.4$  i  $J_{oxd} = -31.3 \text{ cm}^{-1}$ ) i les restriccions del nostre model. La tendència general del perfil magnètic obtingut és que en incrementar la substitució de O per NH en el pont la  $J$  esdevé més antiferromagnètica. Es pot veure com es distingeixen cinc grups segons el nombre d'àtoms de N del pont. En cada grup format es pot notar com la coordinació de N al Mn fa augmentar el caràcter antiferromagnètic de l'acoblament. Podem dir doncs que aquests resultats estan en concordança amb la tendència qualitativa establerta per Verdagner i col. [136] en compostos homobinuclears de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  interpretada amb el model de Hay, Thibeault i Hoffmann [13], que indica que lligands menys electronegatiu condueixen a constants d'acoblament més negatives. En el marc d'aquest model s'entén que en disminuir l'electronegativitat del pont, els seus orbitals esdevenen energèticament més propers als orbitals  $d$  dels centres magnètics augmentant el recobriment entre els orbitals magnètics i fent augmentar així el caràcter antiferromagnètic de l'acoblament (veure Figura 3.12).

El fet que els metalls de transició en el complex són diferents es manifesta

### 3.3 Resultats i discussió



**Figura 3.11:** Perfil magnètic en funció de la substitució N–O en el pont. Vam calcular  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) a nivell CASPT2 amb la funció de referència CAS(6/6). L'asterisc indica que  $J$  s'ha estimat mitjançant la tècnica d'*imaginary level shift*.

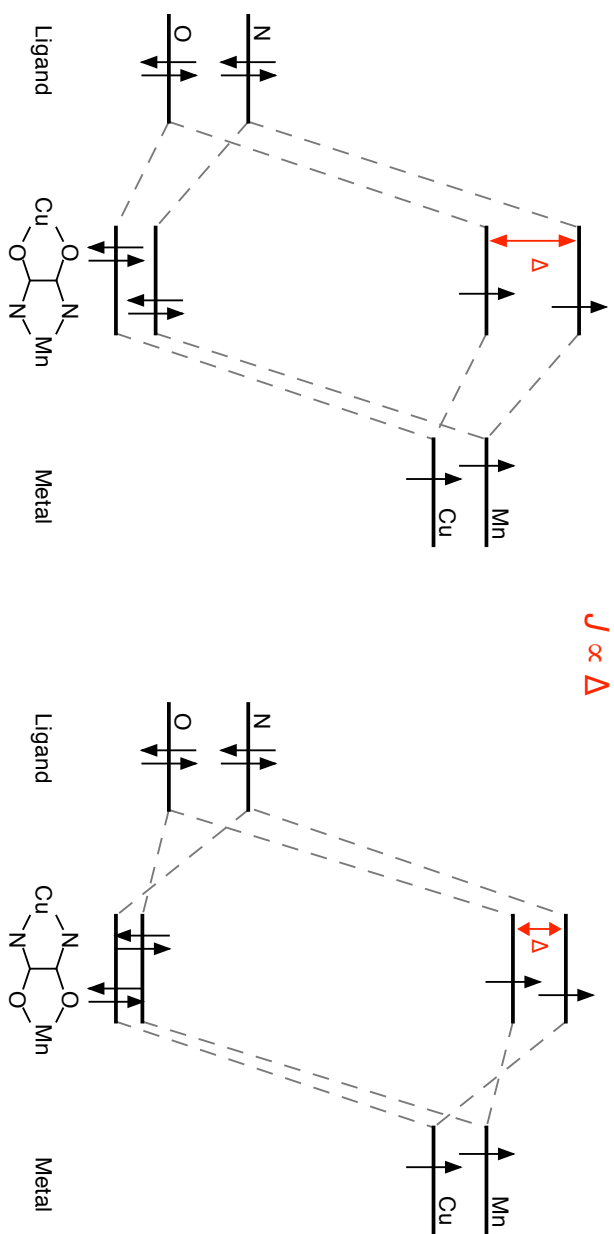


**Figura 3.12:** Raonament mitjançant el model HTH que justifica la relació de  $J$  amb l'electronegativitat del lligand.

com a important en el si de cada grup. La diferència dins de cada grup és petita però mostra una clara tendència sistemàtica: l'acoblament magnètic tendeix a augmentar quan els àtoms de N menys electronegatius es troben coordinats a l'ió  $\text{Mn}^{\text{II}}$ . La Figura 3.13 mostra la racionalització d'aquesta tendència mitjançant un model orbital (o monoelectrònic). El diagrama de OMs compara la interacció metall-l·ligand en els dos modes de coordinació del pont oxamido en la unitat  $\text{MnCu}$ . S'entén que el Mn és lleugerament menys electronegatiu que el Cu, ja que la càrrega nuclear més gran del Cu causa que els orbitals  $3d$  tinguin una energia orbital més negativa que en el Mn. La força de les interaccions són estimades per la separació energètica dels orbitals del metall i el l·ligand. Les diferències en el solapament metall-l·ligand s'assumeix que tenen menys importància per la interacció. L'efecte energètic més gran ve de la interacció orbital·lica Cu–N (separació d'energia petita), mentre que la interacció Mn–O és la més feble (separació d'energia gran). La separació entre els dos orbitals magnètics és més gran quan el costat menys electronegatiu del l·ligand interacciona amb el metall menys electronegatiu corresponent a la part esquerra de la Figura 3.13. Aplicant la conclusió del model HTH que  $J$  és proporcional a la diferència d'energia entre els orbitals magnètics ( $\Delta$ ), concluïm que les tendències mostrades en la Figura 3.11 pot ser atribuïda a l'electronegativitat total del l·ligand pont i més específicament dins de cada grup al nombre d'àtoms de N coordinats al Mn.

Un cop avaluat l'efecte del canvi d'electronegativitat en el pont en la constant d'acoblament, vam decidir complementar l'estudi observant el seu efecte en la densitat de spin i en la correlació dinàmica. La densitat de spin és un observable físic molt útil ja que descriu el comportament dels electrons desaparellats. Típicament, densitats de spin positives i negatives en un sistema magnètic són característiques d'interaccions antiferromagnètiques. En el treball de Baron i col. [17] s'indica com l'antiferromagnetisme més pronunciat en el compost  $\text{MnCu}$  amb pont oxamido que amb pont oxamato és degut en part a un orbital magnètic més deslocalitzat en el pont vers el nitrogen que vers l'àtom d'oxigen en el costat del coure. D'acord amb això, comprovarem a través de la distribució de la densitat de spin en els compostos de la sèrie N–O com els orbitals magnètics es deslocalitzen en el pont en funció de l'electronegativitat.

Les densitats de spin que s'analitzaran en aquest punt del capítol varen



**Figura 3.13:** Raonament mitjançant el model HTH que justifica la relació de  $J$  amb l'electronegativitat del lligand dins de cada grup.

ser obtingudes mitjançant les funcions d'ona tipus CASSCF, les quals resulten deficientes per comparar-les a les experimentals (a causa de la poca correlació dinàmica que inclou aquest tipus de funció N-electrònica) però suficients per a una primera aproximació a la seva dependència de l'electronegativitat. A la Taula 3.7 es recullen els resultats més rellevants de l'anàlisi de població de spin de Mulliken en l'estat fonamental quintet. S'han escollit quatre models representatius de la sèrie N–O mitjançant els quals es pot veure clarament com el grau de deslocalització de spin del metall cap al lligand pont segueix un ordre creixent en funció del grau decreixent d'electronegativitat en el pont. Si comparem les poblacions de spin atòmiques en els centres metàl·lics entre el compost amb pont oxalato i el compost amb aquest pont completament substituït per àtoms de nitrogen, es veu com aquestes poblacions són més petites amb el pont tetrasubstituït i, és clar, en concordança les poblacions de spin en el pont augmenten en el mateix sentit. La més gran eficàcia de l'àtom de nitrogen vers l'oxigen en allotjar la densitat de spin metàl·lica es torna a fer palesa en comparar els dos compostos amb pont *cis* orientat de manera diferent. En aquests, s'observa que tant en el costat del coure com en el del manganès el nitrogen suporta més densitat de spin. Per altra banda, tant en els ponts completament com parcialment substituïts l'oxigen i el nitrogen tenen més població de spin quan es troben enllaçats al coure. Això està d'acord amb els mapes de densitat de spin experimentals dels compostos  $\mu$ -oxamido i  $\mu$ -oxamato, on s'hi veu una densitat de spin més difusa en el costat del coure que en el del manganès [17, 99]. Aquesta més alta deslocalització sobre el costat del coure es pot relacionar amb què les interaccions Cu–pont tenen més caràcter covalent que les Mn–pont [152] i, per aquesta raó, la transferència de spin  $M \rightarrow Lp$  a través dels enllaços  $\sigma$  és més pronunciada [99]. Com a conclusió, podem extreure que a mesura que l'electronegativitat en el pont decreix, trobem que el spin es deslocalitza més sobre aquest indicant una més gran deslocalització electrònica dels orbitals magnètics cap al pont, i justificant així un caràcter més antiferromagnètic de la seva interacció.

Pel que fa al comportament de la correlació dinàmica calculada a nivell CASPT2 amb l'electronegativitat del pont, intentarem relacionar com aquesta electronegativitat afecta als fenòmens físics que intervenen en la interacció d'intercanvi magnètic mitjançant la correlació electrònica responsable de la seva descripció. A la Taula 3.8 veiem que les contribucions de les excitacions  $1h - 1p$  i  $2h - 1p$  (veure Figura 3.8 pàgina 49) són la clau

**Taula 3.7:** Poblacions de spin ( $\mu_B$ ) en l'estat quintet,  $^5B_2$ , obtingudes a nivell CASSCF en els models de la sèrie N-O.

Atom	Cu( $O_2C_2O_2$ )Mn	Cu( <i>cis</i> - $N_2C_2O_2$ )Mn	Cu( <i>cis</i> - $O_2C_2N_2$ )Mn	Cu( $N_2C_2N_2$ )Mn
Cu	-0.6179	-0.6052	-0.6178	-0.6053
Mn	4.5976	4.5976	4.5863	4.5864
C	0.0016	0.0017	0.0013	0.0013
$O_{Mn}$	0.0079	0.0083	-	-
$O_{Cu}$	-0.0101	-	-0.0104	-
$N_{Mn}$	-	-	0.0137	0.0139
$N_{Cu}$	-	-0.0170	-	-0.0167



### 3.3 Resultats i discussió

65

per donar una explicació alternativa de les tendències observades de la magnitud de l'acoblament magnètic respecte a l'electronegativitat del pont i el nombre d'àtoms de N coordinats al Mn. L'anàlisi de les contribucions de les diferents configuracions electròniques excitades permet racionalitzar les excitacions magnètiques calculades en un esquema N-electrònic (o multi-configuracional). Com s'ha comentat anteriorment en aquest capítol, les excitacions  $1h - 1p$  contribueixen a la relaxació dels determinants iònics, els quals tenen un paper clau en el mecanisme d'intercanvi cinètic descrit per Anderson. Les excitacions  $2h - 1p$  combinen el fenomen de transferència de càrrega lligand→metall amb una excitació de polarització. Els resultats indiquen que un lligand menys electronegatiu condueix a una energia més baixa en les excitacions  $1h - 1p$  i LMCT, i conseqüentment contribucions més grans a la funció d'ona total. A la Taula 3.8 s'observa un increment de la contribució d'ambdues classes d'excitacions del pont oxalato a l'oxamido i el pont tetrasubstituit.

Per explicar l'increment de  $J$  quan el nitrogen es troba coordinat al Mn enlloc del Cu, caldria notar que l'estat local fonamental de l'ió  $Mn^{2+}$  és  ${}^6A_g$ , el qual és una configuració especialment estable ja que correspon a la configuració electrònica  $3d^5$  amb tots els spins paral·lels. La descripció no relaxada, és a dir, abans d'incloure els efectes de la correlació electrònica, dels determinants iònics i els estats LMCT en el Mn és bastant pobre i, per això, s'espera que els efectes de relaxació siguin importants per a descriure l'acoblament magnètic correctament. Amb el Mn coordinat al N enlloc del O més electronegatiu, veiem que els efectes de relaxació són més grans. Això indueix a una contribució més gran dels determinants iònics i les configuracions LMCT a la funció d'ona N-electrònica, resultant en una  $J$  més gran.

Finalment, les restriccions imposades a l'anàlisi, si bé són adequades per estudiar l'efecte de l'electronegativitat del pont de manera aïllada, no són realistes. L'electronegativitat dels àtoms implicats en un enllaç és definitivament una de les característiques que més influeixen en la fortalesa de la interacció i, com a conseqüència, en la distància d'enllaç. En aquest sentit, es va relaxar l'estructura del pont en el model amb pont oxamato per comprovar com  $J$  és afectada per ambdós: electronegativitat i distàncies d'enllaç M-Lp. El que vam fer en el model va ser substituir totes les coordenades Mn-pont-Cu per les de la geometria experimental del sistema amb pont

**Taula 3.8:** Contribucions més importants a  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) de les excitacions CASPT2 en quatre dels models usats en la sèrie N–O: oxalato, els dos isòmers de la configuració *cis* del pont oxamido, el pont substituït per 4 N.

Classe excitació	$J$			
	Cu(O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )Mn	Cu( <i>cis</i> -N <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )Mn	Cu( <i>cis</i> -O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> )Mn	Cu(N <sub>2</sub> C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> )Mn
1h – 1p	-6.5 (46%)	-8.5 (47%)	-9.5 (52%)	-12.3 (52%)
2h – 1p	-5.9 (42%)	-7.3 (41%)	-8.1 (44%)	-9.6 (40%)
$J_{PT2}$	-14.1	-17.9	-18.3	-23.8
$J_{CASSCF}$	-4.0	-5.0	-5.4	-6.7
$J_{CASPT2}$	-18.1	-22.8	-23.7	-30.6

### 3.3 Resultats i discussió

67

**Taula 3.9:** Comparació de les principals distàncies d'enllaç (Å) del pont entre el model del sistema *oxamido* i l'estructura experimental del sistema *oxamato*.

Distància	Model oxd	Experimental oxm
Cu–O <sub>1</sub>	1.947	1.989
Cu–N <sub>1</sub>	1.947	1.932
Mn–O <sub>2</sub>	2.173	2.168
Mn–O <sub>3</sub>	2.173	2.165
Cu–Mn	5.432	5.411

oxamato. Com que en el sistema real el grup Mn(oxamato)Cu no és estrictament pla, la qual cosa pot reduir la magnitud de la interacció magnètica, es va evitar aquest efecte forçant la coplanarietat del grup sense modificar les distàncies d'enllaç. Fent aquestes modificacions aconseguim relaxar el pont ja que la seva geometria és més òptima. La coordinació dels metalls és la mateixa que en el model utilitzat en l'estudi de l'electronegativitat, és a dir, les del sistema *oxamido*. La constant d'acoblament que es va obtenir va ser de  $-22.2 \text{ cm}^{-1}$  després d'eliminar els estats intrusos i extrapolar linealment el valor. Com es pot observar en les distàncies d'enllaç M–Lp comparades en la Taula 3.9, relaxar el pont ha significat reduir la distància M–pont i, per tant, també la distància M–M la qual cosa explica l'augment de  $J_{AF}$ . De fet, tot i tenir un pont amb menys àtoms de N, aquesta petita modificació en la geometria del pont ha implicat obtenir una  $J$  igual a la del model amb pont oxamido ( $-22.8 \text{ cm}^{-1}$ ) posant de relleu com evidentment la distància M–Lp té un efecte en la constant d'acoblament. Això vol dir que l'electronegativitat del pont és important per definir la magnitud de  $J$  però que conjuntament s'ha de tenir en compte la distància M–Lp.

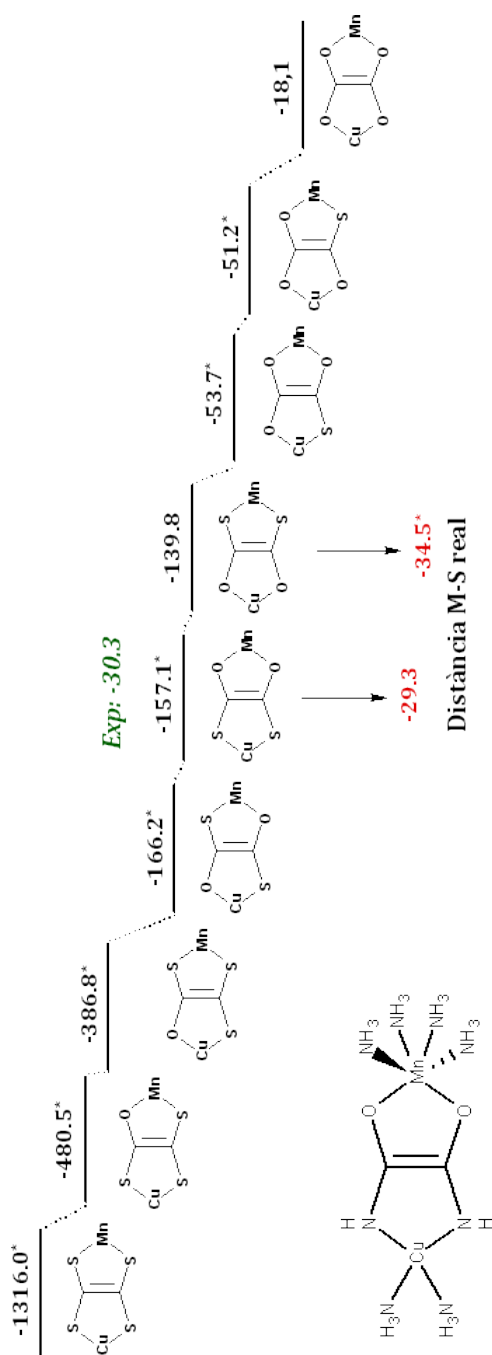
Seguidament, vam analitzar l'efecte d'introduir àtoms de S en un pont oxalato. De la mateixa manera com vam fer en la sèrie N–O vam fer substitucions químiques parcials i totals amb l'àtom de S mantenint una càrrega formal en el pont de (2-). Tal i com es va descriure en l'apartat 3.3.1.1 vam haver d'ampliar la base en els àtoms de S rics en electrons per tal de descriure'ls coherentment amb la resta, és a dir, DZVP en el pont i DZV en els externs. Els valors de  $J$  que vam obtenir pels diferents complexos MnCu amb ponts anàlegs a l'anió oxalat es presenten a la Fi-

gura 3.14. Com es senyala en els resultats obtinguts vam haver d'aplicar la tècnica d'*imaginary level shift* per tal de corregir la presència d'estats intrusos. Altre cop, vam estimar el valor de les constants d'acoblament mitjançant l'estratègia d'extrapolació de la recta de regressió. En aquest perfil, la truncació en els punts de la corba  $J$ -is que vam tenir en compte per fer l'ajust lineal de la recta va ser  $[0.3 - 1.1]$  Hartree en tots els sistemes ja que, en la majoria d'ells s'eliminaven els estats intrusos a partir de l'aplicació d'un *shift* de 0.1 Hartree.

L'interval de valors de  $J$  obtinguts en la sèrie va de  $-18 \text{ cm}^{-1}$  pel pont oxalato fins a  $-1300 \text{ cm}^{-1}$  pel pont tetratiooxalato. Com era d'esperar, s'obté un acoblament més antiferromagnètic com més àtoms de sofre hi ha en el pont. No obstant, si comparem la constant d'acoblament de l'únic sistema del qual disposem d'informació experimental, el sistema *ditiooxalato*, es pot veure com el valor calculat en la sèrie es troba força sobrevalorat ( $J_{\text{serie}} = -157 \text{ vs } J_{\text{exp}} = -30 \text{ cm}^{-1}$ ). A més, la constant calculada en l'apartat 3.3.1.1 a partir de l'estructura cristal·logràfica del compost simetritzada només es troba lleugerament per sota del seu valor experimental,  $-20.6 \text{ cm}^{-1}$ , i com en el compost *oxamido* a aquest nivell de descripció teòrica, s'aconsegueix reproduir el  $\sim 70\%$  del valor experimental descartant així que la coordinació en l'ió  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , que en la sèrie és octaèdric i en l'estructura real és de bipiràmide pentagonal, sigui la responsable d'aquest efecte. Per consegüent, el decalatge en el valor calculat en la sèrie S–O ha de venir de l'estructura bàsica usada (recordem que és la del model simetritzat *oxamido*).

Per tal de comprovar si el causant dels valors sobreestimats de la constant és l'ús d'una geometria no adequada pels voluminosos àtoms de S, vam procedir a relaxar el pont allargant les distàncies d'enllaç M–Sp a les distàncies experimentals. Les unitats bimetal·liques escollides on ho vam portar a terme van ser les dues amb pont ditiooxalato en configuració *cis*. La distància d'enllaç Cu–S que en l'estructura bàsica és de  $1.947 \text{ \AA}$  es va allargar fins a  $2.270 \text{ \AA}$  [116] mentre que, la distància Mn–S que en l'estructura bàsica és de  $2.173 \text{ \AA}$  es va allargar fins a  $2.578 \text{ \AA}$ . En realitat, per la distància d'un enllaç de coordinació Mn(II)–S on el S forma part d'aquest tipus de ponts, no va ser possible trobar ni un sol valor experimental en la bibliografia. Per aquesta raó, es va optar per fer una estimació del seu valor a partir d'una cerca i comparació de distàncies d'enllaç M–pont en

### 3.3 Resultats i discussió



**Figura 3.14:** Perfil magnètic en funció de la substitució S–O en el pont. Vam calcular  $J$  (cm<sup>-1</sup>) a nivell CASPT2 amb la funció de referència CAS(6/6). L'asterisc indica que  $J$  s'ha estimat mitjançant la tècnica d'*imaginary level shift*.

compostos MnCu, CuCu, MnMn, NiNi amb ponts oxalato, oxamato, oxamido, ditiooxamido i tetratiooxalato [20, 116, 137, 139, 141, 153–159]. El fet que la nostra distància estimada de 2.578 Å sigui comparable a les publicades per complexos Mn(II)-tiolat i -ditiolat (2.395 – 2.677 Å) [160–164] reenfoca la nostra estimació. A més a més, en concordança també vam allargar les distàncies d'enllaç C–S en el pont de 1.28 a 1.70 Å. Com es pot veure a la Figura 3.14 les constants d'acoblament obtingudes en relaxar el pont es corregeixen sent, ara sí, no només del mateix ordre de magnitud que l'experimental sinó molt aproximada a aquest valor.

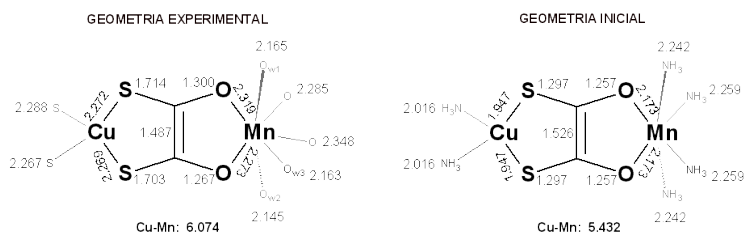
A fi de confirmar aquest resultat i a causa de la manca de sistemes magnètics d'aquest tipus amb dades experimentals disponibles, vam modelar un sistema MnCu amb pont tetratiooxalato. Vam agafar com a base el model  $C_{2v}$  del sistema *ditiooxalato* usat en l'apartat 3.3.1.1 i li vam ajustar les distàncies Mn–Sp tal i com vam fer en els ponts ditiooxalato anteriors. La constant d'acoblament obtinguda així és de  $-100.5 \text{ cm}^{-1}$  que comparada amb la del corresponent pont en la sèrie de  $-1316 \text{ cm}^{-1}$  és un valor més petit reproduint el comportament de l'acoblament calculat pel pont ditiooxalato en relaxar l'estructura del pont, encara que el valor de  $-100.5 \text{ cm}^{-1}$  va ser obtingut aplicant la correcció d'*imaginary level shift* a causa de la presència d'estats intrusos. Així veiem que la combinació d'unes distàncies d'enllaç curtes a causa de la restricció geomètrica imposada pel model amb l'alta difusivitat dels OAs  $3p$  del S són l'explicació de la sobreestimació de  $J_{AF}$  [153]. Aquest comportament es pot justificar mitjançant el model de Kahn i Briat [14, 15] ja que les curtes distàncies d'enllaç en el pont han sobreestimat el solapament entre els orbitals magnètics i així també el valor  $J_{AF}$ . Per tant, podem dir que la sobrevaloració de  $J$  obtinguda en el perfil magnètic és causada per la geometria del model imposada.

Arrel d'aquesta experiència i conjuntament amb el fet que amb la substitució d'àtoms de S no només reduïm l'electronegativitat en el pont sinó que al saltar de període en la taula periòdica augmentem el nombre de variables introduïdes (electronegativitat, polaritzabilitat, mida ...), vam decidir optimitzar abans la geometria dels models en la sèrie tal i com s'havia fet de manera exitosa anteriorment [86]. D'aquesta manera, eliminant l'efecte de la geometria en el pont aïllarem l'efecte de l'electronegativitat en l'anàlisi de la tendència de l'acoblament. Ens vam proposar realitzar optimitzacions de geometria de tots els sistemes de la sèrie S–O a dos nivells de càlcul

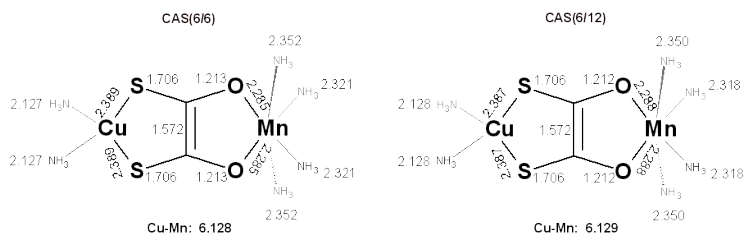
diferents: CASSCF i DFT/B3LYP, per tal de comparar les geometries obtingudes.

Abans de començar vam calibrar les condicions inicials per als càlculs d'optimització a nivell CASSCF per tal de dissenyar un experiment teòric adequat. La geometria inicial va ser la de l'estructura bàsica usada en les sèries N–O i S–O representada en la Figura 3.15(a). En primer lloc, vam realitzar dues optimitzacions de geometria on l'única variable que canviés fos el CAS: (6/6) i (6/12). Es va realitzar en la unitat bimetàl·lica amb pont ditiooxalato i l'optimització es va fer amb simetria,  $C_{2v}$ , i en l'estat de spin més estable, el quintet. En segon lloc, vam comprovar l'efecte d'optimitzar la geometria en l'estat de spin més estable, quintet, i en l'excitat, heptet. Les optimitzacions les vàrem realitzar en la unitat amb pont tiooxalato descrivint les funcions d'ona amb CAS(6/6) i amb simetria. Finalment, es van testar les optimitzacions amb i sense simetria. Aquest test es va realitzar en tres sistemes diferents: en l'últim mencionat, en una unitat amb pont oxamato i una altra amb pont oxamido ja que per aquests dos últims disposem de dades experimentals.

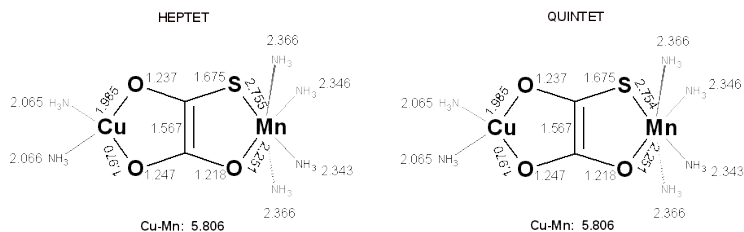
El primer test es va fer per tal de comprovar l'efecte de la correlació dinàmica introduïda en el càlcul en doblar el CAS. Com es veu en comparar les geometries obtingudes després de les optimitzacions a la Figura 3.15(b), no s'observa diferència en el resultat obtingut. En comparar aquestes amb les geometries de la Figura 3.15(a) podem dir que les geometries optimitzades respecte a la inicial han relaxat l'estructura sobretot en la part del pont augmentant la distància M–Lp i eliminant així l'efecte de la grandària dels àtoms de S, i que aquestes geometries són una bona aproximació a l'estructura real del compost *ditiooxalato*. A partir d'aquest primer test vam decidir que l'espai actiu mínim és suficient per fer les optimitzacions CASSCF. Respecte a l'efecte d'optimitzar la geometria en l'estat de spin fonamental o en l'excitat, es pot observar a la Figura 3.15(c) com aquest és mínim. Per últim, hem de comentar que les optimitzacions sense simetria realitzades no van convergir correctament ja que els orbitals magnètics que s'obtenien no eren els correctes. A més a més, aquestes optimitzacions són costoses computacionalment parlant i ens mouen els àtoms fora del pla molecular la qual cosa no ens interessa en el nostre estudi. En base a aquests resultats, vam establir que s'optimitzarien les geometries en la sèrie usant com a estructura inicial la geometria del model *oxamido*, descrivint els sistemes amb



(a) Geometria experimental del sistema *ditiooxalato* (esquerra) i geometria de l'estructura bàsica de les sèries N,S–O (dreta)



(b) CAS(6/6) *vs* CAS(6/12)



(c) Optimització en l'estat  $|7\rangle$  i  $|5\rangle$

**Figura 3.15:** Resultats del calibratge dels càlculs d'optimització de geometria a nivell CASSCF. Es recullen les principals distàncies d'enllaç (Å) en (a) de l'estructura experimental del sistema *ditiooxalato* i de la geometria inicial que es va usar en totes les optimitzacions, en (b) de les geometries obtingudes en variar el CAS, mentre que en (c) en variar l'estat de spin en què es van realitzar les optimitzacions.



simetria, amb la funció d'ona CAS(6/6) i en l'estat més estable o  $|5\rangle$ . Per altra banda, els càlculs DFT es van realitzar en l'estat  $|7\rangle$  per ser un estat monoconfiguracional que no obliga a recórrer a l'aproximació BS, necessària pel quintet.

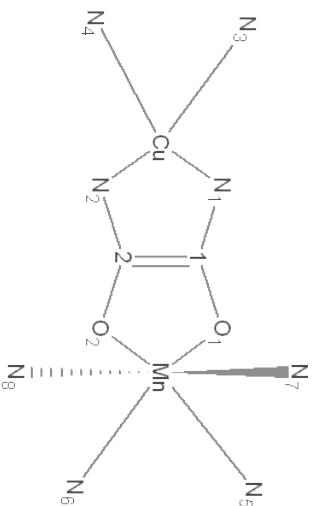
Un cop dissenyades les condicions inicials per ambdós nivells de càlcul vam validar les optimitzacions. Vam dur a terme quatre optimitzacions diferents partint del model simetritzat del compost *oxamido*. A nivell CASSCF, vam fer una optimització amb simetria  $C_{2v}$  en l'estat  $|5\rangle$  i una altra amb simetria  $C_s$  en l'estat  $|7\rangle$ , mentre que a nivell DFT, en vam fer una amb simetria  $C_{2v}$  i una altra amb simetria  $C_s$ . Tant a nivell CASSCF com DFT vam obtenir estructures molt similars a l'estructura experimental, com es pot observar a la Taula 3.10. Comparant en detall, veiem com les geometries optimitzades a nivell DFT s'aproximen més a l'experimental i que en aquest nivell de càlcul no es nota efecte en el resultat optimitzant amb més o menys simetria, encara que el càlcul convergeix més ràpidament amb simetria  $C_{2v}$  que amb  $C_s$ . En canvi, a nivell CASSCF la simetria sí afecta al resultat final ja que el pont es troba més ben reproduït mantenint únicament el pla de simetria paral·lel al pla molecular,  $C_s$ . En augmentar la simetria observem una sobreelongació dels enllaços en el pont. La millor concordança de la geometria optimitzada a nivell DFT que la CASSCF amb l'experimental no és una novetat. Això és degut a què el funcional B3LYP usat en els càlculs DFT té en compte l'efecte de la correlació dinàmica i CASSCF no.

Havent validat les optimitzacions de geometria en ambdós nivells de càlcul, vam realitzar optimitzacions de geometria CASSCF per a tots els sistemes de la sèrie S–O. Els orbitals obtinguts en les optimitzacions els vam usar com a orbitals de partida en el càlcul de  $J_{CASPT2}$  en les noves estructures optimitzades. El nou perfil magnètic obtingut relaxant la geometria d'aquesta manera es detalla a la Figura 3.16. Com en la sèrie N–O, es va haver d'aplicar la tècnica *imaginary level shift* per eliminar el problema dels estats intrusos en els càlculs CASPT2. En aquest perfil, els punts de la corba  $J$ -is que vam tenir en compte per fer l'ajust lineal de la recta va ser [0.05 – 0.10] Hartree en tots els sistemes. Per tal de decidir el rang òptim de truncació en aquesta sèrie, primer vam observar el comportament de la corba en un model sense intrusos (el sistema amb un S en el pont enllaçat al Mn) el qual és diferent al del model 'oxm'<sub>1</sub> observat en l'apartat 3.3.1.3. En base al comportament de la corba sense intrusos representatiu

## Compostos binuclears MnCu

74

**Taula 3.10:** Distàncies d'enllaç (Å) més significatives obtingudes en les optimitzacions de geometria CASSCF i DFT/B3LYP aplicades sobre el model  $C_{2v}$  del sistema *oxamido*. En l'encapçalament de la taula es pot veure l'estat de spin i la simetria en què s'ha optimitzat l'estructura del model en cada nivell de càlcul.



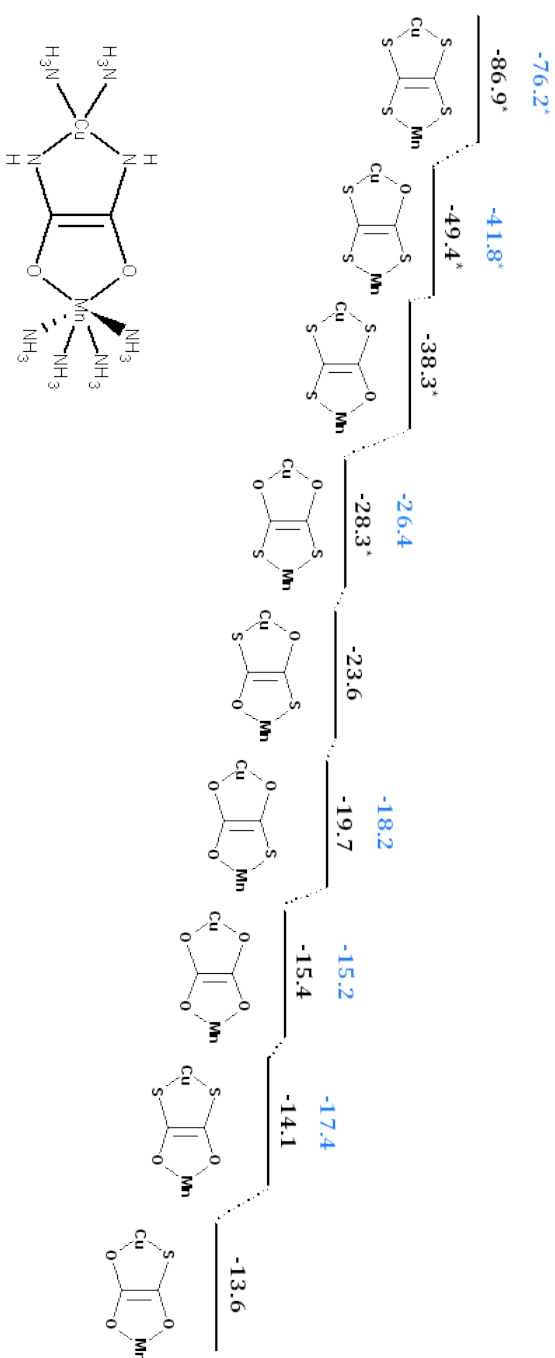
Distància	Exp.	Model $C_{2v}$	CASSCF  5> $C_{2v}$	DFT  7> $C_{2v}$	CASSCF  7> $C_s$	DFT  7> $C_s$
Cu-N <sub>1</sub>	1.941	1.947	2.146	1.974	2.013	1.974
Cu-N <sub>2</sub>	1.953	1.947	2.146	1.974	2.013	1.974
Cu-N <sub>3</sub>	2.016	2.016	2.085	2.063	2.115	2.063
Cu-N <sub>4</sub>	2.017	2.016	2.085	2.063	2.115	2.063
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.526	1.526	1.505	1.540	1.546	1.540
Mn-O <sub>1</sub>	2.167	2.173	2.419	2.236	2.246	2.238
Mn-O <sub>2</sub>	2.175	2.173	2.419	2.236	2.246	2.238
Mn-N <sub>5</sub>	2.250	2.259	2.243	2.266	2.335	2.264
Mn-N <sub>6</sub>	2.261	2.259	2.243	2.266	2.335	2.264
Mn-N <sub>7</sub>	2.271	2.242	2.177	2.297	2.366	2.297
Mn-N <sub>8</sub>	2.274	2.242	2.177	2.297	2.366	2.297
Cu-Mn	5.435	5.432	6.040	5.588	5.624	5.589

dels sistemes en aquesta sèrie, vam aplicar el criteri establert en l'anterior apartat.

Com es pot veure els nostres càlculs prediuen una interacció antiferromagnètica en tots els casos. Es nota l'efecte de la relaxació de l'estructura en els valors de l'acoblament, ja que el seu ordre de magnitud s'ha vist destacadament reduït vers valors més raonables tenint en compte l'ordre de magnitud de  $J$  experimental de què disposem ( $J_{dto} = -30.3 \text{ cm}^{-1}$ ). Com en la sèrie N–O, la tendència general és que en incrementar el nombre d'àtoms de S en el pont  $J$  esdevé més antiferromagnètica. Tanmateix, en aquest perfil no es distingeixen cinc grups segons el nombre d'àtoms de S en el pont, encara que es continua observant que el que fa augmentar l'antiferromagnetisme és que l'àtom menys electronegatiu, en aquest cas el sofre, es trobi coordinat al Mn. A nivell DFT, vam realitzar una optimització de geometria per nombre d'àtoms de sofre en el pont. Aquests resultats corroboren els obtinguts a nivell CASSCF.

Estructuralment, si comparem les geometries optimitzades en ambdós nivells de càlcul ens adonem que són similars, si bé a nivell CASSCF les distàncies d'enllaç es troben més sobreestimades tal i com era d'esperar (veure Figura 3.17). En comparar totes les estructures amb què hem calculat l'acoblament pel compost *ditiooxalato*, veiem que les constants d'acoblament obtingudes en les geometries optimitzades són menys aproximades que l'obtinguda amb el model on se li van allargar manualment les distàncies del pont al metall fins al valor experimental (veure Taula 3.11). Això està d'acord amb la sobreestimació general de les distàncies d'enllaç respecte a les experimentals obtingudes en les optimitzacions de geometria.

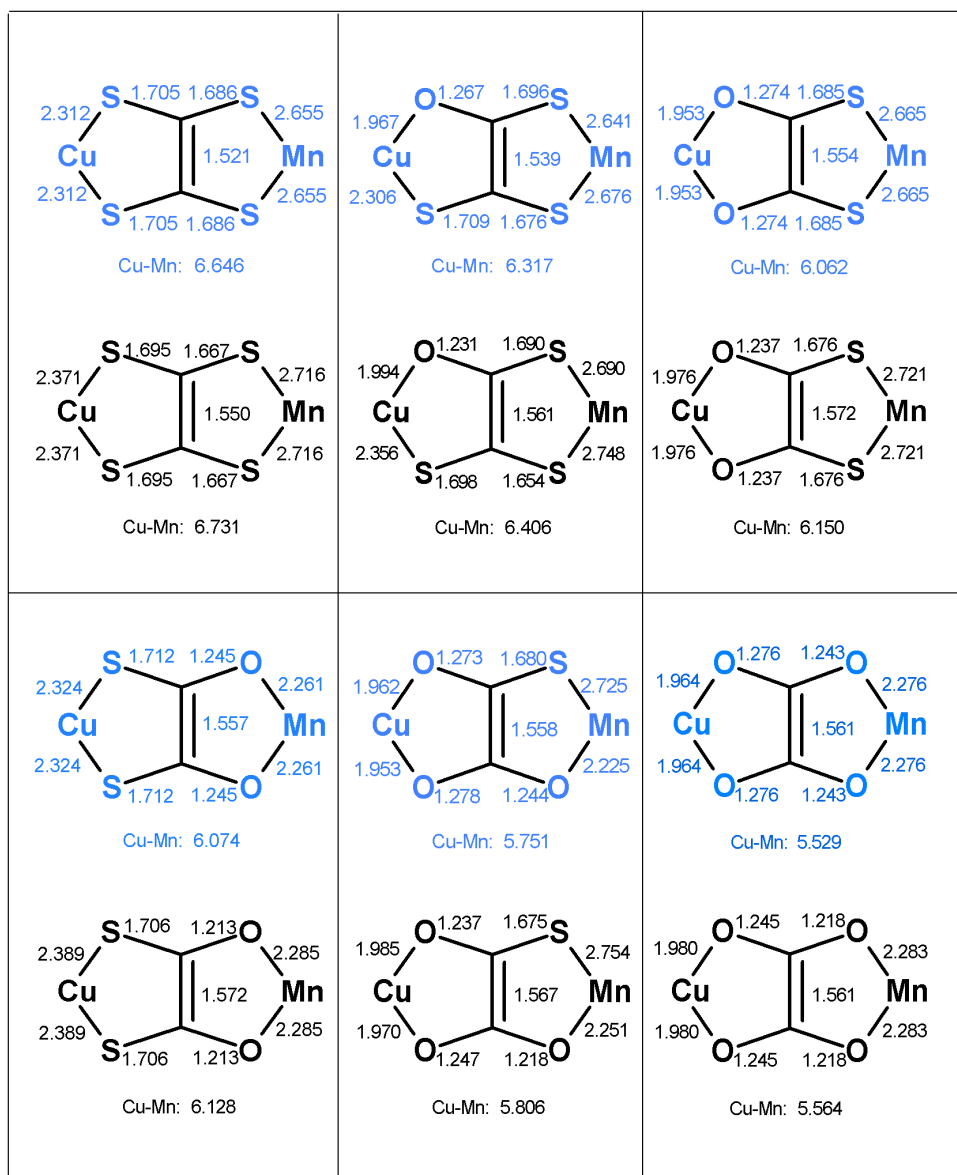
Podem dir doncs que aquests resultats estan en concordança amb la tendència qualitativa predita per Verdagner i col. [136] en compostos homobinuclears de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  mitjançant el model de Hay, Thibault i Hoffmann [13] i el model de Kahn i Briat [14, 15], on lligands menys electronegatiu condueixen a constants d'acoblament antiferromagnètiques més grans. Constatem que el pont oxalato ja no té l'acoblament antiferromagnètic més feble com en la sèrie N–O. Segons el model de Kahn i Briat la justificació es troba en què en disminuir la distància entre els metalls de transició, que en aquest sistema es troben molt més propers entre si ( $5.564 \text{ \AA}$ ) que en els sistemes on hi ha àtoms de sofre, s'afavoreix el solapament entre els orbitals



**Figura 3.16:** Perfil magnètic en funció de la substitució S—O en el pont havent optimitzat abans les geometries. Vam calcular  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) a nivell CASPT2 amb la funció de referència CAS(6/6). Els valors de  $J$  de color negre indiquen que l'optimització de les geometries es va fer a nivell CASSCF, mentre que les de color blau indica nivell DFT. L'asterisc indica que  $J$  s'ha estimat mitjançant la tècnica d'*imaginary level shift*.

### 3.3 Resultats i discussió

77



**Figura 3.17:** Comparació de les distàncies d'enllaç (Å) de les geometries optimitzades a nivell CASSCF (negre) i DFT (blau) dels models del perfil S–O.

**Taula 3.11:** Comparació estructural i magnètica entre el sistema experimental *ditiooxalato* i els models que se n'han elaborat. Distància dels enllaços en la unitat Mn-pont-Cu en Å i  $J$  en  $\text{cm}^{-1}$ .

Distància	Exp.	<i>oxd</i>	d(CuS) exp.	CASSCF	DFT
Cu–Sp	2.272 – 2.269	1.947	2.270	2.389	2.324
C–C	1.487	1.526	1.526	1.572	1.557
Mn–Op	2.319 – 2.273	2.173	2.173	2.285	2.261
Cu–Mn	6.074	5.432	6.037	6.128	6.082
$J$	–30.3	–157.1	–29.3	–14.1	–17.4

magnètics compensant en cert grau la més alta electronegativitat del pont. En comparar els valors de l'acoblament en el perfil magnètic S–O obtingut optimitzant les estructures vers el perfil en el que no s'ha fet aquesta observació es confirma, ja que els valors de  $J$  es veuen reduïts a l'allargar la distància M–M, tal i com també van observar Chen i col. [86]. Per tant, rebaixar l'electronegativitat en el pont suposa un augment del caràcter antiferromagnètic de l'acoblament però compte, que aquest pot ser compensat per canvis en la geometria.

Respecte a les densitats de spin CASSCF obtingudes en aquest últim perfil magnètic calculat, s'observa el mateix comportament que el que es va observar en la sèrie N–O. Com es pot veure a la Taula 3.12, com menys electronegatiu és el pont més grau de deslocalització de spin del metall cap al pont s'hi observa. Tanmateix, si comparem els valors absoluts de les poblacions de spin en el pont obtingudes en la sèrie N–O i S–O veiem com els últims són més petits tot i estar relacionats amb el sofre que és un àtom menys electronegatiu que el nitrogen. Això ho podem relacionar amb el fet que les distàncies d'enllaç M–Lp amb la introducció del sofre han augmentat, afeblint la interacció covalent i, per tant, l'eficàcia de la transferència de spin a través d'aquests enllaços.

Per últim, analitzarem com afecta la inclusió d'àtoms de sofre en el pont a la correlació dinàmica. En l'estudi de la sèrie N–O ja vàrem avaluar l'efecte que té l'electronegativitat en la correlació. En aquest cas, els resultats tenen un interès afegit i és que podem avaluar l'efecte que té la polarit-

### 3.3 Resultats i discussió

**Taula 3.12:** Poblacions de spin ( $\mu_B$ ) en l'estat quintet obtingudes a nivell CASSCF en la sèrie S–O amb les estructures optimitzades a nivell CASSCF.

Atom	Cu(OSC <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )Mn	Cu( <i>cis</i> -S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )Mn	Cu( <i>cis</i> -O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )Mn	Cu(S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )Mn
Cu	-0.6203	-0.6146	-0.6244	-0.6120
Mn	4.6114	4.6114	4.6050	4.6041
C	0.0011	0.0016	0.0004	0.0009
O <sub>Mn</sub>	0.0059	0.0049	-	-
O <sub>Cu</sub>	-	-	-0.0084	-
S <sub>Mn</sub>	-	-	0.0103	0.0103
S <sub>Cu</sub>	-0.0146	-0.0152	-	-0.0160

**Taula 3.13:** Contribucions més importants a  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) de les excitacions CASPT2 en quatre dels models usats en la sèrie S–O: tiooxalato, els dos isòmers de la configuració *cis* del pont ditiooxalato, el tetratiooxalato.

Classe excitació	$J$			
	Cu(OSC <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )Mn	Cu( <i>cis</i> -S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )Mn	Cu( <i>cis</i> -O <sub>2</sub> C <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )Mn	Cu(S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> S <sub>2</sub> )Mn
1p	-0.8	-0.8	-1.3	-2.1
1h – 1p	-6.0	-7.8	-10.3	-26.4
2h – 1p	-4.4	-3.6	-5.5	-10.5
2p	0.4	0.6	0.5	2.5
1h – 2p	0.1	0.0	-0.2	-1.3
$J_{PT^2}$	-10.8	-11.8	-16.9	-38.4



zabilitat sobre l'efecte energètic aportat per la correlació. A la Taula 3.13 es troben les excitacions CASPT2 amb els valors de les contribucions més importants a  $J$  obtinguts en els mateixos models que s'han utilitzat en la discussió de la densitat de spin. Com en la sèrie N–O, les excitacions més importants són les que corresponen a  $1h - 1p$  i  $2h - 1p$ , i la seva contribució augmenta a mesura que baixa l'electronegativitat en el pont. La diferència que observem està en els valors absoluts d'aquestes contribucions, molt més grans quan hi ha sofre en el pont que quan hi ha nitrogen. Aquesta diferència es deu a la més gran polaritzabilitat dels electrons del lligand pont quan hi ha sofre. És conegut que aquests electrons actuen com a electrons espectadors en el procés d'acoblament magnètic [40]. Aquests resultats suggereixen que aquests electrons en ser més polaritzables ajuden a transferir els electrons actius d'un centre magnètic a un altre d'una manera més eficient. D'aquesta manera ratifiquem l'observació feta per de Loth i col. que la polarització del lligand que acompanya les excitacions de TC  $M \rightarrow M$  depèn de la polaritzabilitat electrònica d'aquest lligand [58].

### 3.3.2 Compost molecular $Mn(\mu\text{-oxamido})Cu$ : un estudi DDCI

En aquesta secció final del capítol versarem la nostra atenció en el compost molecular *oxamido* el qual va ser estudiat per Baron i col. tan experimentalment com teòricament a nivell DFT, per obtenir els seus mapes de densitat de spin [99]. Havent usat el mateix modelatge que va ser usat en el treball de Baron i col. estudiarem tant la constant d'acoblament magnètic com les densitats de spin obtingudes utilitzant el mètode DDCI, i compararem els nostres resultats amb els experimentals.

#### 3.3.2.1 Càlcul de $J$ : comparació amb CASPT2

Com hem vist en la secció 3.3.1 el mètode CASPT2 ha permès descriure correctament l'acoblament d'intercanvi magnètic en els sistemes MnCu estudiats. En aquest apartat analitzarem l'aproximació a  $J$  obtinguda amb el mètode DDCI així com la seva aplicabilitat en el model  $C_{2v}$  del sistema *oxamido*. L'estudi el vam portar a terme usant la funció de referència

**Taula 3.14:** Valors de  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculada pel compost *oxamido* amb el mètode DDCI. Els percentatges en la capçalera de la taula indiquen la base de OMs mantinguts en el càlcul DDCI. CAS(6/6) com a espai de referència.

	DDCI2	DDCI-42%	DDCI-48%	DDCI-55%	Exp.
$J_{DDCI}$	-12.4	-27.3	-31.5	-33.0	-31.3
$J_{IDDCI}$	-14.2	-31.7	-36.6	-39.3	
%IC(DDCI)	1	8	17	27	

CAS(6/6). Val a dir que tot i treballar amb el CAS mínim l'expansió de la IC és tan gran que no va ser possible realitzar el càlcul DDCI complet. Per aquest motiu vam analitzar els resultats de  $J$  amb l'esquema de càlcul DDCI2 (subconjunt de l'expansió DDCI) i DDCI amb diferents truncacions de l'espai OMs sobre el que es construeix la seva expansió. També vam usar la tècnica IDDCI per veure el seu efecte en  $J$ . A la Taula 3.14 es dona les constants d'acoblament magnètic obtingudes.

Com era d'esperar, el valor DDCI2 és aproximadament la meitat del valor experimental. En canvi, els valors DDCI, els quals inclouen del 8 al 27% de l'expansió IC total amb truncacions de l'ordre del 50% de l'espai OMs dedicats, s'aproximen de manera precisa al valor experimental. De fet, ens trobem en el límit de confiança del mètode ja que es poden observar desviacions quan s'elimina més del 50% de l'espai de OMs dedicats [71]. Per aquest motiu, la coincidència dels valors DDCI obtinguts amb l'experiment poden ser fortuïts i cal considerar-los amb precaució. Els valors de  $J$  obtinguts amb el mètode IDDCI veiem que varien només  $\sim 20\%$  respecte el seu valor DDCI indicant que la forma dels orbitals magnètics no ha canviat significativament [165].

Comparant aquests valors amb els recollits a la Taula 3.4 podem dir que aconseguim reproduir amb tots els tipus de càlcul l'espectre de Heisenberg. Això no sempre ocorre quan es treballa amb sistemes amb elevats moments de spin i amb interaccions magnètiques febles, ja que sovint els càlculs CASPT2 presenten fortes desviacions respecte a aquest [51, 166]. En aquests casos podem recórrer a l'esquema variacional DDCI d'alt cost computacional però remarcable bona coincidència amb l'experiment o al

### 3.3 Resultats i discussió

83

pertorbatiu NEVPT2 [167, 168] el qual té un cost de càlcul reduït i no presenta estats intrusos però subestima el valor de  $J$  [169]. Quantitativa-ment, en el nostre sistema arribem a bones estimacions de  $J$  quan s'inclou la correlació dinàmica electrònica tant a nivell CASPT2 com DDCI. Obtenim millors resultats de  $J$  quan a nivell CASPT2 conferim més flexibilitat a l'espai actiu per descriure els estats de spin, és a dir, doblant el CAS. A nivell DDCI arribem a molt bones estimacions de  $J$  amb el CAS mínim malgrat que el gran nombre d'electrons desaparellats ens va obligar a fer ús de tècniques de truncació de la base dels OMs.

**Taula 3.15:** Valors de  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculada pel compost *oxamido* amb el mètode DDCI usant diferents orbitals CASSCF de partença. CAS(6/6) com a espai de referència.

Esquema	Orbitals	
	CASSCF(6/6)	CASSCF(8/14)
CASCI	-4.5	-4.6
DDCI1	-12.8	-12.9
DDCI2	-12.4	-12.5

En un estudi de l'acoblament magnètic entre dos ions Cu(II) mitjançant un pont oxalato, s'ha trobat un efecte important canviant els OMs obtinguts en un càlcul amb CAS mínim pels OMs d'un càlcul amb CAS doblat [41]. Vam realitzar els càlculs DDCI usant el mateix espai de referència que abans, CAS(6/6), amb diferents expansions de la IC i usant orbitals CASSCF(8/14). A la Taula 3.15 s'adjunta els resultats de  $J$  obtinguts comparant-los alhora usant orbitals de partença CASSCF(6/6). Com es veu l'ús d'orbitals més correlacionats obtinguts doblant el CAS no afecta als resultats ja que la diferència en  $J$  és de l'ordre de  $0.1 \text{ cm}^{-1}$  en els tres esquemes DDCI usats. Vam comprovar com la diferència en els valors de densitat de spin era encarar inferior ja que era de l'ordre de  $1 \times 10^{-3}$ .

### 3.3.2.2 Densitat de spin

La densitat de spin dóna informació valuosa sobre la distribució dels electrons desaparellats de la molècula. Així, el coneixement de la distribució de spin en l'estat fonamental d'un compost magnètic ajuda a comprendre la seva estructura electrònica. D'aquesta manera, la seva representació en mapes de densitat de spin és probablement el que dóna més informació sobre el fenomen d'interacció magnètica. Baron i col. van determinar les densitats de spin i els mapes que se'n deriven a partir d'experiments de difracció de neutrons polaritzats de l'estat fonamental quintet del compost *oxamido* [99]. La reconstrucció de la densitat de spin la van fer usant un model multipol basat en el conjunt experimental de factors d'estructura magnètics obtinguts la qual cosa també els hi va permetre l'extracció de les poblacions de spin atòmiques. A partir de càlculs IC de l'estructura electrònica de sistemes moleculars també es poden quantificar aquestes poblacions de spin atòmiques. El formalisme de l'anàlisi de poblacions de Mulliken permet estimar poblacions de spin atòmiques mitjançant les matrius densitat de spin  $\alpha$  i  $\beta$  obtingudes a partir de la funció d'ona N-electrònica. Per això, un cop comprovada l'eficàcia del mètode DDCI a l'hora de reproduir el signe i la magnitud de la constant d'acoblament magnètica extreta de la interacció dels electrons desaparellats en la molècula MnCu, es va analitzar la distribució de spin obtinguda mitjançant aquest tipus de funció d'ona altament correlacionada. En l'anterior estudi de l'efecte de l'electronegativitat del pont en  $J$  vam observar tendències de la densitat de spin obtinguda a partir de funcions CASSCF ja que a partir de les CASPT2 encara no es poden quantificar. En aquest apartat es presenta una anàlisi de la densitat de spin obtinguda en funció de la correlació introduïda en la funció d'ona i la comparació de les poblacions de spin calculades amb les experimentals publicades per Baron i col. ja que poden ser una excel·lent referència per als nostres càlculs teòrics.

A la Taula 3.16 es detalla les poblacions de spin de Mulliken obtingudes en l'estat fonamental. Les poblacions de spin atòmiques determinades a partir de la funció d'ona construïda amb orbitals localitzats i optimitzada a nivell ROHF per l'estat electrònic heptet són de  $5 \mu_B$  i  $1 \mu_B$  en l'àtom de Mn i Cu, respectivament. En l'estat acoblat quintet, les poblacions de spin estimades segons la descripció Heitler-London la qual arriba a la funció pròpia del spin total més simple per aquest estat, són de  $+4.67 \mu_B$

### 3.3 Resultats i discussió

85

i  $-0.67 \mu_B$  que corresponen exactament a la suma de les poblacions de spin positiva i negativa experimentals [99]. Els valors obtinguts a nivell CASSCF per ambdós estats de spin es desvien molt poc dels anteriors. En l'estat quintet observem com la densitat de spin està molt concentrada en els àtoms metàl·lics. Tal i com vam observar en l'apartat 3.3.1.4, veiem que els àtoms del lligand oxamido i dels lligands exteriors suporten petites quantitats de densitat de spin indicant una deslocalització de spin des dels orbitals metàl·lics semioocupats cap als lligands. No obstant això, ni els valors de població de spin ni el de  $J$  s'aproximen satisfactòriament al valor experimental ja que la funció d'ona no descriu suficientment la física del fenomen.

**Taula 3.16:** Poblacions de spin ( $\mu_B$ ) de Mulliken del compost *oxamido* calculades en l'estat electrònic quintet a nivell CASSCF, DDCI2 i DDCI-42%. La numeració dels àtoms correspon a la del model representat en la Taula 3.10.

Àtom	CASSCF	DDCI2	DDCI	IDDCI	Exp.
Cu	-0.606	-0.567	-0.480	-0.473	-0.47
Mn	4.597	4.590	4.582	4.580	4.32
C	0.002	0.003	0.002	0.002	-0.03
O	0.008	0.009	0.012	0.012	0.03
N <sub>1</sub>	-0.017	-0.027	-0.057	-0.059	-0.05
N <sub>3</sub>	-0.013	-0.022	-0.034	-0.034	-0.02
N <sub>7</sub>	0.012	0.012	0.013	0.013	0.09/5
N <sub>5</sub>	0.011	0.011	0.012	0.012	0.08/7

L'esquema DDCI2 inclou part de la correlació electrònica DDCI tenint en compte excitacions que participen en la relaxació dels determinants iònics, per això és d'esperar que la població de spin en els centres metàl·lics decreixi a aquest nivell de càlcul. Observant els valors obtinguts, es confirma aquesta tendència tot i que de manera més acusada en el Cu que en el Mn. Quan la relaxació dels determinants iònics suposa la creació d'un forat en un dels orbitals  $d$  dels metalls, el procés d'excitació tipus transferència de càrrega M–M combinat amb l'excitació estabilitzadora equival a una redistribució dels electrons o excitació  $d-d$  en un dels metalls de transició. Aquest procés

és més favorable en l'ió  $\text{Cu}^{\text{II}}$  que en el  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ja que les transicions  $d-d$  més petites són de  $\sim 1$  eV i  $> 2$  eV, respectivament. Assumint que la relaxació dels determinants iònics és un efecte principalment atòmic en el qual els orbitals metàl·lics  $3d$  són estabilitzats pel canvi en la seva ocupació, com hem demostrat en l'anàlisi de les diferents contribucions a nivell CASPT2 (Taula 3.5), podem esperar que les excitacions que més contribueixen en la relaxació d'aquests determinants iònics involucren la creació d'un forat en els orbitals  $3d$  explicant així que el canvi en la densitat de spin sigui més pronunciat en el Cu que en el Mn.

Per últim, veiem que l'addició de les excitacions  $2h-1p$  i  $1h-2p$  en els càlculs DDCI encara redueix més la població de spin en el Cu, la qual cosa ve també acompanyada per un increment de la densitat en els seus àtoms coordinatius. Aquesta deslocalització de spin  $\text{M}\rightarrow\text{L}$  es manifesta més pronunciada en passar de DDCI2 a DDCI que de CASSCF a DDCI2, tal i com també passa amb els canvis en els valors de  $J$  que es pot observar en l'apartat anterior. Això està en concordança amb les observacions fetes en l'apartat 3.3.1.2 i amb [40] en les que les excitacions  $2h-1p$  i  $1h-2p$  estan associades amb processos de transferència de càrrega  $\text{M}-\text{L}$  i que són especialment importants en la descripció d'acoblements antiferromagnètics. En canvi, en comparació amb el Cu veiem deslocalitzacions de spin molt més modestes entre l'àtom de Mn i els seus àtoms coordinatius, indicant que les excitacions de transferència de càrrega  $\text{M}-\text{L}$  contribueixen menys en aquest costat de la molècula. Aquest fet posa de manifest que les excitacions  $\text{Mn}-\text{O}$  són menys favorables que les  $\text{Cu}-\text{N}$  a causa d'una energia relativa més gran entre els seus orbitals. Això es pot relacionar amb el caràcter covalent dels enllaços menys acusat en el costat del Mn que en el de Cu [152], ja que una més alta diferència energètica entre els orbitals explica una interacció  $\text{M}-\text{L}$  menys eficient. Per altra banda, en comparar les columnes DDCI-IDDCI observem com les poblacions en el costat del Cu es deslocalitzen una mica més arribant al valor experimental en el metall quan s'inclou la correlació dinàmica en els orbitals actius mitjançant el procediment IDDCI. Per tant, corroborem que la correlació DDCI introduïda tant en la funció d'ona com en els orbitals actius deslocalitza la densitat de spin  $\text{M}\rightarrow\text{L}$  i, per tant, també els orbitals magnètics cap als lligands [38, 165]. Tot i això, no s'aprecia una diferència significativa entre les dues distribucions de spin calculades indicant una alta semblança en la forma dels orbitals magnètics CASSCF i els orbitals naturals iterats. La semblança entre els orbitals

### 3.3 Resultats i discussió

87

magnètics CASSCF i els orbitals naturals indica que els orbitals magnètics pels estats quintet i heptet són pràcticament idèntics a nivell CASSCF.

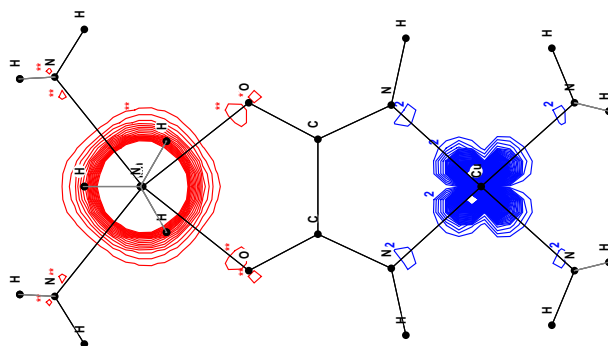
**Taula 3.17:** Diferències de població de spin de Mulliken ( $\mu_B$ ) en els orbitals magnètics entre CASSCF i DDCI pels estats amb  $S=2$  i  $S=3$  del compost *oxamido*.

Orbital	$^5B_2$		$^7B_2$	
	Cu	Mn	Cu	Mn
$d_{x^2}$		-0.014		-0.016
$d_{z^2-y^2}$		-0.022		-0.024
$d_{yz}$	-0.129	-0.036	-0.190	-0.035
$d_{xz}$		-0.008		-0.012
$d_{xy}$		-0.006		-0.007

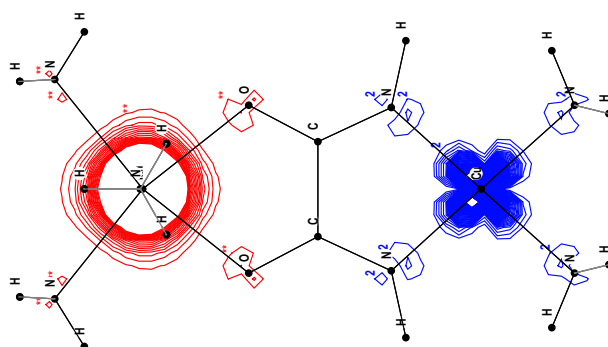
En restar les poblacions de Mulliken dels orbitals  $d$  dels MT(II) a nivell DDCI i CASSCF observem com la correlació dinàmica no afecta només a un orbital del Mn sinó a tots, tot i que distintament en funció de la simetria de l'orbital (veure Taula 3.17). Els orbitals  $3d$  del Mn perpendiculars al pla del lligand oxamido mostren petits canvis en la densitat de spin en introduir la correlació electrònica, mentre que el canvi en els orbitals magnètics en el pla és significativament més gran.

La comparació de les poblacions de spin DDCI amb els valors experimentals revela que en general DDCI reproduceix bastant bé els resultats experimentals. Cal tenir present que els valors de població de spin teòric i experimental estan calculades mitjançant mètodes de reconstrucció de la densitat de spin diferents i amb tipus de funcions de base diferents, per aquest motiu no esperem una perfecta concordança entre ells. En els nostres resultats, les magnituds relatives i el signe de les poblacions de spin és correcte en tots els àtoms excepte pel C, encara que el seu valor és molt petit. La diferència més gran s'observa en el Mn i els àtoms coordinatius dels seus lligands, ja que la densitat de spin calculada es troba massa localitzada al metall. Una possible explicació a aquesta discrepància pot ser la gran reducció de l'espai OM en el càlcul DDCI.

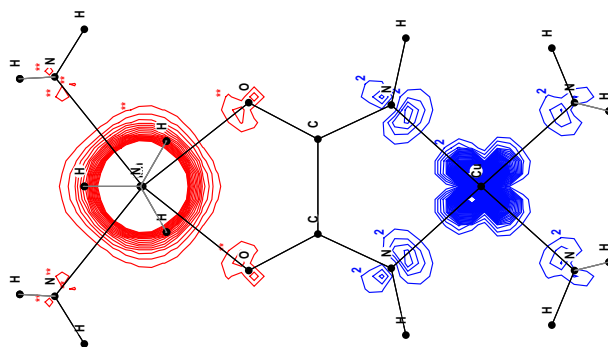
Finalment, vam representar les poblacions de spin calculades en mapes



(a) CASSCF



(b) DDCI2



(c) DDCI

**Figura 3.18:** Mapes de densitat de spin per l'estat  $^5B_2$  del compost *oxamido* calculats a nivell CASSCF, DDCI2 i DDCI.



bidimensionals per tal de comparar-los amb els obtinguts experimentalment per Baron i col. A la Figura 3.18 es presenta els mapes obtinguts en els tres nivells de càlcul per a l'estat quintet, projectats perpendicularment sobre el pla del lligand pont. El color blau significa densitats de spin negatives i el vermell positives. S'han representat usant contorns de  $\pm 0.005 \mu_B$  tal i com van fer en el seu estudi Baron i col. Com es pot observar, en els tres mapes apareixen poblacions de spin negatives en el Cu i els àtoms que s'hi troben coordinats mentre que veiem poblacions de spin positives en el Mn i la seva esfera de coordinació, propietat característica d'interaccions anti-ferromagnètiques. A més a més, es pot veure clarament la deslocalització gradual  $M \rightarrow L$  de la densitat de spin a mesura que augmenta la correlació dinàmica introduïda en la funció d'ona, i que aquesta es dona en major grau en el Cu que en el Mn. Per altra banda, destaquem el bon resultat obtingut a nivell DDCI de la població de spin experimental en el Cu(II), que és de  $-0.47 \mu_B$ , en contrast amb la deficient aproximació obtinguda a nivell DFT en el treball de Baron i col ( $-0.48$  i  $-0.27 \mu_B$  calculades a nivell DDCI i DFT, respectivament). Per tant, a partir de funcions d'ona *ab initio* altament correlacionades es poden obtenir poblacions de spin ajustades a les de l'experiment.

### 3.3.2.3 Aplicació del procediment $CAS_{ext}$

Arribats en aquest punt, podem dir que el mètode DDCI aplicat al sistema molecular *oxamido* ens permet obtenir bones aproximacions tant de  $J$  com de la densitat de spin experimental. Tot i això, a causa de la impossibilitat de realitzar un càlcul DDCI complet i de la discutida fiabilitat dels resultats amb alts índex de truncació en la base OM, vam utilitzar la metodologia alternativa  $CAS_{ext}/DDCI1$  [43, 64–66] per estimar la constant d'acoblament magnètic. Aquesta metodologia aplicada amb èxit a diferents tipus de sistemes, representa una alternativa variacional al càlcul IDDCI complet amb un cost de càlcul molt més reduït. Breument, recordem que aquesta metodologia dona la flexibilitat necessària a la funció d'ona N-electrònica per a una acurada descripció de l'acoblament magnètic a un nivell de càlcul DDCI1 gràcies a l'extensió de la funció d'ona de referència amb les configuracions de transferència de càrrega  $L-M$ . Per aconseguir-ho, normalment s'estén l'espai actiu amb tants orbitals projectats amb caràcter de  $L_p$  pur o  $|l\rangle$  com orbitals magnètics té la molècula. Primer, vam estendre

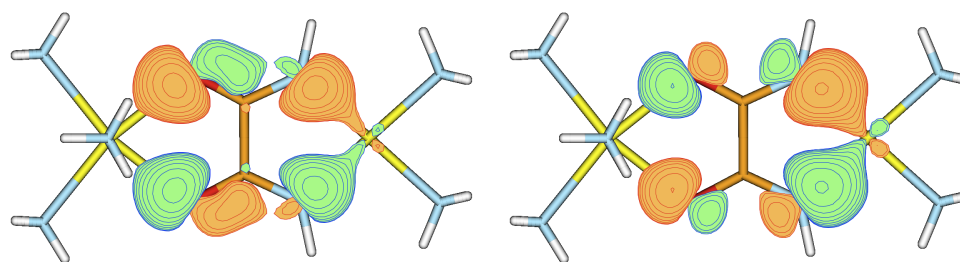
l'espai actiu mínim amb dos orbitals lligand de simetria  $b_2$  (Figura 3.19(a)) obtenint un  $CAS_{ext}(10/8)$ . En base als grans canvis en les poblacions de spin de les funcions de base Cu- $3d_{yz}$  i Mn- $3d_{yz}$  que hem vist en la Taula 3.17, s'espera que aquesta inclusió doni l'efecte més gran. L'espai actiu  $CAS_{ext}(14/10)$  es va construir amb l'addició de dos orbitals lligand de simetria  $a_1$  (Figura 3.19(b)), on hem observat el següent canvi més gran en les poblacions de spin. Per últim, vam considerar un espai actiu  $CAS_{ext}(18/12)$  el qual conté dos orbitals lligand  $\pi$  addicionals de simetria  $a_2$  i  $b_1$  (Figura 3.19(c)) que pot interaccionar amb els orbitals Mn- $3d_{xy}$ ,  $3d_{xz}$ . Aquesta última estensió s'espera que tingui un efecte negligible. Per tal de comparar la descripció de  $J$  obtinguda vam realitzar els càlculs amb el  $CAS_{ext}$  a nivell DDCI1 i DDCI2. A més a més, vam realitzar un altre càlcul DDCI usant el CAS mínim però aquest cop partint dels orbitals moleculars promig dels dos estats electrònics. Per últim, indiquem que vam usar la tècnica dels orbitals dedicats virtuals sempre que va ser necessari per poder córrer els tipus de càlcul descrits en aquest apartat.

A la Figura 3.19 es mostra els orbitals del lligand projectats,  $|l\rangle$ , afegits al CAS. Els orbitals del lligand projectats de simetria  $b_2$  poden ser descrits com a combinacions lineals enllaçants i antienllaçants dels orbitals  $2p$  dels àtoms del pont oxamido en fase amb petites contribucions de l'orbital  $3d_{yz}$  del Cu. Respecte als orbitals de simetria  $a_1$  inclosos veiem que tenen contribució bàsicament els orbitals  $2p$  dels àtoms del pont situats en el costat del Mn.

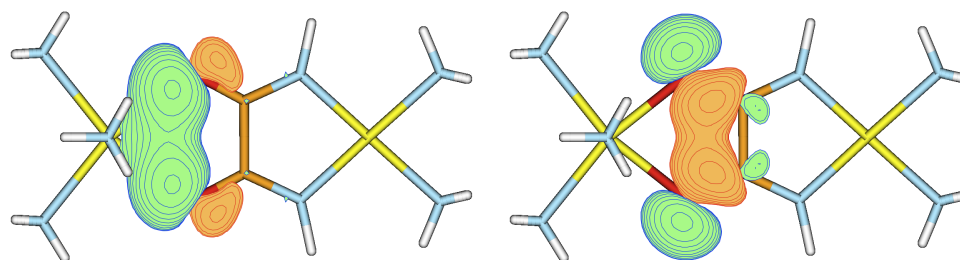
A la Taula 3.18 es resumeix els resultats obtinguts amb l'expansió IC completa corresponent segons el nivell de càlcul, usant les diferents tècniques. Com es pot veure, l'única estratègia que permet l'aproximació al valor DDCI de  $J$  usant un màxim de  $50 \times 10^6$  de determinants és fent ús del  $CAS_{ext}$  mínim tant a nivell DDCI1 com DDCI2. Prenent com a referència el valor de  $J$  experimental ( $-31.3 \text{ cm}^{-1}$ ) veiem com  $CAS_{ext}/DDCI1$  sobreestima lleugerament l'antiferromagnetisme de l'acoblament mentre que  $CAS_{ext}/DDCI2$  cancel·la aquesta sobreestimació fins arribar a una bona aproximació del seu valor experimental. Aquest  $CAS_{ext}$  mínim ha estat creat amb els orbitals del Lp que segons el model d'Anderson [9] són necessaris per aconseguir un superintercanvi òptim. Per aquest motiu, les excitacions  $2h - 1p$  incloses a nivell  $CAS_{ext}/DDCI1$  i descrites segons Calzado [40] com antiferromagnètiques sobreestimen el valor de  $J$ , mentre que les excitacions  $1h - 2p$  de caràcter sovint ferromagnètic incloses a nivell

### 3.3 Resultats i discussió

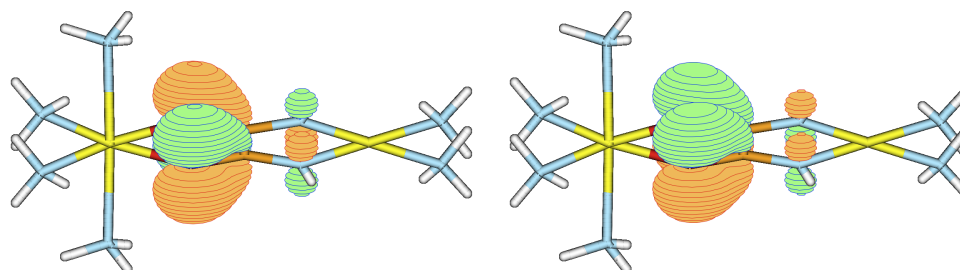
91



(a) Orbitals  $|l\rangle$   $b_2$  inclosos en el  $CAS_{ext}(10/8)$



(b) Orbitals  $|l\rangle$   $a_1$  inclosos en el  $CAS_{ext}(14/10)$



(c) Orbitals  $|l\rangle$   $a_2/b_1$  inclosos en el  $CAS_{ext}(18/12)$

**Figura 3.19:** Orbitals del lligand projectats de diferent simetria usats per estendre el CAS en el compost *oxamido*.

CAS<sub>ext</sub>/DDCI2 expliquen la compensació d'aquest. Per altra banda, veiem que el càlcul CAS<sub>ext</sub>(14/10)/DDCI1 complet és també viable i que l'addició de dos orbitals més del Lp afecta augmentant la sobreestimació de  $J$ . Malauradament, el càlcul DDCI2 és massa costós per comprovar quin seria el seu efecte sobre  $J$ . Per últim, remarcar l'alt cost computacional dels càlculs DDCI2 amb els CAS<sub>ext</sub> més grans ( $192 \times 10^6$  i  $10^9$  determinants per CAS<sub>ext</sub>(14/10) i CAS<sub>ext</sub>(18/12), respectivament) molt superior als càlculs DDCI amb CAS(6/6) ( $134 \times 10^6$  determinants).

**Taula 3.18:** Valors de  $J$  (cm<sup>-1</sup>) pel compost *oxamido* calculada amb el mètode DDCI amb l'espai IC complet i usant diferents orbitals CASSCF de partença i diferents CAS<sub>ext</sub>.

Mètode	$J$					
	CAS OMs partença	CAS(6/6) CASSCF <sup>7</sup> B <sub>2</sub>	Promig	CAS(10/8)	CAS(14/10) Projectats	CAS(18/12)
CASCI		-4.5	-5.0	-5.0	-5.1	-5.1
DDCI1		-12.8	-15.0	-39.9	-48.8	-
DDCI2		-12.4	-14.2	-32.7	-	-

Per tal d'estimar  $J$  a nivell DDCI (o equivalent) vam haver de fer ús de tècniques de truncació per a totes les estratègies. En l'apartat 3.3.2.1 vam usar orbitals dedicats per truncar càlculs DDCI amb CAS(6/6) format únicament pels orbitals actius. Dedicar orbitals és una transformació unitària però aquesta deixa de ser-ho a l'incloure orbitals inactius al CAS. Per això, en el cas de la metodologia CAS<sub>ext</sub>/DDCI1 i CAS<sub>ext</sub>/DDCI2 vam recórrer a la tècnica dels orbitals dedicats virtuals, la qual només trunca en l'espai OM virtual i és per tant adequada pel procediment CAS<sub>ext</sub>. Per comprovar com de diferent es comporten les dues tècniques de truncació, les vam aplicar al càlcul DDCI amb CAS(6/6) usant orbitals promig. Segons els resultats obtinguts i representats a la Figura 3.20(a) es pot veure com el comportament del valor de  $J$  vs %IC és força similar, i amb un %IC al voltant del 20 – 30% el seu valor s'estabilitza sent pràcticament coincidents (comparar tendències rosa i blava). Un cop comprovat que els resultats de  $J$  no són significativament sensibles a la tècnica de truncació utilitzada, anem a observar també a nivell DDCI si ho són a l'ús d'orbitals de partença

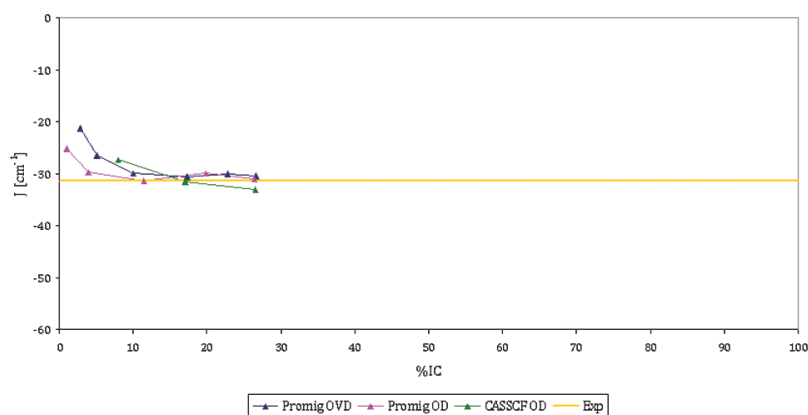
### 3.3 Resultats i discussió

93

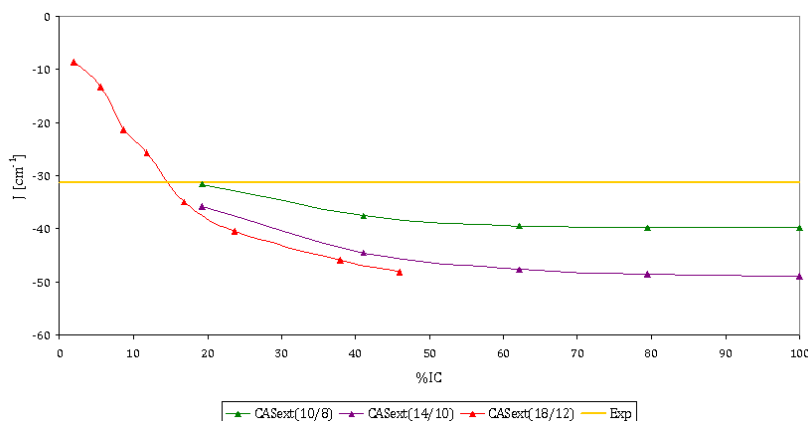
diferents. Comparant les tendències de les corbes colorejades en verd i rosa, veiem com l'ús d'orbitals CASSCF optimitzats en l'estat de més alta multiplicitat sobreestima el valor de  $J$  mentre que el d'orbitals CASSCF promig dels dos estats involucrats en l'acoblament s'hi aproxima més ràpidament fins a estabilitzar-se en el seu valor experimental.

Per últim, anem a avaluar els valors obtinguts de la constant d'acoblament mitjançant el procediment  $CAS_{ext}$  fent ús d'orbitals dedicats virtuals per reduir l'expansió IC i obtenir resultats en aquells nivells de càlcul inabordable computacionalment sense aquesta reducció. A la Figura 3.20(b) observem com l'execució de  $CAS_{ext}/DDCI1$  condueix a una significativa sobreestimació del valor de  $J$  de l'ordre de 30 – 50% respecte a  $J_{DDCI}$  i experimental. A més a més, aquesta desviació és més gran com més nombre d'orbitals s'han inclòs al CAS. La sobreestimació de l'acoblament antiferromagnètic pot ser atribuïda al fet que  $CAS_{ext}/DDCI1$  inclou les excitacions tipus  $2h - 1p$  però no les excitacions  $1h - 2p$ . Aquestes últimes afavoreixen, en general, els estats amb spin més alt i compensen parcialment l'efecte de les excitacions  $2h - 1p$ . Notem, com l'addició d'orbitals  $a_1$  ( $CAS_{ext}(14/10)$ ) incrementa la sobreestimació de  $J$  en major grau que la d'orbitals  $a_2/b_1$  ( $CAS_{ext}(18/12)$ ). Aquest fet es pot explicar perquè la interacció  $\sigma$  M–Lp que ocorre en les simetries  $a_1/b_2$  té un paper més important en l'intercanvi magnètic que la interacció  $\pi$  que ocorre en les simetries  $a_2/b_1$  i, en conseqüència, aquesta última no és tan important incloure-la en la descripció de  $J$ .

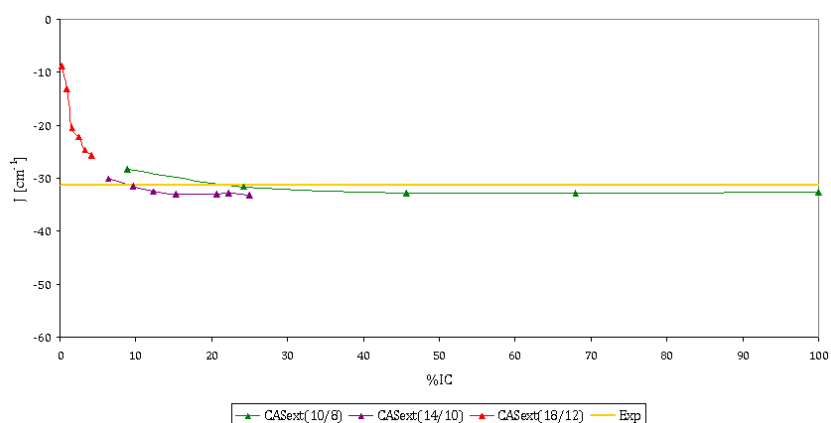
De fet, veiem com la realització de  $CAS_{ext}/DDCI2$  compensa aquesta sobreestimació observada amb les monoexcitacions tal i com ja es va observar anteriorment en cuprats *spin ladder* de baixa simetria [43]. A la Figura 3.20(c) es pot veure com a aquest nivell de càlcul s'obté una aproximació numèrica a  $J$  experimental més precisa i més estable ja que no depèn del nombre d'orbitals  $|l\rangle$  inclosos en el CAS. Per tant, en el sistema antiferromagnètic de MnCu es revela com a millor el rendiment de l'esquema  $CAS_{ext}/DDCI2$  front a  $CAS_{ext}/DDCI1$ , per obtenir una estimació variacional correcta de  $J$ . Amb el  $CAS_{ext}$  mínim ja obtenim molt bona concordança amb la constant d'acoblament experimental i, a més, fent ús d'uns “només”  $20 \times 10^6$  determinants sota l'esquema DDCI2 complet mentre que el càlcul DDCI complet en requereix  $130 \times 10^6$ . L'estabilitat del valor de les tres  $J_{DDCI}$  calculades en l'apartat 3.3.2.1 (Taula 3.14) sumat



(a)  $J$  calculada a nivell DDCI i CAS(6/6)



(b)  $J$  calculada a nivell CAS<sub>ext</sub>/DDCI1



(c)  $J$  calculada a nivell CAS<sub>ext</sub>/DDCI2

**Figura 3.20:** Valors de  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtinguts amb diferents estratègies DDCI usant tècniques de truncació de l'expansió IC. En (a) es compara els resultats obtinguts usant per truncar orbitals dedicats o OD amb orbitals dedicats virtuals o OVD; en (b) i (c) es compara els resultats obtinguts amb diferents CAS<sub>ext</sub>.

a la coincidència numèrica entre la calculada amb  $CAS_{ext}(10/8)/DDCI2$  i amb  $CAS(6/6)/DDCI$  mantenint el 17% de l'espai DDCI complet, la qual necessita també d'uns  $20 \times 10^6$  de determinants, ( $-32.7$  i  $-31.5 \text{ cm}^{-1}$ , respectivament) confirma que la truncació ha permès obtenir un valor de  $J$  pròxim a la convergència, i que l'alternativa  $CAS_{ext}/DDCI2$  és adequada.

## 3.4 Conclusions

En aquest capítol s'ha estudiat la interacció magnètica en compostos ferrimagnètics heterobinuclears de MnCu units per Lp amb mètodes basats en la funció d'ona. Els resultats obtinguts demostren que els mètodes *ab initio* basats en la funció d'ona són capaços de donar informació valuosa sobre l'acoblament magnètic en compostos ferrimagnètics. Tant CASPT2 com DDCI reproduïen la magnitud de les constants d'acoblament de tots els compostos MnCu aquí estudiats validant així l'ús d'aquests mètodes en aquest tipus de sistemes. De l'anàlisi CASPT2 dels mecanismes que contribueixen a la interacció magnètica entre l'ió  $Mn^{II}$  i l'ió  $Cu^{II}$  a través d'aquests ponts diamagnètics, s'observa que té dos contribucions principals que són els efectes associats a les excitacions  $1h - 1p$  i  $2h - 1p$ . Les primeres estan relacionades a la suma de la polarització de spin i la relaxació dels determinants iònics, mentre que les segones s'atribueixen a la relaxació de les excitacions de TC del lligand al metall. D'aquesta manera es corroboren una vegada més com a principals contribucions a l'acoblament antiferromagnètic.

En els càlculs pertorbatius descrits al llarg d'aquest capítol freqüentment ens va aparèixer el problema dels estats intrusos. Un cop testades diverses estratègies veiem que la tècnica més eficaç per eliminar els estats intrusos en càlculs CASPT2 és la tècnica *imaginary level shift*.

Els resultats obtinguts mostren que el mètode CASPT2 és una aproximació útil i practicable de cara a l'estudi de la dependència de la interacció d'intercanvi magnètic entre dos centres metàl·lics diferents units per un lligand pont amb la variació de l'electronegativitat del pont. Tal i com es va observar en compostos  $Cu(II)Cu(II)$  [77, 135, 139, 140], en compostos  $Mn(II)Cu(II)$  units per un pont oxalato la substitució progressiva en el Lp

dels àtoms de O per àtoms menys electronegatiu, com són el N i el S, condueix a un increment progressiu del valor de l'acoblament antiferromagnètic. Trobem una relació directa d'això amb el fet que l'electronegativitat del pont influeix tant en el grau de deslocalització de la densitat de spin sobre aquest com en l'energia de correlació, de manera especialment marcada en les excitacions  $1h - 1p$  i  $2h - 1p$ . Per tant, es conclou que l'electronegativitat del pont és igualment influent en compostos heterobinuclears perquè és un factor important per definir la magnitud del valor de l'acoblament, però cal tenir-lo en compte i de manera inseparable amb l'efecte de la distància M-Lp. Creiem que aquestes conclusions poden ser d'ajuda per entendre el mecanisme de l'acoblament magnètic en compostos binuclears formats per metalls de naturalesa diferent i per al disseny de materials moleculars ferrimagnètics nous.

El mètode DDCI reproduïx satisfactòriament el mapa de densitat de spin experimental del sistema *oxamido*. En comparar entre les poblacions de spin calculades a nivell CASSCF, DDCI2 i DDCI s'observa una deslocalització gradual de la densitat de spin des dels MT vers als lligands coordinats a aquests. Aquesta deslocalització s'atribueix al creixent pes dels determinants iònics quan les excitacions  $1h - 1p$  s'inclouen a l'aproximació DDCI2 i a l'activació de les excitacions de TC del lligand al metall en la funció d'ona DDCI. Aquesta deslocalització de la densitat de spin és més gran pel Cu que pel Mn. Aquest fet es pot explicar per l'energia dels determinants iònics, més gran pel Mn així com la seva afinitat electrònica és més baixa.

Finalment, remarcar que el procediment  $CAS_{ext}$ , alternativa al càlcul DDCI complet per estimar la constant d'acoblament magnètic, també és eficient en compostos binuclears MnCu ferrimagnètics tal i com ja passava en compostos ferromagnètics NiCr [43]. El seu rendiment és millor sota l'esquema DDCI2 que DDCI1 per obtenir una estimació variacional de  $J$ , amb molt bona aproximació a l'experimental (varien  $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ ). El  $CAS_{ext}$  mínim, és a dir, amb la inclusió dels orbitals de la simetria on es dona el superintercanvi, és suficient per obtenir molt bona concordança amb la constant d'acoblament experimental ja que la inclusió dels altres té poc efecte. La tècnica de truncació dels orbitals dedicats virtuals és útil per reduir el cost computacional en sistemes amb CAS molt elevats i adequada per aquest procediment alternatiu.



### 3.4 Conclusions

97

En suma, de la comparació de les aproximacions DDCI i CASPT2 usades en aquest capítol destaquem CASPT2 per ser molt ràpid a nivell de càlcul però té el problema dels estats intrusos. DDCI és molt exacte quantitativament però molt costós computacionalment per això es pot usar com a referència quan no hi ha dades experimentals. Malgrat això, té diverses variants que compensen el cost de càlcul remarcant el procediment  $CAS_{ext}$  com útil en aquells sistemes amb CAS molt elevats. A més a més, la funció d'ona DDCI permet el càlcul de poblacions de spin atòmiques. Aquest treball evidencia l'eficàcia d'aquestes dues aproximacions *ab initio* basades en la funció d'ona per investigar detalladament el mecanisme d'acoblament magnètic en sistemes MnCu ferrimagnètics.



# Capítol 4

## Compostos trinuclears lineals Cu(II)–M(II)–Cu(II)

### 4.1 Introducció

En el camp del magnetisme molecular, una de les estratègies més prolífiques per a la síntesi de materials amb propietats magnètiques preestablertes és la que consisteix en usar complexos polinuclears amb més de dos centres paramagnètics interactuants. Per això, el disseny de blocs que contenen complexos heteropolimetàl·lics units per lligands pont multiatòmics per a la posterior construcció d'arquitectures moleculars amb propietats magnètiques interessants ha rebut una atenció considerable [3]. A nivell teòric, la utilitat dels models de baixa nuclearietat és que ens permeten una anàlisi de les seves interaccions magnètiques de manera senzilla. Fins ara, l'estudi dels factors electrònics i estructurals que governen l'acoblament d'intercanvi magnètic en complexos polinuclears s'ha limitat a complexos binuclears. Això és degut a la necessitat d'incloure els efectes de la correlació electrònica dinàmica en el càlcul per aconseguir una descripció correcta dels estats de spin dels complexos acoblats magnèticament. Existeix un gran nombre d'estudis tan experimentals com teòrics sobre les propietats magnètiques de sistemes binuclears enllaçats per lligands pont  $C_2X_2Y_2^{2-}$

(X, Y=O, N, S) molt eficients en la transmissió electrònica de la interacció d'intercanvi magnètic. En canvi, existeixen menys treballs dedicats a espècies trinuclears amb el mateix tipus de pont [170–177], sobretot pel que fa a estudis teòrics de l'acoblament magnètic a causa de què el desdoblament provocat per les interaccions d'intercanvi en el complex condueix a múltiples estats de spin en la part baixa de l'espectre que es troben separats per diferències d'energia petites.

Seguint l'estudi de l'acoblament magnètic en espècies moleculars discretes, en aquest capítol ens concentrarem en aquelles espècies amb més de dos centres magnètics. En aquest tipus de sistemes la naturalesa microscòpica de la interacció entre dos centres adjacents és rigorosament la mateixa que en compostos binuclears però la presència de més de dos portadors de spin pot conduir a comportaments magnètics nous. L'objectiu que ens hem plantejat en aquesta part del treball és l'estudi de l'espectre magnètic en complexos heterotrinuclears A–B–A ja que existeix ja un nombre relativament considerable d'aquest tipus de compostos descrits, on el metall central, B, difereix del terminal, A. L'aplicació de les aproximacions teòriques estàndard a sistemes grans no és directa ja que aquests càlculs es troben molt limitats pel nombre d'àtoms del sistema a causa del cost computacional. Per simplicitat, hem escollit basar la nostra anàlisi en una molècula amb estructura lineal i simètrica, on els tres ions metàl·lics es troben units per lligands pont *oxamato*. Com que les combinacions entre ions heterometàl·lics sintetitzades fins ara estan lluny de totes les possibles combinacions, hem cregut interessant simular a nivell teòric com varia l'espectre magnètic en aquest tipus de sistema quan en mantenir A com Cu<sup>II</sup> substituïm B per ions metàl·lics bivalents de la primera sèrie de transició.

En complexos polinuclears amb un nombre petit de centres paramagnètics és fàcil determinar a partir de l'Equació 1.0.1 (el Hamiltonià fenomenològic de Heisenberg) els nivells d'energia en funció de la constant d'intercanvi magnètic. En la primera part del capítol detallarem el desenvolupament analític que vam portar a terme per trobar l'espectre magnètic d'aquests sistemes segons el Hamiltonià de Heisenberg. Les interaccions d'intercanvi entre moments de spin locals provoquen separacions energètiques de l'ordre dels  $\text{cm}^{-1}$  en la part més baixa de l'espectre, és a dir, inferior en molts ordres de magnitud a l'energia electrònica total dels estats magnètics. Tot i la dificultat que presenta el càlcul d'aquestes diferències d'energia tan

petites, existeixen diversos mètodes per calcular-les com CASPT2 i DDCI. A més, en sistemes polinuclears presenta la dificultat afegida del cost computacional especialment quan els centres magnètics tenen spin  $S > \frac{1}{2}$ . Per aquest motiu, l'ús del procediment  $CAS_{ext}$  en sistemes trinuclears és adequada per reduir el cost computacional respecte DDCI sense perdre precisió en els resultats de l'acoblament.

En aquest capítol es presenten els resultats obtinguts de l'estudi de les interaccions magnètiques en clústers moleculars de tres centres amb un o més d'un electró desaparellat per centre, respectivament. Aquest estudi s'ha fet mitjançant l'aplicació d'esquemes computacionals tals com CASPT2 i DDCI amb l'objectiu de comparar l'espectre obtingut entre si i amb l'esperat segons el Hamiltonià de Heisenberg. Amb el propòsit de comparar la seva aplicabilitat i el seu rendiment computacional en complexos trinuclears, també hem aplicat el procediment  $CAS_{ext}$ . El punt de vista local que confereix la teoria Valence-Bond [178], permet interpretar el caràcter dels estats de spin mitjançant la funció d'ona. A partir d'un anàlisi VB ortogonal de les funcions d'ona dels estats magnètics observarem com varia la seva descomposició configuracional en els sistemes estudiats, permetent entendre el contingut físic de la funció d'ona correlacionada en termes de les possibles distribucions dels electrons de valència i relacionar-la amb les constants magnètiques calculades. Finalment, s'ha aplicat el model qualitatiu de Kahn [3] en el que  $J$  pot ser descrit per la suma de diferents 'camins orbital', per comparar la seva predicció amb els resultats quantitius obtinguts amb els mètodes quàntics. Amb tot, el guany de coneixement que es pugui extreure d'aquest model trinuclear senzill hauria de servir per comprendre millor la física del fenomen d'interacció magnètica en compostos polimetàl·lics, i usar-ho per al disseny racional de materials funcionals així com en el desenvolupament de metodologies teòriques per al seu estudi.

## 4.2 Detalls computacionals

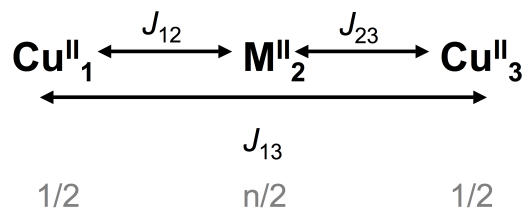
En el present capítol es detalla l'anàlisi sistemàtica de l'acoblament magnètic que es va dur a terme sobre un sistema trinuclear lineal de Cu(II)-M(II)-Cu(II), on M=Sc(II), Ti(II), V(II), Cr(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), per estudiar el seu comportament magnètic en variar

M. Per tal de quantificar les propietats magnètiques en aquests complexos polinuclears és necessari calcular les constants d'acoblament magnètic  $J$  entre els seus centres paramagnètics definides per el Hamiltonià fenomenològic de Heisenberg. Per a un sistema lineal  $\text{Cu}_1\text{-M}_2\text{-Cu}_3$  amb tres centres magnètics interactuants i simetria  $C_{2v}$  el Hamiltonià de Heisenberg pren la forma:

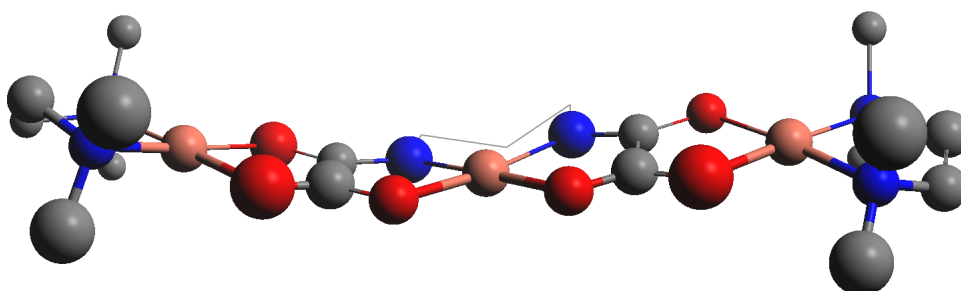
$$\hat{H} = -J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_3) - J_{\text{CuCu}}\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_3 \quad (4.2.1)$$

on  $J = J_{12} = J_{23}$  i  $J_{\text{CuCu}} = J_{13}$  fan referència a les constants d'acoblament entre centres paramagnètics veïns més propers i ions de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  terminal, respectivament. A la Figura 4.1 representem aquestes constants mitjançant els camins d'interacció en el complex trinuclear lineal conjuntament amb el spin local total de cada ió. Amb el propòsit de calcular aquestes constants d'acoblament en aquest tipus de sistemes, es va escollir un complex trinuclear de  $\text{Cu}(\text{II})$  de fórmula  $\{[(\text{tmen})\text{Cu}]_2[\mu\text{-Cu}(\text{pba})]\}(\text{ClO}_4)_2$  com a estructura bàsica, representatiu de l'estructura de moltes molècules que es poden trobar a la bibliografia per al disseny d'estructures supramoleculares magnètiques. Es tracta d'un sòlid molecular on la unitat de repetició és un complex de coordinació trinuclear d'ions  $\text{Cu}^{\text{II}}$  lineal on els centres paramagnètics es troben units via lligands pont oxamato (veure Figura 4.2), amb constant d'acoblament  $J = -379 \text{ cm}^{-1}$  [179]. Els tres ions metàl·lics es troben coordinats amb una geometria aproximadament planoquadrada amb plans basals quasi bé coplanars. El seu interès rau en l'elevada magnitud de l'acoblament antiferromagnètic i la simplicitat de la seva estructura magnètica.

Tot i això, vam haver de simplificar al màxim la seva geometria experimental per tal de dur a terme els càlculs *ab initio*. A la Figura 4.3 s'il·lustra l'esquema del model que s'ha utilitzat en tot l'estudi. El fet que la geometria experimental del complex s'aproximi a la simetria del grup puntual  $C_{2v}$  ens va permetre simetritzar el model. En els voluminosos lligands externs i lligands pont es va seguir la mateixa modelització descrita en el capítol 3, és a dir, van ser substituïts per molècules petites tot respectant el tipus d'àtom coordinatiu i la seva posició espacial respecte al metall ja que com se sap aquesta modelització no té un efecte agut sobre la reproducció de les propietats magnètiques del sistema. A més a més, es va prescindir del contraió ja que com s'ha vist en altres treballs no té un efecte significatiu sobre  $J$ . El model  $\text{CuCuCu}$  consta de 33 àtoms i 108 electrons en total.



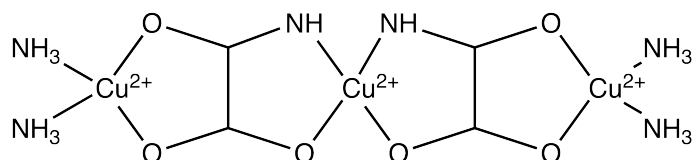
**Figura 4.1:** Constants d'acoblament magnètic per a un complex trinuclear lineal. En gris es representa el spin total local de cada ió entre els quals es dona la interacció d'intercanvi. En l'ió  $\text{M}^{\text{II}}$ ,  $n$ , és el nombre d'electrons desaparellats en la seva configuració fonamental.



**Figura 4.2:** Estructura experimental del compost Cu–Cu–Cu. El color taronja és Cu, vermell és O, blau és N i gris és C. Els àtoms d'hidrogen han estat omesos per claredat.

Es van portar a terme càlculs CASPT2 i DDCI per tal de comparar el seu rendiment en la descripció de l'espectre de Heisenberg en sistemes polinuclears. A més a més, també es va recórrer a variants del mètode

DDCI, com per exemple, DDCI2 [132] i CAS<sub>ext</sub> [43] descrit en el capítol 2. Es van construir funcions d'ona de referència CASSCF usant el corresponent CAS mínim en cada sistema. Aquests CAS estan formats pels electrons *d* desaparellats de M(II) i Cu(II) terminals. Com que es va anar substituint l'ió central M(II) per cada un dels metalls de la primera sèrie de transició de la taula periòdica, la seva configuració electrònica atòmica en la capa de valència canvia successivament de  $3d^1$  fins a  $3d^{10}$ . Tenint present que s'han tingut en compte en M(II) estats locals d'alt spin (veure Figura 4.4), els CAS mínim són CAS(3/3) per Sc(II) o Cu(II), CAS(4/4) per Ti(II) o Ni(II), CAS(5/5) per V(II) o Co(II), CAS(6/6) per Cr(II) o Fe(II), i finalment CAS(7/7) per Mn(II). Pel que fa referència als CAS ampliats usats en els càlculs CAS<sub>ext</sub>, s'han construït mitjançant els anteriors CAS mínims estesos amb els corresponents orbitals  $|l\rangle$ , els quals es detallaran en cada cas més endavant en els resultats.



**Figura 4.3:** Representació esquemàtica del model del compost Cu–Cu–Cu utilitzat en aquest capítol. S'ha omès el sistema  $\pi$  del Lp en la representació. El model es va construir sobre el pla YZ.

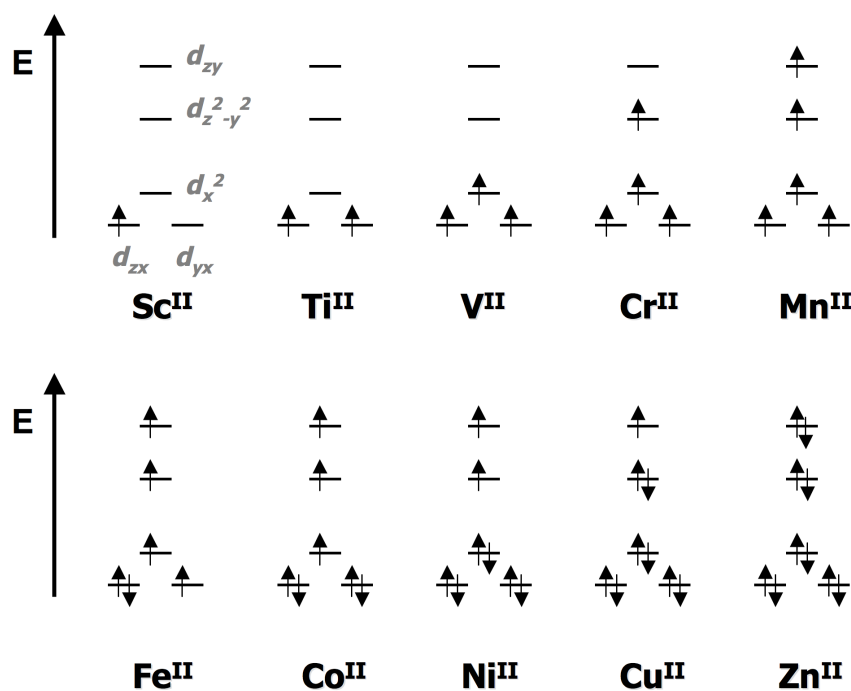
Tots els càlculs CASSCF i CASPT2 han estat realitzats amb la versió 6 de MOLCAS [180]. Els estats intrusos apareguts al llarg dels càlculs descrits en aquest capítol es van eliminar amb l'aplicació de la tècnica *imaginary level shift* [49] combinada amb l'estratègia d'extrapolació de la recta detallada en l'apartat 3.3.1.3 del capítol 3, adient en aquest cas per tractar-se d'un estudi de tendència. Els càlculs DDCI han estat realitzats amb el programa CASDI [69], la transformació dels orbitals naturals a orbitals dedicats amb el programa NATURALS [70] i els orbitals del lligand pont amb què s'ha ampliat el CAS mínim s'ha generat amb el programa LOCLIGAND [43]. Per localitzar els orbitals canònics obtinguts en els càlculs s'ha aplicat la recepta descrita en [181], és a dir, una rotació de dos orbitals deslocalitzats a orbitals localitzats. Vam fixar que tant els càlculs CASPT2 com DDCI i variants correlacionin els mateixos electrons que són els de valència



## 4.2 Detalls computacionals

105

i semi-core, eliminant així de la participació en la correlació els electrons 1s dels àtoms de C, N, O i els 1s, 2s i 2p dels metalls de transició. S'han usat conjunts de base tipus ANO [145, 146]. S'han usat dos conjunts de base amb contraccions diferents: [6s, 5p, 3d, 1f] pels MT, [3s, 2p, 1d] pels àtoms del Lp, [3s, 2p] pels àtoms dels lligands externs i [2s] pels H; [5s, 4p, 3d] pels MT, [3s, 2p] pels àtoms del Lp i pels dels lligands externs i [2s] pels H, que anomenarem al llarg del text com a B5 i B3, respectivament. Els compostos de la sèrie estudiada a partir d'ara els denotarem pel metall central només.



**Figura 4.4:** Configuracions atòmiques d'alt spin corresponents a tots els M(II) substituïts en l'estructura model, segons la Teoria del Camp Cristal·lí.

## 4.3 Resultats i discussió

### 4.3.1 Construcció formal de l'espectre de Heisenberg per sistemes Cu(II)–M(II)–Cu(II)

Per a la descripció de les propietats magnètiques dels materials el nostre objectiu principal és la determinació de  $J$ . Quan no disposem de l'espectre experimental hom pot recórrer al càlcul mecanoquàntic de l'espectre conjuntament amb la realització del desenvolupament teòric que s'exposarà en aquesta secció. L'objectiu d'aquest desenvolupament teòric és l'obtenció de l'expressió formal de l'energia dels estats magnètics en funció de  $J$ . Així, igualant els valors d'energia DDCI/CASPT2, amb aquestes expressions l'extracció de  $J$  és directa. Aquestes expressions són els valors propis del Hamiltonià de Heisenberg. En clústers magnètics de simetria baixa és necessari determinar les energies dels estats magnètics diagonalitzant el Hamiltonià de spin 1.0.1 usant com a base les funcions de spin d'aquests estats. En els següents apartats passem a descriure el desenvolupament teòric que vam realitzar per a l'obtenció de l'espectre de Heisenberg en els sistemes trinuclears estudiats, exemplificant el procediment general en un dels sistemes més senzills: el de M(II)=Ti.

#### 4.3.1.1 Funcions pròpies de spin

El primer pas en el desenvolupament teòric és buscar les funcions d'ona d'ordre zero associades als estats magnètics o estats de la part més baixa de l'espectre. Aquestes funcions han de ser funcions pròpies de l'operador de spin total  $\hat{S}^2$ . Vam construir les funcions pròpies de spin com a productes de funcions de spin monoelectròniques. Com se sap, la degeneració dels estats de spin creix ràpidament amb el nombre d'electrons desaparellats. Així, amb un nombre màxim de set electrons actius en els sistemes estudiats aquí, ens trobem davant la cerca, per exemple, d'un estat quartet d'entre els catorze possibles. Per fer aquesta tasca més directa vam seguir el mètode de *Construcció genealògica de funcions pròpies de spin* [182] ja que, si bé existeixen diversos mètodes per obtenir funcions pròpies de spin, aquest té l'avantatge que ens permet visualitzar el tipus d'acoblament de

spin electró a electró i, per tant, permet fer una elecció prèvia i directa de les funcions pròpies de spin que ens interessin. A continuació es descriurà aquest desenvolupament en el sistema més simple possible amb més d'un electró en M(II), que és quan M té configuració  $d^2$  o Cu(II)–Ti(II)–Cu(II).

En general, primer es busquen les funcions pròpies descrites només per la part de spin i seguidament s'hi incorpora la part d'espai en la descripció per tal de què mantinguin la simetria d'espai correcta. En començar, cal definir els electrons magnètics del sistema. En el nostre cas-exemple tenim quatre electrons magnètics, dos electrons desaparellats en l'ió  $Ti^{II}$  i un en cada ió  $Cu^{II}$  terminal. El següent pas és identificar els estats de spin del sistema. Pels nostres sistemes trinuclears tenim un esquema de spin local de  $S_2 = S_M$  i  $S_1 = S_3 = S_{Cu} = \frac{1}{2}$ . Segons l'acoblament de spin local els estats de spin que ens interessin són sempre quatre:  $S_M + S_1 + S_3 = S_M + 1$ ,  $S_M + S_1 - S_3 = S_M$ ,  $S_M - S_1 + S_3 = S_M$  i  $S_M - S_1 - S_3 = S_M - 1$ . Com que en qualssevol dels estats dels nostres sistemes els electrons en M han de seguir la regla de Hund (estat local d'alt spin en M), en el sistema de Ti això es tradueix en què el valor del spin local del Ti és  $S_{Ti} = 1$  i, així, els estats objectiu són un quintet o  $S = 2$ , dos triplets o  $S = 1$  i un singlet o  $S = 0$ .

Un cop identificats els estats de spin moleculars busquem les seves funcions de spin fent ús del mètode de construcció genealògica. Breument, aquest mètode consisteix en construir la funció afegint els electrons un a un tenint en compte l'acoblament de spin, és a dir, si l'electró afegit té un spin paral·lel o antiparal·lel. Aquest procediment d'acoblar paral·lelament o antiparal·lelament es pot visualitzar gràficament mitjançant el diagrama ramificat de spin a la Figura 4.5. En l'eix de les abscisses hi ha el número d'electrons desaparellats del sistema i en l'eix de les ordenades el número quàntic de spin total d'aquest. Dins de cada cercle hi ha indicat el nombre d'estats de spin independents possibles amb les mateixes coordenades  $N$  i  $S$  o  $f(N, S)$ . El nombre de funcions pròpies de spin amb un número  $N$  d'electrons desaparellats i un spin total  $S$  és:

$$f(N, S) = \frac{(2S + 1)N!}{\left(\frac{N}{2} + S + 1\right)! \left(\frac{N}{2} - S\right)!}$$

De fet,  $f(N, S)$  és igual al nombre de camins diferents partint de l'origen fins al punt d'interès, o en altres paraules, el nombre de diferents construccions genealògiques acabant en el mateix punt.

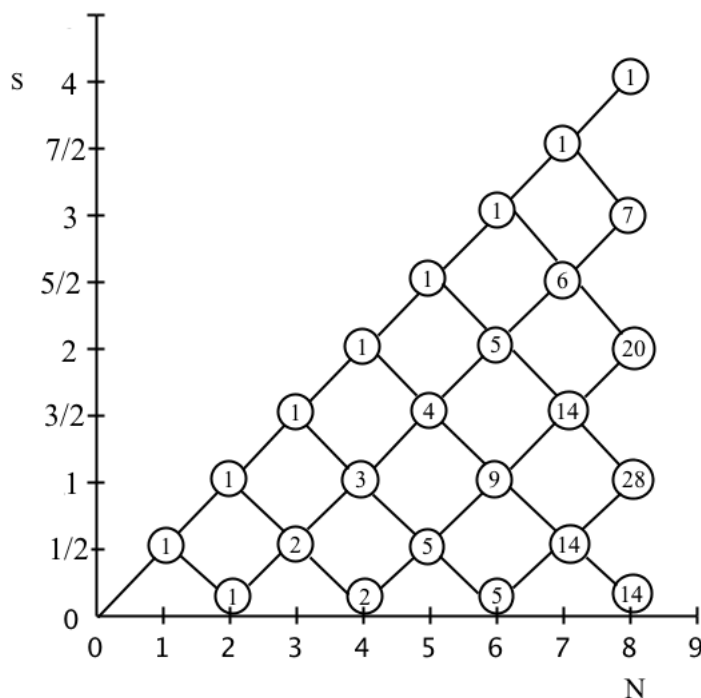


Figura 4.5: Diagrama ramificat de Spin.

Per construir les funcions pròpies de  $\hat{S}^2$ , primer hem de localitzar els estats magnètics del sistema CuTiCu en el diagrama. Per  $N = 4$  veiem que existeixen 1, 3 i 2 funcions pròpies per  $S = 2$ ,  $S = 1$  i  $S = 0$ , respectivament. No obstant, a nosaltres només ens interessen dos dels tres estats triplet ( $S = 1$ ) possibles i un dels dos singlets ( $S = 0$ ) possibles que són els estats que mantenen l'acoblament a un estat local d'alt spin en el Ti(II). Centrem-nos primer en trobar aquests dos estats triplet ( $N = 4$ ,  $S = 1$ ). A la Figura 4.6 es troben dibuixats els tres camins diferents que porten a les tres funcions de spin triplet independents. Si comencem la construcció de les funcions pel Ti marcant els seus electrons com 1 i 2 podem veure en la Figura 4.6 que per arribar a l'estat de spin d'interès ( $N = 4$ ,  $S = 1$ ) només els camins (b) i (c) compleixen la condició d'alt spin en el Ti(II) o ( $N = 2$ ,  $S = 1$ ). Aquests dos camins o estats triplet responen a dos esquemes d'acoblament de spin diferent. En afegir el tercer electró, relatiu als coures terminals, a  $\psi(N = 2, S = 1)$  sostraint el seu spin arribem a

### 4.3 Resultats i discussió

109

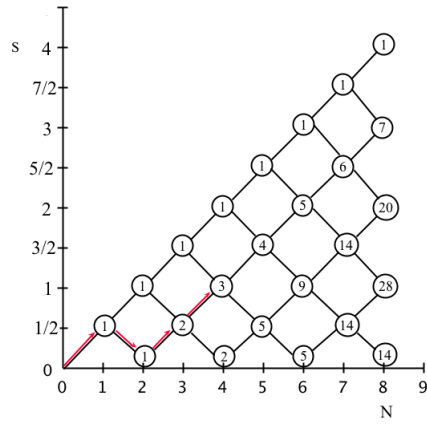
$\psi(N = 3, S = 1/2)$ . Per arribar a  $(N = 4, S = 1)$  caldrà addicionar el spin del quart i últim electró desaparellat del sistema relatiu als coures terminals, describint així el camí (b). Si per contra el tercer electró l'afegim addicionant el seu spin, arribem a  $\psi(N = 3, S = 3/2)$ . Llavors, caldrà sostraure el spin del quart electró per arribar a  $(N = 4, S = 1)$ , describint així el camí (c). Per tant, comprovem que l'esquema d'acoblament genealògic usa funcions pròpies per  $N - 1$  electrons per obtenir funcions pròpies per  $N$  electrons.

Un cop delimitats els camins en el diagrama dels estats de spin d'interès anem a establir les dues fórmules que ens permeten obtenir les seves funcions de spin de manera directa. Si partim d'una funció pròpia de spin amb  $N$  electrons desaparellats i un estat de spin  $S$  que denotem per  $\psi(N, S)$ , dues funcions pròpies de spin poden ser construïdes a l'afegir el següent electró: 1) per *addició* del spin, o  $\nearrow$  en el diagrama, del següent electró conduint a  $\psi(N + 1, S + \frac{1}{2})$  o 2) per *sostracció* d'aquest, o  $\searrow$  en el diagrama,  $\psi(N + 1, S - \frac{1}{2})$ . Els dos estats obtinguts són no degenerats respecte a  $\hat{S}^2$ . Així, podem addicionar electrons desaparellats un per un, on en cada pas addicionem o sostraïem el spin de l'electró afegit sobre el número quàntic  $S$  de l'estat. Les fórmules s'apliquen en funció de si s'ha arribat a l'estat d'interès via una *addició*

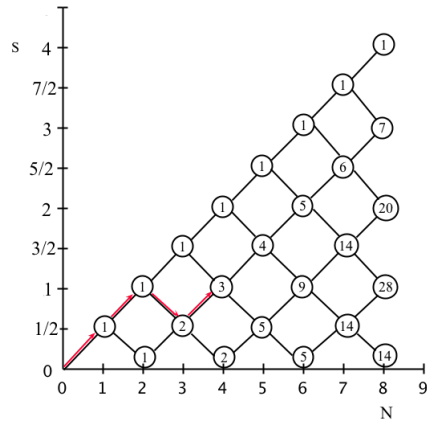
$$\begin{aligned} \psi(N, S, M_s) = & [(S + M_s)^{1/2} \psi(N - 1, S - \frac{1}{2}, M_s - \frac{1}{2}) \alpha(N) + \\ & + (S - M_s)^{1/2} \psi(N - 1, S - \frac{1}{2}, M_s + \frac{1}{2}) \beta(N)] \times \\ & \times (2S)^{-1/2} \end{aligned} \quad (4.3.1)$$

o una *sostracció*

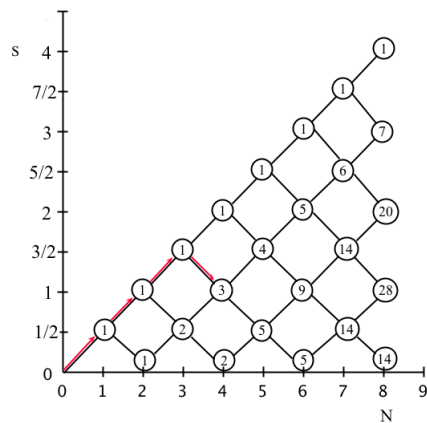
$$\begin{aligned} \psi(N, S, M_s) = & [-(S - M_s + 1)^{1/2} \psi(N - 1, S + \frac{1}{2}, M_s - \frac{1}{2}) \alpha(N) + \\ & + (S + M_s + 1)^{1/2} \psi(N - 1, S + \frac{1}{2}, M_s + \frac{1}{2}) \beta(N)] \times \\ & \times (2S + 2)^{-1/2} \end{aligned} \quad (4.3.2)$$



(a)



(b)



(c)

**Figura 4.6:** Possibles camins per arribar a l'estat triplet d'interès.

### 4.3 Resultats i discussió

111

on  $N$  és el número d'electrons desaparellats total del sistema,  $S$  és el spin de l'estat i  $M_s$  la seva projecció sobre l'eix  $z$ . Com veiem, per arribar al número quàntic  $S$  pel cas de  $N$  electrons desaparellats s'ha de començar per una funció pròpia de spin amb  $N - 1$  electrons desaparellats i un spin total de  $S - \frac{1}{2}$  en el cas de l'addició i  $S + \frac{1}{2}$  en el de la sostracció.

Per trobar l'expressió de les funcions pròpies per  $\psi(N = 4, S = 1)$  aplicarem les fórmules anteriors. Per introduir el tercer electró, en el cas del camí 4.6(b) aplicarem la fórmula per la sostracció 4.3.2:

$$\begin{aligned} \psi_b(N = 3, S = 1/2, M_s = 1/2) = \\ \left[ -\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + 1\right)^{1/2} \times \psi(N = 2, S = 1, M_s = 0) \times \alpha(3) + \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + 1\right)^{1/2} \times \psi(N = 2, S = 1, M_s = 1) \times \beta(3) \right] \times \\ \times \left(2 \times \frac{1}{2} + 2\right)^{-1/2} \end{aligned}$$

i pel camí 4.6(c) aplicarem la fórmula per l'addició 4.3.1:

$$\begin{aligned} \psi_c(N = 3, S = 3/2, M_s = 3/2) = \\ \left[ \left(\frac{3}{2} + \frac{3}{2}\right)^{1/2} \times \psi(N = 2, S = 1, M_s = 1) \times \alpha(3) + 0 \right] \left(2 \times \frac{3}{2}\right)^{-1/2} \end{aligned}$$

Veiem que per desenvolupar aquestes fórmules necessitem les funcions  $N = 2$   $\psi(N = 2, S = 1, M_s = 1)$  i  $\psi(N = 2, S = 1, M_s = 0)$  que tenen les expressions:

- $\psi(N = 2, S = 1, M_s = 1) = |\alpha\alpha\rangle$
- $\psi(N = 2, S = 1, M_s = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle)$

Un cop desenvolupades:

$$\psi_b(N = 3, S = 1/2, M_s = 1/2) = \frac{1}{\sqrt{6}}(2|\alpha\alpha\beta\rangle - |\alpha\beta\alpha\rangle - |\beta\alpha\alpha\rangle)$$

$$\psi_c(N = 3, S = 3/2, M_s = 3/2) = |\alpha\alpha\alpha\rangle$$

Aquestes funcions amb  $N = 3$  descriuen dos dels tres estats magnètics d'interès per al sistema CuCuCu. Fent un petit incís, en el diagrama veiem que pel sistema de CuCuCu o  $N = 3$  resta un estat magnètic doblet o  $S = 1/2$  per trobar. Observem com aquest s'obté addicionant el spin del tercer electró afegit sobre l'estat ( $N = 2, S = 0$ ). Ja sabem com procedir a partir d'aquí per trobar el doblet, l'única cosa que necessitem és l'expressió per l'estat ( $N = 2, S = 0$ ):

- $\psi(N = 2, S = 0, M_s = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle)$

Per introduir el quart electró i arribar als estats ( $N = 4, S = 1$ ), en el cas del camí **4.6(b)** partirem de l'estat ( $N = 3, S = 1/2$ ) i addicionarem el seu spin (**4.3.1**):

$$\psi_b(N = 4, S = 1, M_s = 1) =$$

$$[(1 + 1)^{1/2} \times \psi(N = 3, S = 1/2, M_s = 1/2) \times \alpha(4) + 0](2 \times 1)^{-1/2}$$

i pel camí **4.6(c)** partirem de l'estat ( $N = 3, S = 3/2$ ) i li sostraurem el seu spin (**4.3.2**):

$$\psi_c(N = 4, S = 1, M_s = 1) =$$

$$[-(1 - 1 + 1)^{1/2} \times \psi(N = 3, S = 3/2, M_s = 1/2) \times \alpha(4) +$$

$$+(1 + 1 + 1)^{1/2} \times \psi(N = 3, S = 3/2, M_s = 3/2) \times \beta(4)] \times$$

$$\times (2 \times 1 + 2)^{-1/2}$$



En aplicar aquestes fórmules per obtenir els dos estats triplet del sistema CuTiCu veiem que en el cas de 4.6(b) necessitem la funció  $\psi(N = 3, S = 1/2, M_s = 1/2)$ , mentre que en el cas de 4.6(c) necessitem les funcions  $\psi(N = 3, S = 3/2, M_s = 3/2)$  i  $\psi(N = 3, S = 3/2, M_s = 1/2)$ . Aquesta última s'obté de l'aplicació de l'operador *step-down*  $\hat{S}_-$  sobre la primera més la consegüent normalització:

$$\psi(N = 3, S = 3/2, M_s = 1/2) = \hat{S}_- \psi(N = 3, S = 3/2, M_s = 3/2)$$

$$\psi(N = 3, S = 3/2, M_s = 1/2) = \frac{1}{3} (|\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle)$$

Finalment, desenvolupant les fórmules s'obtenen els dos triplets del sistema de Ti ja normalitzats i funcions pròpies de  $\hat{S}^2$ :

$$|3\rangle_b = \frac{1}{\sqrt{6}} (2|\alpha\alpha\beta\alpha\rangle - |\alpha\beta\alpha\alpha\rangle - |\beta\alpha\alpha\alpha\rangle)$$

$$|3\rangle_c = \frac{1}{2\sqrt{3}} (3|\alpha\alpha\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\alpha\alpha\rangle - |\alpha\beta\alpha\alpha\rangle - |\alpha\alpha\beta\alpha\rangle)$$

Un cop tenim l'expressió de les funcions pròpies de spin per als estats triplet, per obtenir la dels estats moleculars quintet ( $N = 4, S = 2$ ) i singlet ( $N = 4, S = 0$ ) procedirem de la mateixa manera. En el cas de l'estat quintet, en el diagrama ramificat de Spin veiem que cal fer una addició del spin del quart electró sobre l'estat ( $N = 3, S = 3/2$ ):

$$\psi(N = 4, S = 2, M_s = 2) =$$

$$[(2 + 2)^{1/2} \times \psi(N = 3, S = 3/2, M_s = 3/2) \times \alpha(4) + 0](2 \times 2)^{-1/2}$$

En el cas del singlet, en el diagrama veiem que existeixen dos camins possibles per arribar a ( $N = 4, S = 0$ ). Com abans, el camí que ens interessa és el que passa per ( $N = 2, S = 1$ ) fixant així un estat local d'alt spin en el Ti(II). Per tant, veiem que en el camí que ens interessa cal fer una sostracció

del spin del quart electró sobre l'estat ( $N = 3, S = 1/2$ ):

$$\begin{aligned} \psi_c(N = 4, S = 0, M_s = 0) = \\ & [-(+1)^{1/2} \times \psi(N = 3, S = 1/2, M_s = -1/2) \times \alpha(4) + \\ & +(+1)^{1/2} \times \psi(N = 3, S = 1/2, M_s = 1/2) \times \beta(4)] \times \\ & \times (2 \times 0 + 2)^{-1/2} \end{aligned}$$

on

$$\psi(N = 3, S = 1/2, M_s = -1/2) = \hat{S}_- \psi(N = 3, S = 1/2, M_s = 1/2)$$

normalitzant:

$$\psi(N = 3, S = 1/2, M_s = -1/2) = \frac{1}{\sqrt{6}} (|\beta\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\beta\rangle - 2|\beta\beta\alpha\rangle)$$

Finalment, el desenvolupament d'aquestes fórmules ens porta a:

$$|5\rangle = |\alpha\alpha\alpha\alpha\rangle$$

$$|0\rangle = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2|\alpha\alpha\beta\beta\rangle + 2|\beta\beta\alpha\alpha\rangle - |\alpha\beta\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\beta\alpha\rangle - |\beta\alpha\alpha\beta\rangle - |\alpha\beta\beta\alpha\rangle)$$

que són els estats magnètics del sistema CuTiCu que mantenen una configuració local d'alt spin en el Ti(II).

Per calcular les funcions pròpies de spin en aquesta sèrie és lògic doncs, començar pel sistema amb menys electrons desaparellats en M o  $3d^1$  que correspon als sistemes Sc i Cu, i continuar pels sistemes afegint un electró cada vegada en M, és a dir,  $3d^2$  o Ti/Ni,  $3d^3$  o V/Co,  $3d^4$  o Cr/Fe fins al sistema  $3d^5$  o Mn, ja que així les funcions  $N - 1$  ja les haurem determinat.

### 4.3 Resultats i discussió

115

Però aquestes funcions només descriuen la part de spin. Per tant, la següent tasca a portar a terme és introduir la part d'espai en la descripció dels estats i assegurar-nos de què compleixi la simetria d'espai del sistema model. En aquest segon pas, descriurem els orbitals magnètics com a orbitals localitzats. La simetria del model és  $C_{2v}$  on l'eix principal  $C_2$  passa per M i és perpendicular a l'eix que uneix Cu–M–Cu. Això implica que els Cu terminals estan relacionats per simetria. Si prenem com a exemple la funció de spin de l'estat  $|3\rangle_c$ , la multiplicació de la part de spin amb la part d'espai  $|abcd\rangle$  on a i b pertanyen al Ti i, c i d als Cu<sub>1</sub> i Cu<sub>3</sub>, respectivament, ens porta a  $\psi_1$ . Aquesta funció no s'adapta a la simetria d'espai com es pot comprovar fàcilment canviant les coordenades dels electrons 3 i 4, resultant en  $\psi_2$ :

$$\psi_1 = \frac{1}{2\sqrt{3}}(3|abcd\rangle - |\bar{a}bcd\rangle - |a\bar{b}cd\rangle - |ab\bar{c}d\rangle)$$

$$\psi_2 = -\frac{1}{2\sqrt{3}}(3|ab\bar{c}d\rangle - |\bar{a}bcd\rangle - |a\bar{b}cd\rangle - |abcd\rangle)$$

Que  $\psi_1 \neq \psi_2$  indica que la simetria d'espai no està descrita correctament. Com que  $|3\rangle_b$  i  $|3\rangle_c$  són funcions pròpies de  $\hat{S}^2$  amb valors propis iguals, qualsevol combinació lineal d'aquestes funcions també és funció pròpia amb el mateix valor propi de  $\hat{S}^2$ . Llavors, apliquem

$$\Psi = |3\rangle = |3\rangle_b + K|3\rangle_c \quad (4.3.3)$$

per tal obtenir les funcions pròpies de  $\hat{S}^2$  amb la simetria correcta. Si ho desenvolupem ens porta a:

$$\Psi = N((-3K)|\alpha\alpha\alpha\beta\rangle + (2-K)|\alpha\alpha\beta\alpha\rangle + (-1-K)|(\alpha\beta + \beta\alpha)\alpha\alpha\rangle)$$

Les restriccions de simetria imposen que els coeficients dels primers dos determinants siguin iguals (cas simètric) o oposats (cas antisimètric). És a dir:

$$1) -3K = K - 2 \quad \rightarrow K = 1/2$$

$$2) -3K = 2 - K \quad \rightarrow K = -1$$

Substituint aquests valors de  $K$  en la funció anterior obtenim dues funcions de spin noves les quals mantenen la simetria d'espai correcta. Finalment, cal renormalitzar les funcions de spin obtingudes escrites en la base spinorbital i amb la simetria d'espai correcta obtenint:

$$\Psi_1 = \frac{1}{2}(|abcd\bar{d}\rangle + |ab\bar{c}d\rangle - |\bar{a}bcd\rangle - |\bar{a}bcd\rangle)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(|abcd\bar{d}\rangle - |ab\bar{c}d\rangle)$$

Procedint d'aquesta manera per tots els estats magnètics de tots els sistemes, vam arribar a les funcions pròpies de spin resumides a continuació i denominades  $\Psi_k(S, M_s)$ :

<b>Sc/Cu</b> $S_M = \frac{1}{2}$
----------------------------------

- $\Psi_1(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}) = |abc\rangle$
- $\Psi_2(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [|ab\bar{c}\rangle - |\bar{a}bc\rangle]$
- $\Psi_3(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}) = \frac{1}{\sqrt{6}} [|ab\bar{c}\rangle + |\bar{a}bc\rangle - 2|\bar{a}bc\rangle]$

<b>Ti/Ni</b> $S_M = 1$
------------------------

- $\Psi_1(2, 2) = |abcd\rangle$
- $\Psi_2(1, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [|abcd\bar{d}\rangle - |ab\bar{c}d\rangle]$
- $\Psi_3(1, 1) = \frac{1}{2} [|abcd\bar{d}\rangle + |ab\bar{c}d\rangle - |\bar{a}bcd\rangle - |\bar{a}bcd\rangle]$
- $\Psi_4(0, 0) = \frac{1}{\sqrt{12}} [2|ab\bar{c}d\rangle - |\bar{a}bcd\rangle - |\bar{a}bcd\rangle - |\bar{a}bcd\rangle - |\bar{a}bcd\rangle + 2|\bar{a}bcd\rangle]$



$$\mathbf{Mn} S_M = \frac{5}{2}$$

- $\Psi_1(\frac{7}{2}, \frac{7}{2}) = |abcdefg\rangle$
- $\Psi_2(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} [|abcdef\bar{g}\rangle - |abcde\bar{f}g\rangle]$
- $\Psi_3(\frac{5}{2}, \frac{5}{2}) = \frac{1}{\sqrt{70}} [5 |abcdef\bar{g}\rangle + 5 |abcde\bar{f}g\rangle -$   
 $-2 |abcd\bar{e}fg\rangle - 2 |abc\bar{d}efg\rangle - 2 |ab\bar{c}defg\rangle - 2 |a\bar{b}cdefg\rangle - 2 |\bar{a}bcdefg\rangle]$
- $\Psi_4(\frac{3}{2}, \frac{3}{2}) = \frac{1}{\sqrt{150}} [10 |abcd\bar{e}\bar{f}\bar{g}\rangle -$   
 $-2 |abcd\bar{e}f\bar{g}\rangle - 2 |abcd\bar{e}\bar{f}g\rangle - 2 |ab\bar{c}def\bar{g}\rangle - 2 |a\bar{b}cdef\bar{g}\rangle - 2 |\bar{a}bcdef\bar{g}\rangle -$   
 $-2 |abcd\bar{e}\bar{f}g\rangle - 2 |abc\bar{d}\bar{e}\bar{f}g\rangle - 2 |ab\bar{c}\bar{d}efg\rangle - 2 |a\bar{b}\bar{c}defg\rangle - 2 |\bar{a}\bar{b}cdefg\rangle +$   
 $+ |abcd\bar{e}\bar{f}g\rangle + |abc\bar{d}\bar{e}fg\rangle + |a\bar{b}\bar{c}\bar{d}efg\rangle + |\bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d}efg\rangle + |abcd\bar{e}fg\rangle +$   
 $+ |abcd\bar{e}fg\rangle + |\bar{a}bc\bar{d}\bar{e}fg\rangle + |\bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d}efg\rangle + |\bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d}efg\rangle]$

S'ha trobat una relació entre els coeficients dels determinants de cada  $\Psi$  i la seva constant de normalització  $N$ , amb el número d'electrons desaparellats  $n$  en  $M(\text{II})$  i el seu spin local  $S_M$ . L'expressió de  $N$  i els coeficients en cada  $\Psi$  en funció de  $n$  i  $S_M$  per compostos trinuclears AMA, queden resumits a la Taula 4.1. Els spinorbitals  $(m_1..m_n)$ ,  $a_1$  i  $a_3$  pertanyen a  $M$ ,  $A_1$  i  $A_3$ , respectivament.

#### 4.3.1.2 Espectre de Heisenberg

Un cop obtingudes les funcions pròpies de spin per a cada estat magnètic ja es pot procedir a buscar l'expressió formal de la seva energia en funció de la constant d'intercanvi magnètic. El procediment per al càlcul de l'espectre en funció de  $J$  és força directe. Partint altre cop de la teoria de Heisenberg i assumint estats fonamentals no degenerats, reescriurem el Hamiltonià de

### 4.3 Resultats i discussió

**Taula 4.1:** Funcions pròpies de spin per a un cas general d'un complex trinuclear  $A_1M_2A_3$  amb  $S_2 = S_M, S_1 = S_3 = \frac{1}{2}$ , on  $n$  és el número d'electrons desaparellats en l'ió M(II). Si  $n$  és parell  $f = 2$  sinó  $f = 1$ .

Estat	$N$	Expressió general de $\Psi$
$ S_M + 1\rangle$	1	$1  (m_1..m_n)a_1a_3\rangle$
$ S_M\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$1  (m_1..m_n)(a_1\bar{a}_3 - \bar{a}_1a_3)\rangle$
$ S_M\rangle$	$\frac{1}{\sqrt{2n}\sqrt{n+2}}$	$2S_M  (m_1..m_n)(a_1\bar{a}_3 + \bar{a}_1a_3)\rangle - 2  (\hat{S}_-(m_1..m_n))a_1a_3\rangle$
$ S_M - 1\rangle$	-	$f \left[ \left(\frac{n(n-1)}{2}\right)  (m_1..m_n)\bar{a}_1\bar{a}_3\rangle - \frac{n-1}{2}  (\hat{S}_-(m_1..m_n))\bar{a}_1\bar{a}_3\rangle +  (\hat{S}_-(m_1..m_n))a_1a_3\rangle \right]$

Heisenberg 1.0.1:

$$\hat{\mathbf{H}} = - \sum_{j>i=1}^n J_{ij} \left[ \frac{1}{2} \hat{\mathbf{S}}_{i+} \hat{\mathbf{S}}_{j-} + \frac{1}{2} \hat{\mathbf{S}}_{i-} \hat{\mathbf{S}}_{j+} + \hat{\mathbf{S}}_{iz} \hat{\mathbf{S}}_{jz} \right] \quad (4.3.4)$$

que operarà sobre les funcions d'ona dels estats magnètics  $\Psi$  trobades anteriorment. Com que aquestes funcions són pròpies de  $\hat{\mathbf{S}}^2$  però no necessàriament del Hamiltonià de Heisenberg, per obtenir els vectors propis i valors propis en funció de  $J$  de  $\hat{\mathbf{H}}$ , això és, cada estat  $i$   $E(S)$  de l'espectre magnètic, caldrà determinar els elements de matriu  $\langle \Psi_k | \hat{\mathbf{H}} | \Psi_l \rangle$  i diagonalitzar la matriu d'interacció d'intercanvi  $\mathbf{H}$  resultant. En el cas de l'exemple que hem estat treballant, aquesta matriu escrita en la base de les funcions de spin corresponents als estats quintet ( $|Q\rangle$ ), triplets ( $|T_1\rangle$  i  $|T_2\rangle$ ) i singlet ( $|S\rangle$ ) té la forma:

$$\begin{array}{l} |Q\rangle \\ |T_1\rangle \\ |T_2\rangle \\ |S\rangle \end{array} \begin{pmatrix} E_Q & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \langle T_1 | \hat{\mathbf{H}} | T_1 \rangle & \langle T_1 | \hat{\mathbf{H}} | T_2 \rangle & 0 \\ 0 & \langle T_2 | \hat{\mathbf{H}} | T_1 \rangle & \langle T_2 | \hat{\mathbf{H}} | T_2 \rangle & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_S \end{pmatrix}$$

perquè les funcions  $\Psi_k$  amb multiplicitat de spin diferent no interaccionen,  $\langle \Psi_k | \hat{\mathbf{H}} | \Psi_l \rangle = 0$ , però amb la mateixa multiplicitat poden fer-ho,  $\langle \Psi_k | \hat{\mathbf{H}} | \Psi_l \rangle \neq 0$ , ja que no són funcions pròpies de  $\hat{\mathbf{H}}$ . En els nostres sistemes, dos dels estats de l'espectre tenen sempre la mateixa multiplicitat de spin ( $|S_M\rangle$ ) implicant així la diagonalització d'aquest bloc central de la matriu per tal de trobar els valors i vectors propis relatius a aquests estats. No obstant, la simetria del nostre sistema simplifica això ja que aquests estats d'igual multiplicitat són sempre de simetria diferent conduint així a uns elements de matriu no diagonals ( $k \neq l$ ) iguals a 0. Així, en els nostres sistemes la matriu  $\mathbf{H}$  és diagonal i els valors propis  $E(S)$  en funció de  $J$  que busquem són directament els valors diagonals. Veiem doncs que en els nostres sistemes hipotètics l'energia dels estats magnètics expressada en funció de la constant d'intercanvi magnètic l'obtindrem fruit d'operar directament el Hamiltonià de Heisenberg sobre les funcions de spin  $\Psi_k$  trobades per a cada estat magnètic en l'apartat anterior.

Il·lustrarem aquest procediment general mitjançant el càlcul-exemple per a un estat del sistema de Ti. L'estat escollit és el de multiplicitat més alta o  $\Psi(2,2) = N |abcd\rangle$ . En un sistema molecular amb tres centres



### 4.3 Resultats i discussió

121

paramagnètics interaccionant entre si o  $n = 3$ ,  $\text{Cu}_1\text{-M}_2\text{-Cu}_3$ , el Hamiltonià de Heisenberg defineix tres constants d'acoblament que són  $J_{12} = J_{MCu}$ ,  $J_{23} = J_{MCu}$  i  $J_{13} = J_{CuCu}$ . A causa de la simetria del nostre sistema model i de la igualtat entre els nombres quàntics locals dels ions de Cu  $S_2 = S_3 = \frac{1}{2}$ , hi ha dues constants que esdevenen equivalents,  $J_{12} = J_{23} = J_{MCu} = J$ . Tenint això present, a continuació desenvoluparem  $\hat{\mathbf{H}}\Psi(2, 2)$ , on l'expressió del Hamiltonià aplicada és la 4.3.4:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}} |a_2 b_2 c_1 d_3\rangle = & \\ & \left( -J_{12} \left[ \frac{1}{2} \hat{S}_{1+} \hat{S}_{2-} + \frac{1}{2} \hat{S}_{1-} \hat{S}_{2+} + \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} \right] - \right. \\ & -J_{13} \left[ \frac{1}{2} \hat{S}_{1+} \hat{S}_{3-} + \frac{1}{2} \hat{S}_{1-} \hat{S}_{3+} + \hat{S}_{1z} \hat{S}_{3z} \right] - \\ & \left. -J_{23} \left[ \frac{1}{2} \hat{S}_{2+} \hat{S}_{3-} + \frac{1}{2} \hat{S}_{2-} \hat{S}_{3+} + \hat{S}_{2z} \hat{S}_{3z} \right] \right) |a_2 b_2 c_1 d_3\rangle \end{aligned}$$

Aplicarem aquest Hamiltonià desglossant-lo en tres termes diferents, és a dir, tants com sumatoris té l'equació o  $J_{ij}$ :

- $-J_{12} \left[ \frac{1}{2} \hat{S}_{1+} \hat{S}_{2-} + \frac{1}{2} \hat{S}_{1-} \hat{S}_{2+} + \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} \right] |a_2 b_2 c_1 d_3\rangle =$   
 $-J_{12} \left[ \frac{1}{2} \hat{S}_{1+} \hat{S}_{2-} |a_2 b_2 c_1 d_3\rangle + \frac{1}{2} \hat{S}_{1-} \hat{S}_{2+} |a_2 b_2 c_1 d_3\rangle + \hat{S}_{1z} \hat{S}_{2z} |a_2 b_2 c_1 d_3\rangle \right]$   
 $= 0 + 0 - \frac{1}{2} J_{12} |a_2 b_2 c_1 d_3\rangle$
- $-J_{13} \left[ \frac{1}{2} \hat{S}_{1+} \hat{S}_{3-} + \frac{1}{2} \hat{S}_{1-} \hat{S}_{3+} + \hat{S}_{1z} \hat{S}_{3z} \right] |a_2 b_2 c_1 d_3\rangle =$   
 $-J_{13} \left[ \frac{1}{2} \hat{S}_{1+} \hat{S}_{3-} |a_2 b_2 c_1 d_3\rangle + \frac{1}{2} \hat{S}_{1-} \hat{S}_{3+} |a_2 b_2 c_1 d_3\rangle + \hat{S}_{1z} \hat{S}_{3z} |a_2 b_2 c_1 d_3\rangle \right]$   
 $= 0 + 0 - \frac{1}{4} J_{13} |a_2 b_2 c_1 d_3\rangle$

$$\begin{aligned}
 & \bullet -J_{23} \left[ \frac{1}{2} \hat{S}_{2+} \hat{S}_{3-} + \frac{1}{2} \hat{S}_{2-} \hat{S}_{3+} + \hat{S}_{2z} \hat{S}_{3z} \right] |a_2 b_2 c_1 d_3\rangle = \\
 & -J_{23} \left[ \frac{1}{2} \hat{S}_{2+} \hat{S}_{3-} |a_2 b_2 c_1 d_3\rangle + \frac{1}{2} \hat{S}_{2-} \hat{S}_{3+} |a_2 b_2 c_1 d_3\rangle + \hat{S}_{2z} \hat{S}_{3z} |a_2 b_2 c_1 d_3\rangle \right] \\
 & = 0 + 0 - \frac{1}{2} J_{23} |a_2 b_2 c_1 d_3\rangle
 \end{aligned}$$

En sumar el resultat obtingut en els tres termes obtenim:

$$\left( -\frac{1}{2} J_{12} - \frac{1}{4} J_{13} - \frac{1}{2} J_{23} \right) |a_2 b_2 c_1 d_3\rangle$$

si tenim en compte que  $J_{12} = J_{23} = J_{TiCu}$  i  $J_{13} = J_{CuCu}$ :

$$\hat{H}\Psi(2, 2) = \left( -J_{TiCu} - \frac{1}{4} J_{CuCu} \right) \Psi(2, 2)$$

on  $(-J_{TiCu} - \frac{1}{4} J_{CuCu})$  és el valor propi de l'estat quintet  $\Psi(2, 2)$  del sistema CuTiCu.

D'aquesta manera, vam calcular els valors propis del Hamiltonià de Heisenberg per als estats magnètics de tots els sistemes estudiats en aquest capítol. A la Taula 4.2 es troben resumits els valors propis trobats.

L'espectre es pot deduir a partir dels valors propis obtinguts. A la Figura 4.7 es mostra l'ordre dels estats i les seves energies relatives a l'estat fonamental de l'espectre. L'associació d'aquestes expressions formals de l'energia dels estats en funció de  $J$  amb els valors CASPT2/DDCI calculats ens va permetre l'extracció dels valors de  $J_{MCu}$  i  $J_{CuCu}$ . Els valors de  $J$  es poden extreure de qualsevol transició de l'espectre. Vam decidir obtenir aquests valors a partir de la diferència d'energia entre els estats més baixos en energia possible de l'espectre, els quals varien en funció del comportament magnètic (ferromagnètic o antiferromagnètic). Així, les equacions amb què vam calcular  $J_{MCu}$  i  $J_{CuCu}$  en les següents seccions són, pels sistemes tipus (a):

$$\begin{aligned}
 J_{MCu} &= \frac{2(E_3 - E_1)}{3} \\
 J_{CuCu} &= (E_2 - E_1) - \frac{1}{2} J_{MCu}, \quad F
 \end{aligned}$$

### 4.3 Resultats i discussió

123

**Taula 4.2:** Valors propis del Hamiltonià de Heisenberg per a un cas general d'un complex trinuclear  $\text{Cu}_1\text{-M}_2\text{-Cu}_3$  amb (a)  $S_1 = S_2 = S_3 = \frac{1}{2}$  i (b)  $S_2 = S_M, S_1 = S_3 = \frac{1}{2}$ .

Estats o $\Psi_k(S, M_s)$	Valors propis o $E_k(S, M_s)$ $J_{12} = J_{23} = J_{MCu}, J_{13} = J_{CuCu}$
(a)	
$\Psi_1(S_M + 1, S_M + 1)$	$-\frac{1}{2}J_{MCu} - \frac{1}{4}J_{CuCu}$
$\Psi_2(S_M, S_M)$	$\frac{3}{4}J_{CuCu}$
$\Psi_3(S_M, S_M)$	$J_{MCu} - \frac{1}{4}J_{CuCu}$
(b)	
$\Psi_1(S_M + 1, S_M + 1)$	$(-S_M)J_{MCu} - \frac{1}{4}J_{CuCu}$
$\Psi_2(S_M, S_M)$	$\frac{3}{4}J_{CuCu}$
$\Psi_3(S_M, S_M)$	$J_{MCu} - \frac{1}{4}J_{CuCu}$
$\Psi_4(S_M - 1, S_M - 1)$	$(S_M + 1)J_{MCu} - \frac{1}{4}J_{CuCu}$

$$J_{CuCu} = (E_2 - E_3) + J_{MCu}, \quad AF$$

i pels tipus (b) vam extreure  $J_{MCu}$  de dos diferències d'energia diferents,  $J_0$ , que correspon a  $\Delta E$  entre els estats més baixos i,  $J_1$ , que correspon a  $\Delta E$  entre els estats fonamental i excitat més alt en energia:

$$J_{MCu} = J_0 = \frac{(E_3 - E_1)}{S_M + 1}, \quad F$$

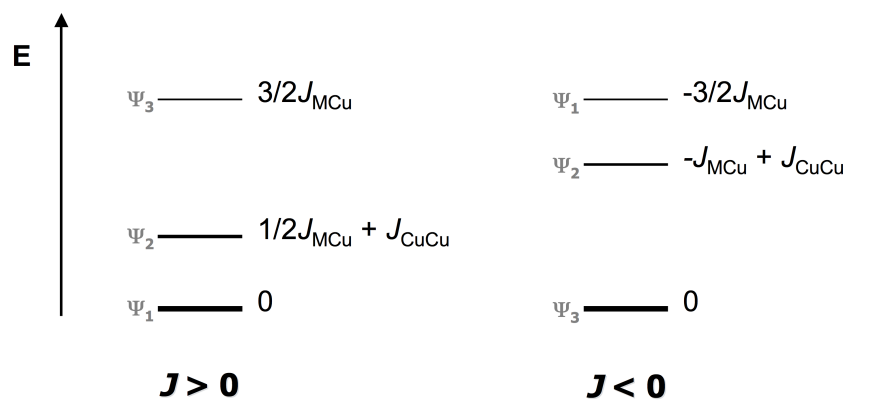
$$J_{MCu} = J_0 = \frac{(E_4 - E_3)}{S_M}, \quad AF$$

$$J_{MCu} = J_1 = \frac{(E_4 - E_1)}{2S_M + 1}$$

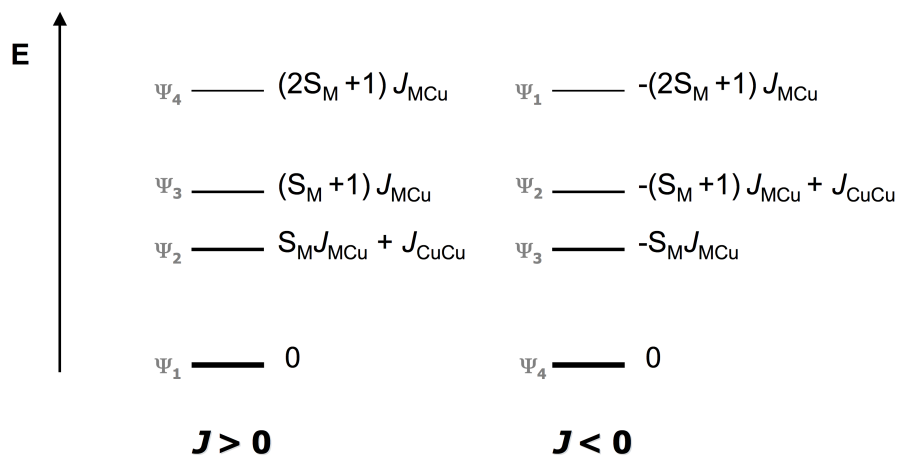
$$J_{CuCu} = (E_2 - E_1) - S_M J_{MCu}, \quad F$$

$$J_{CuCu} = (E_2 - E_4) + (S_M + 1)J_{MCu}, \quad AF$$

D'aquesta manera, en les següents seccions comprovarem la fidelitat que mantenen els espectres teòrics calculats amb l'espectre de Heisenberg.



(a)  $S_1 = S_2 = S_3 = \frac{1}{2}$



(b)  $S_2 = S_M, S_1 = S_3 = \frac{1}{2}$

**Figura 4.7:** Espectre de Heisenberg pels sistemes trinuclears estudiats  $\text{Cu}_1\text{-M}_2\text{-Cu}_3$ .

### 4.3.2 Consideracions prèvies al càlcul quàntic

A partir d'aquesta secció analitzarem com varien espectre i acoblament magnètic en la sèrie Cu(II)–M(II)–Cu(II) on M(II) serà consecutivament un dels MT de la primera sèrie de transició de la taula periòdica. El càlcul d'aquests en els sistemes hipotètics proposats el vam fer a partir de dos esquemes computacionals diferents: CASPT2 i DDCI. Un dels principals objectius en aquest capítol és comparar el rendiment d'aquestes dues aproximacions en compostos trinuclears. En el capítol anterior, hem exposat com aquestes dues metodologies són altament eficaces en la descripció del magnetisme en compostos heterobinuclears Cu(II)Mn(II). Aquí aplicarem ambdues metodologies a sistemes més complexos com són els sistemes heterotrinuclears.

Un cop desenvolupada la part formal del problema, vam procedir amb el càlcul quàntic de l'energia dels estats de spin resultants de l'acoblament magnètic en cada sistema. A continuació passarem a descriure els espectres CASPT2 i DDCI obtinguts però abans cal precisar algunes qüestions. Tots els càlculs es van portar a terme sobre una estructura model CuMCu que s'ha descrit en la secció 4.2. El complex model que es va construir reté les principals característiques del complex real Cu–Cu–Cu: estructura bàsica lineal on els tres ions metàl·lics es troben units entre si per lligands pont oxamato. El manteniment permanent de dos ions terminals de tipus Cu<sup>II</sup> no només permet la simetrització del model a una simetria  $C_{2v}$  sinó que, a més a més, focalitza l'anàlisi magnètic local en la configuració atòmica fonamental de l'ió M<sup>II</sup> central.

Pel que fa als orbitals magnètics, els dos ions de coure tenen una configuració electrònica fonamental  $d^9$  la qual els hi confereix un caràcter de doblet local o  $S_{Cu} = \frac{1}{2}$ , i, a més a més, es troben relacionats per simetria. D'acord amb la geometria planoquadrada dels ions metàl·lics en el model i a partir de consideracions elementals de la teoria del camp del lligand, quan el sistema té tres ions de coure és trivial establir que els seus electrons desaparellats estan descrits per orbitals magnètics construïts a partir dels OAs tipus  $d_{yz}$  (veure Figura 4.4 pàgina 105). En la construcció dels SOMOs, considerem els tres orbitals magnètics localitzats pràcticament degenerats ja que els àtoms de coure terminals estan a llarga distància ( $\sim 10$  Å). Els tres orbitals SOMOs resultants es transformen d'acord a les representacions irreduïbles

o RIs  $a_1$  i  $b_2$  de la simetria molecular  $C_{2v}$  (veure Figura 4.8). Cal senyalar que en considerar que els tres ions es troben units de manera coplanar per lligands pont diamagnètics capaços de transmetre els efectes electrònics entre ells, l'orientació dels orbitals magnètics dels àtoms de coure maximitzarà el recobriment entre ells, i segons el model de Kahn i Briat [14, 15], farà que la magnitud de la interacció antiferromagnètica sigui màxima. Això és una idealització per simplificar l'anàlisi dels resultats, doncs l'estructura real té una distorsió fora del pla de  $30^\circ$  respecte a l'estructura idealitzada del model.

A partir d'aquesta aproximació, l'estudi de la interacció magnètica en compostos trinuclears té només la variable  $M$  reduïnt així l'anàlisi a l'efecte de la configuració  $3d^n$  de l'ió  $M(\text{II})$  en  $J$ . Per tal de veure què passava en variar  $[d^1..d^{10}]$  es va anar variant  $M$  en el model pels metalls de la primera sèrie de transició de la taula periòdica. Prenent com a referència la TCC la configuració fonamental de  $M(\text{II})$  és la resumida en la Figura 4.4, on l'ocupació dels orbitals de valència tipus  $d$  en una geometria de coordinació planoquadrada ideal ( $D_{4h}$ ) està condicionada pel lligand oxamato, un lligand de camp feble que portarà a configuracions atòmiques fonamentals d'alt spin, és a dir, de màxima multiplicitat, en tots els sistemes. Per altra banda, la simetria molecular  $C_{2v}$  de l'estructura model imposa que els cinc orbitals tipus  $d$  de l'ió metàl·lic central es transformin d'acord a les RIs  $a_1(d_{x^2}$  i  $d_{z^2-y^2})$ ,  $a_2(d_{yx})$ ,  $b_1(d_{zx})$ , i  $b_2(d_{zy})$  (veure Figura 4.9). Per això, *a priori* vam considerar que la configuració atòmica fonamental i el spin local de l'ió central  $M(\text{II})$  del sistema model variarien seguint els valors resumits en la Taula 4.3.

Pel que fa referència als estats originats per la interacció isotròpica entre els estats doblet dels ions de coure i el  $S_M$  de l'ió  $M^{\text{II}}$  central, i tal i com ja hem vist en la secció anterior segons la descripció del fenomen mitjançant el Hamiltonià de Heisenberg, s'espera una estructura dels estats de spin regular com la que es descriu a la Figura 4.7.

4.3 Resultats i discussió

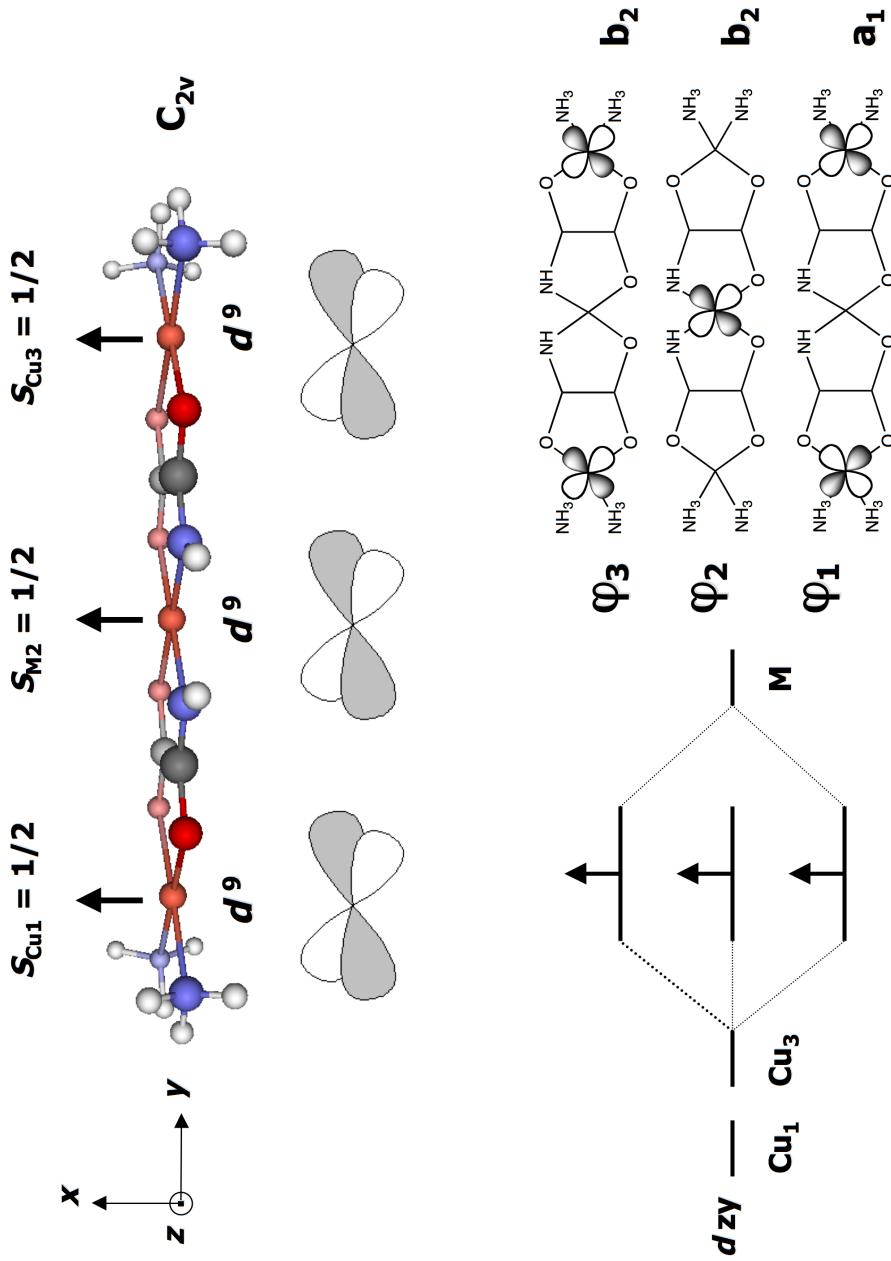
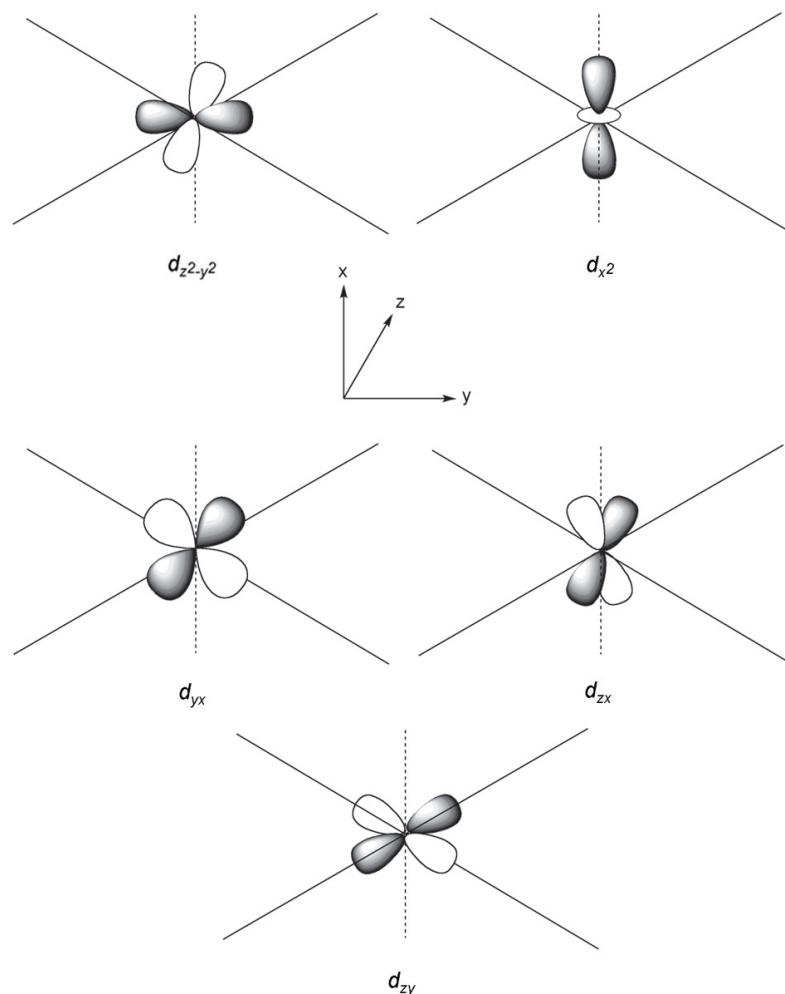


Figura 4.8: Orbitals magnètics en el model trinuclear de core lineal.



**Figura 4.9:** Representació esquemàtica dels orbitals de valència  $d$  dels centres metàl·lics.

### 4.3.3 Descripció CASPT2 de l'espectre

A nivell CASSCF vam trobar que la configuració electrònica en l'ió M(II) segons la TCC no és la més estable en alguns dels sistemes estudiats. En aquesta secció mostrarem els espectres obtinguts a nivell CASPT2 i discutirem el valor de l'acoblament magnètic trobat en funció de la configuració



### 4.3 Resultats i discussió

129

**Taula 4.3:** Resum de les configuracions atòmiques fonamentals i el spin local de l'ió M(II) en la sèrie estudiada.

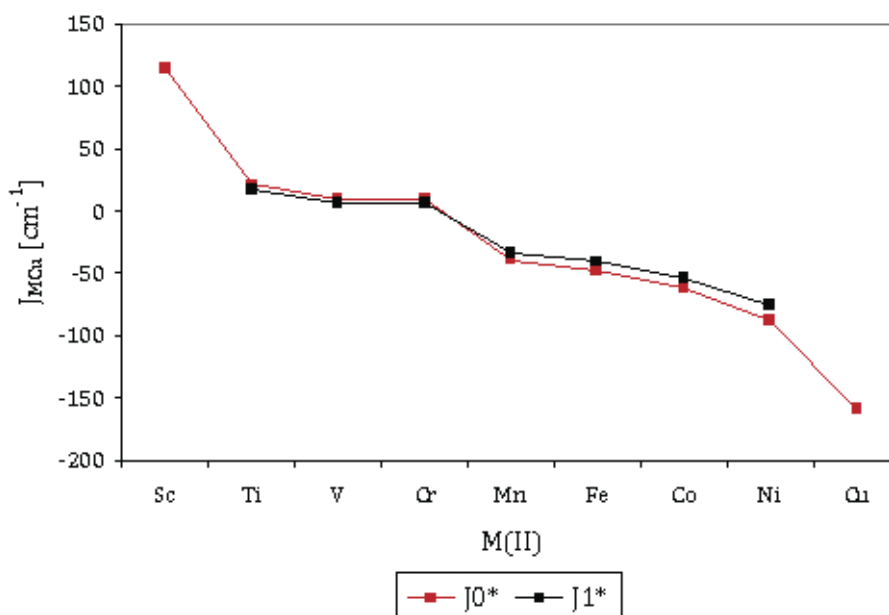
M <sup>II</sup>	$d^n$	Configuració fonamental	$S_M$
Sc	$d^1$	$(a_1)^1$	$\frac{1}{2}$
Ti	$d^2$	$(a_1)^1(a_1)^1$	1
V	$d^3$	$(a_1)^1(a_1)^1(a_2)^1$	$\frac{3}{2}$
Cr	$d^4$	$(a_1)^1(a_1)^1(a_2)^1(b_1)^1$	2
Mn	$d^5$	$(a_1)^1(a_1)^1(a_2)^1(b_1)^1(b_2)^1$	$\frac{5}{2}$
Fe	$d^6$	$(a_1)^2(a_1)^1(a_2)^1(b_1)^1(b_2)^1$	2
Co	$d^7$	$(a_1)^2(a_2)^2(b_1)^1(a_1)^1(b_2)^1$	$\frac{3}{2}$
Ni	$d^8$	$(a_1)^2(a_2)^2(b_1)^2(a_1)^1(b_2)^1$	1
Cu	$d^9$	$(a_1)^2(a_2)^2(b_1)^2(a_1)^2(b_2)^1$	$\frac{1}{2}$
Zn	$d^{10}$	$(a_1)^2(a_2)^2(b_1)^2(a_1)^2(b_2)^2$	0

electrònica de l'ió central M(II).

#### 4.3.3.1 Acoblament magnètic segons la configuració de M(II) predita pel camp cristal·lí

En aquest apartat analitzarem el valor obtingut de  $J_{MCu}$  i  $J_{CuCu}$  tenint en compte la configuració electrònica de M(II) teòrica que prediu la TCC. Tots els càlculs es van fer usant el mateix conjunt de base anomenat B5, una base que ja vam veure en el capítol 3 que era suficient. A la Figura 4.10 es mostra els resultats per  $J_{MCu}$  en funció de l'ió M(II). El càlcul de l'espectre en els sistemes construïts amb V, Cr, Mn i Fe va donar problemes d'estats intrusos els quals van ser corregits amb la tècnica d'*imaginary level shift* (*is*). L'asterisc que surt en el gràfic fa referència a aquests quatre sistemes corregits amb l'aplicació d'un *is* de [0.2 – 0.9] Hartree.

De la tendència dels valors de  $J_{MCu}$  s'observa com hi ha un canvi de comportament de ferromagnètic a antiferromagnètic del Sc al Cu. En el sistema de Sc  $J$  pren un valor de  $J > 0$ , és a dir, ferromagnètic, el qual va decreixent regularment fins al sistema de Mn on el canvi de signe significa un canvi de comportament cap a antiferromagnètic. Aquest comportament va creixent fins al sistema de Cu. Veiem que  $J$  evoluciona en funció del

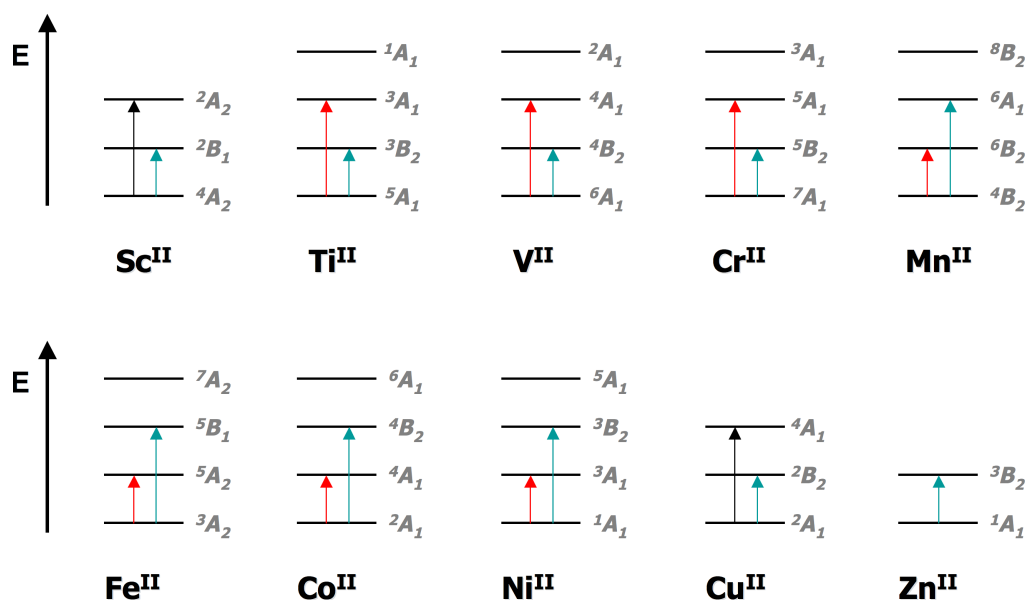


**Figura 4.10:** Gràfica de tendència dels valors de  $J_{MCu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) obtinguts a nivell CASPT2 en funció de M(II) o  $d^n$ . Valors obtinguts amb la base B5.

nombre d'electrons desaparellats en M(II). El Zn(II) és un ió diamagnètic perquè no té electrons desaparellats, per això aquest sistema no té  $J_{MCu}$ . A més a més, veiem que els valors de  $|J|$  augmenten en disminuir el nombre d'electrons desaparellats, fet que està en concordança amb l'observació de Chaudhuri que amb l'augment del nombre d'electrons desaparellats la força de les interaccions antiferromagnètiques veïnes  $J_{MCu}$  decreix [183]. A la Figura 4.11 es mostra l'espectre trobat per a cada sistema. Com es pot veure, l'ordre dels estats coincideix amb l'ordre que prediu el Hamiltonià de Heisenberg i, sigui quina sigui la naturalesa de la interacció Cu(II)–M(II), el spin dels estats varia de manera monòtona en relació a la seva energia denotant així que l'estructura dels estats de spin és regular. Quan l'estat fonamental té la multiplicitat (o spin total) més baixa, amb  $J < 0$ , l'energia creix en augmentar la multiplicitat, mentre que quan l'estat fonamental té la multiplicitat més alta, amb  $J > 0$ , l'energia creix en disminuir la multiplicitat. Les fletxes en color roig i verd corresponen a les diferències d'energia associades al càlcul de  $J_0$  i  $J_{CuCu}$ , respectivament.

### 4.3 Resultats i discussió

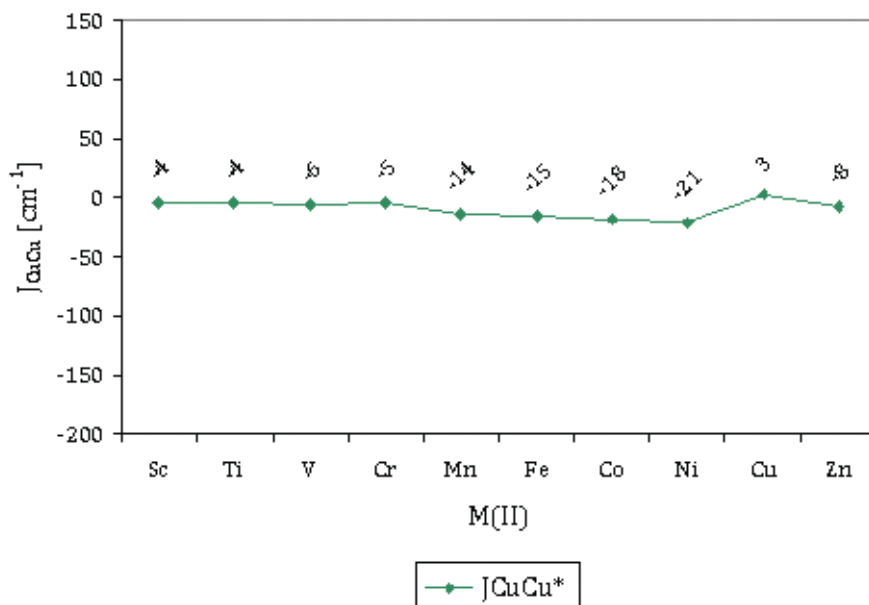
131



**Figura 4.11:** Ordre energètic dels estats magnètics en l'espectre CASPT2 de cada sistema CuMCu. Els estats magnètics s'han obtingut tenint en compte que la configuració electrònica en M(II) és la que prediu la TCC.

En comparar la constant d'acoblament experimental pel sistema real de Cu–Cu–Cu amb l'obtinguda a nivell CASPT2,  $J_{exp} = -379$  vs  $J_{CASPT2} = -159$  cm<sup>-1</sup>, veiem que aquesta última només aconseguix reproduir un 42% del valor experimental. Vam intentar millorar aquest resultat incrementant la base en el metall de DZVP a TZVP però el valor obtingut de  $J$  va ser el mateix. Per aquesta raó, vam procedir a millorar la correlació inclosa en el càlcul ampliant l'espai actiu mínim amb un orbital virtual per a cada orbital magnètic, és a dir, un CAS de 3 electrons i 6 OMs. El que vam obtenir és  $J = -167$  cm<sup>-1</sup> una aproximació bastant allunyada encara del valor experimental. Per a obtenir un acoblament més fort a nivell CASPT2 s'hauria d'ampliar l'espai actiu amb alguns orbitals dels lligands pont [45]. No obstant, CASPT2 basat en un CAS mínim reproduïx correctament les tendències de l'acoblament experimental.

Els resultats que s'han descrit al llarg d'aquest treball confirmen que



**Figura 4.12:** Gràfica de tendència dels valors de  $J_{CuCu}$  ( $cm^{-1}$ ) obtinguts a nivell CASPT2 en funció de M(II) o  $d^n$ .

l'acoblament pot ser propagat a llargues distàncies, però *a priori* què podem esperar de la magnitud de la interacció entre els coures terminals separats l'un de l'altre per 10.3 Å aproximadament? Existeix una equació que Coffman i Buettner van desenvolupar l'any 1979 mitjançant anàlisis estadístiques [184], la qual relaciona una constant d'acoblament límit o  $J_{limit}$  amb la distància o  $r$  entre dos centres magnètics interactuants amb spins locals de 1/2:

$$J_{limit}(cm^{-1}) = -1.35 \times 10^7 \exp[-1.80r(\text{Å})] \quad (4.3.5)$$

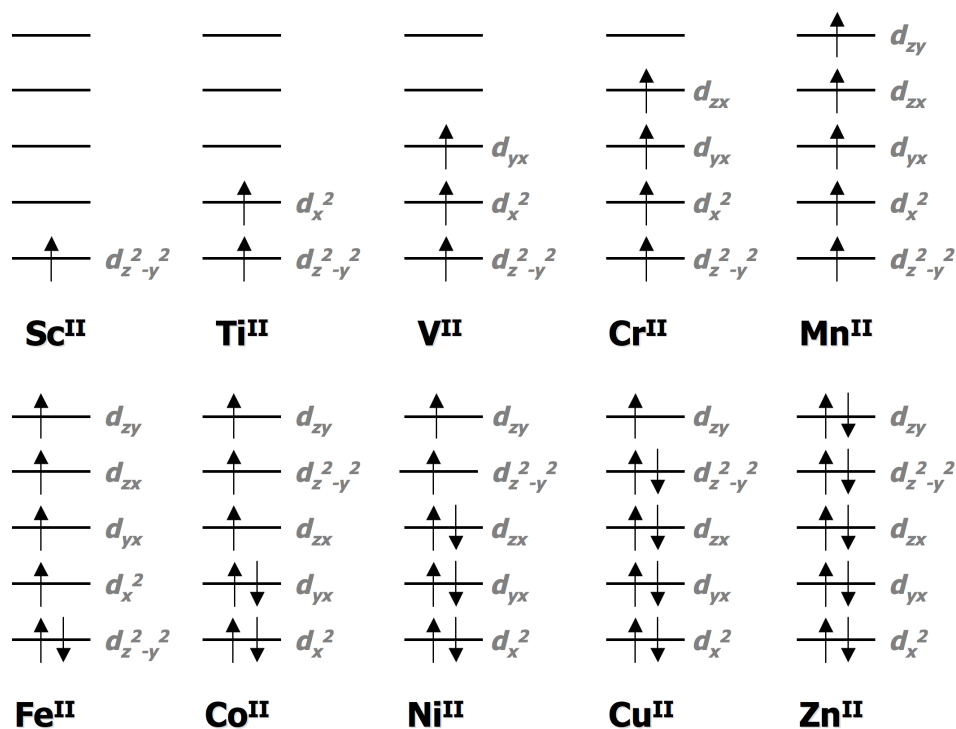
El valor deduït de  $J_{limit}$  per al nostre model és de  $-0.13 \text{ cm}^{-1}$ , a partir del qual podem pensar que aquesta interacció serà quasi inexistent i podria negligir-se. No obstant, el que prediuen els càlculs CASPT2 és que la interacció existeix. Dels valors obtinguts per  $J_{CuCu}$  en cada sistema, a la Figura 4.12 es pot observar com aquests romanen petits evidenciant el caràcter feble de la interacció. Exceptuant el sistema on M=Cu, en tots els casos es tracta de  $J < 0$  caracteritzant així l'acoblament entre coures terminals com antiferromagnètic. Pel que fa al sistema de Cu, quan es va

reproduir el càlcul CASPT2 amb el CAS doblat el valor que en vam obtenir és de  $-5 \text{ cm}^{-1}$ , en concordança amb la naturalesa AF de l'acoblament trobada. Vam calcular com li afectava a  $J$  substituir en M ions diamagnètics com són els de Zn(II) ( $d^{10}$ ) i Sc(III) ( $d^0$ ), i veiem que l'acoblament entre els ions terminals no desapareix sinó que manté el mateix ordre de magnitud, ( $J_{CuCu} = -8 \text{ cm}^{-1}$  en ambdós sistemes de Zn(II) i Sc(III)). Respecte al signe de  $J_{13}$ , la simple alternància faria esperar que si  $J_{12}$  és negativa  $\Rightarrow \uparrow_1 \downarrow_2$ ,  $J_{13}$  hauria de ser en tot cas positiva  $\Rightarrow \uparrow_1 \downarrow_2 \uparrow_3$ . Tenint present això i que els valors de l'acoblament es troben en el límit de precisió del càlcul, posarem èmfasi només en el caràcter feble de l'acoblament predit a aquest nivell de càlcul.

#### 4.3.3.2 Acoblament magnètic segons la configuració de M(II) fonamental

Vam comprovar com la configuració atòmica en M(II) extreta de la teoria del camp cristal·lí no és la més estable en alguns dels sistemes analitzats. Per aquesta raó, vam tornar a calcular els espectres a partir de les configuracions més estables. En aquest apartat exposarem els resultats obtinguts i els compararem amb els anteriors.

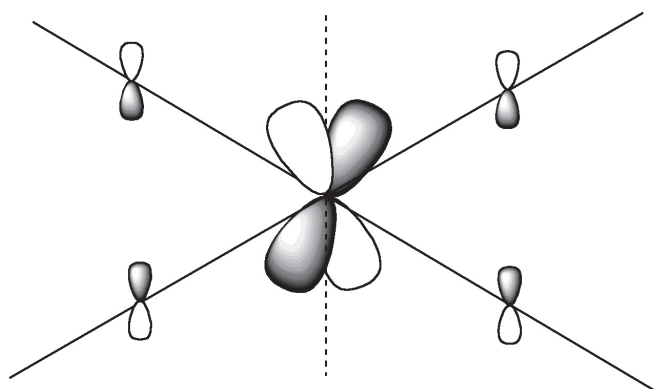
Les configuracions fonamentals en M(II) segons la TCC i resumides a la Taula 4.3 no són les més estables pels sistemes de Sc(II), Ti(II), V(II), Fe(II) i Co(II). L'ocupació més estable trobada de la capa de valència  $3d$  de M(II) en cada sistema és la que es descriu a la Figura 4.13. Es pot observar com en tots els sistemes els orbitals  $a_1(d_{z^2-y^2}, d_{x^2})$  són els que s'ocupen preferentment contràriament al que hom podria esperar. En comprovar l'energia a nivell CASSCF dels SOMOs amb gran pes en les components  $3d$  de M en cada sistema vam veure que els OMs  $a_1(d_{z^2-y^2}, d_{x^2})$  són gairebé en tots els casos els OMs amb l'energia més baixa. A tall d'exemple, les energies relatives quan tots els orbitals  $3d$  es troben monoocupats, com és en el cas del sistema de Mn(II), és  $a_1(d_{z^2-y^2}) < a_2(d_{yx}) < b_1(d_{zx}) < a_1(d_{x^2}) < b_2(d_{zy})$ . Aquesta ordenació orbital·lica es pot justificar tenint en compte que el pla basal dels MT en el model està format per un Lp conjugat [3]. Puix que les energies relatives del conjunt d'orbitals  $d_{z^2-y^2}$ ,  $d_{zx}$  i  $d_{yx}$  (conjunt  $t_{2g}$  en simetria  $O_h$ ) depenen de les interaccions  $\pi$  en i fora del pla entre l'ió M(II) i els lligands en el pla basal, això fa que l'orbital



**Figura 4.13:** Ocupació més estable de la capa de valència 3d de M en cada sistema. L'ordre dels OAs no és energètic.

$d_{z^2-y^2}$  s'estabilitzi lleugerament respecte als altres dos orbitals o, el que és el mateix, que la interacció  $\pi$  fora del pla desestabilitzi els orbitals  $d_{yx}$  i  $d_{zx}$  (veure Figura 4.14).

Com a conseqüència, aquest canvi en l'ocupació fonamental de M(II) es tradueix en espectres magnètics diferents. En comparar a nivell energètic els espectres obtinguts en l'apartat anterior amb els obtinguts a partir de la configuració electrònica més estable, a la Taula 4.4 observem com es diferencien significativament en els sistemes de Sc i Ti. Mentre la diferència d'energia associada a  $J_{MCu}$  no canvia tot i canviar les ocupacions en els ions de V(II), Fe(II) i Co(II), en el Sc(II) i Ti(II) la constant d'acoblament passa de ser ferromagnètica a pràcticament negligible. Així, veiem que el fet



**Figura 4.14:** Desestabilització  $\pi$  dels OAs  $3d_{zx}$  i  $3d_{yx}$  de  $M(II)$  en la configuració més estable.

de monoocupar els orbitals  $d_{z^2-y^2}$  en l'ió  $Sc(II)$  i,  $d_{z^2-y^2}$  i  $d_{x^2}$  en l'ió  $Ti(II)$  condueix a aquest comportament magnètic del sistema trinuclear. En el cas de  $J_{CuCu}$  es va comprovar com no hi ha una diferència significativa en funció de l'espectre d'on es calcula. Aquests càlculs CASPT2 es van repetir amb la base B3 perquè és amb la que es van portar a terme els càlculs DDCI. Amb aquesta base de menys qualitat vam identificar les mateixes configuracions més estables. En comparar els espectres teòric i estable vam observar els mateixos canvis en les diferències d'energia que amb la base B5, ja que com vam veure en el capítol 3 la base no afecta de manera significativa al valor de la constant d'acoblament.

**Taula 4.4:** Comparació entre  $J_{MCu} = J_0$  ( $cm^{-1}$ ) calculada a partir de l'espectre teòric i el més estable amb la base B5.

M(II)	$J_{MCu}$	
	Teòric	Estable
Sc(II)	114.6	0.0
Ti(II)	21.0	-0.6
V(II)	10.0	7.6
Fe(II)	-47.8	-48.5
Co(II)	-62.1	-60.6

Aquesta diferència en el comportament de  $J_{MCu}$  en els sistemes amb Ti(II) i Sc(II) ens va portar a fer un estudi més en profunditat en aquests sistemes. Concretament, vam calcular el valor de  $J_{MCu}$  segons l'orbital  $d$  monoocupat en l'ió Sc(II) i en Ti(II). A la Taula 4.5 s'observa com en els dos ions el valor de  $J$  varia en funció de quina sigui la monoocupació en la capa de valència. A nivell CASSCF, totes les configuracions en els dos ions originen espectres típicament ferromagnètics on l'estat fonamental és el de spin més alt, i en conseqüència prediu  $J > 0$ . En incloure la correlació electrònica dinàmica de manera variacional (DDCI) veiem que passa el mateix, exceptuant la configuració  $(a_1)^1(a_1)^1$  en el Ti(II) on l'espectre calculat és el típic per a un compost antiferromagnètic. Aquesta inversió es deu a què estem en el límit d'incertesa del càlcul. Quan la inclusió de la correlació dinàmica la fem pertorbativament (CASPT2) s'obté el mateix espectre que en els càlculs variacionals i  $J$  molt aproximades al seu valor DDCI. Però l'efecte de la inclusió de la correlació dinàmica via CASPT2 pot provocar inversió en l'ordre energètic dels estats respecte als espectres variacionals [169]. De fet, això és el que ens va passar en els tres espectres marcats amb asterisc a la Taula 4.5. En aquests casos el valor de  $J$  és poc fiable, doncs a diferència que en els càlculs variacionals l'energia CASPT2 dels estats pot estar per sobre o per sota respecte a la seva energia exacta.

Pel que fa referència a la inversió d'estats que es va trobar en els espectres d'aquests tres sistemes, a la Figura 4.15 es representa esquemàticament la distorsió CASPT2 de l'ordre dels estats obtinguda. La separació energètica entre estats segons Heisenberg s'ha descrit negligint  $J_{CuCu}$  de l'expressió de l'energia. Per l'ió Sc(II) amb configuració  $(a_1)^1$  (esquema esquerre), observem que l'estabilització dels dos doblets és massa gran en comparació a l'estat quartet. De fet, aquesta estabilització és tan gran que deixen el quartet com l'estat excitat de més energia. En conseqüència,  $J$  serà negativa i l'estat fonamental és un doblet. En contrast, l'energia relativa dels dos doblets és l'esperada. Per altra banda, quan la configuració de l'ió és  $(a_2)^1$  (esquema central) observem que l'estabilització de l'estat doblet de simetria  $A_2$  es troba fortament sobreestimada respecte a la del quartet, mentre que l'energia relativa dels estats quartet i doblet amb simetria  $B_1$  és l'esperada. Així, la  $J$  associada a la diferència d'energia  ${}^4B_1 - {}^2A_2$  serà negativa. Per últim, per la configuració  $(a_1)^1(a_1)^1$  del Ti(II) (esquema dret) veiem que tots els estats es troben massa estabilitzats respecte al quintet. Mentre l'energia relativa dels estats  ${}^3A_1 - {}^3B_2$  és l'esperada, l'estat fonamental no



### 4.3 Resultats i discussió

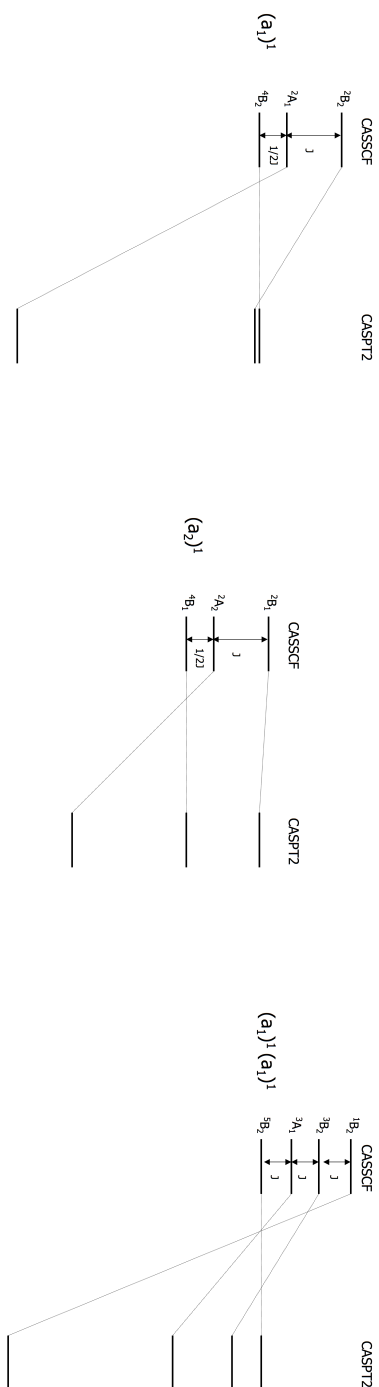
137

**Taula 4.5:**  $J_{MCu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) en funció de l'orbital  $d$  ocupat. L'asterisc indica inversió d'estats en l'espectre. En el Ti(II)  $J_{MCu} = J_0$ .

Ocupació	Configuració	$J_{MCu}$		
		CASSCF	DDCI	CASPT2
<b>Sc(II)</b>				
$d_{z^2-y^2}$	$(a_1)^1$	1.1	2.0	0.0*
$d_{yx}$	$(a_2)^1$	1.7	–	1.4*
$d_{zx}$	$(b_1)^1$	11.2	–	114.6
<b>Ti(II)</b>				
$d_{z^2-y^2}, d_{x^2}$	$(a_1)^1(a_1)^1$	0.4	-3.0	-0.6*
$d_{x^2}, d_{yx}$	$(a_1)^1(a_2)^1$	3.0	12.2	11.4
$d_{yx}, d_{zx}$	$(a_2)^1(b_1)^1$	5.1	24.3	21.0

ho és ja que passa a ser l'estat  $^1B_2$ . El fet que el valor de  $J$  difereixi segons la diferència d'energia d'on el calculem, per exemple en el cas del Ti  $J(^3A_1 - ^5B_2) = -5.7$ ,  $J(^3B_2 - ^3A_1) = 3.8$  i  $J(^1B_2 - ^3B_2) = -9.9 \text{ cm}^{-1}$ , mostra que aquests espectres no segueixen els esperats del Hamiltonià de Heisenberg.

Respecte a l'estabilitat energètica de les configuracions de l'ió central M(II) vam trobar que pel Sc(II) la configuració electrònica més estable és  $(a_1)^1$  i pel Ti(II) és  $(a_1)^1(a_1)^1$ . En aquests sistemes, l'ordre d'estabilitat de les configuracions decreix de  $(a_1)^1 > (a_2)^1 > (b_1)^1$  i  $(a_1)^1(a_1)^1 > (a_1)^1(a_2)^1 > (a_2)^1(b_1)^1$ , respectivament. Pel que fa a les configuracions amb l'orbital  $d_{zy}$  monoocupat va ser impossible convergir-ne cap estat. D'aquests resultats veiem que seria molt interessant tenir un lligand que estabilitzés la configuració  $(b_1)^1$  en CuScCu ja que d'aquesta manera obtindríem una molècula amb interaccions fortament ferromagnètiques.



**Figura 4.15:** Comparació de les energies relatives dels estats en l'espectre CASSCF i CASPT2 dels sistemes de Sc(II) amb configuracions (a<sub>1</sub>)<sup>1</sup> (esquerra) i (a<sub>2</sub>)<sup>1</sup> (centre) i Ti(II) configuració (a<sub>1</sub>)<sup>1</sup>(a<sub>1</sub>)<sup>1</sup> (dreta). Com a referència s'ha pres l'estat de spin de multiplicitat més alta.

### 4.3.4 Descripció DDCI de l'espectre

En aquest apartat analitzarem les tendències dels valors de  $J_{MCu}$  i  $J_{CuCu}$  en la sèrie CuMCu mitjançant el mètode DDCI. Els espectres es van calcular tenint en compte la configuració electrònica en M(II) que s'espera segons la TCC, excepte en el sistema amb Sc(II) en el que no es va poder realitzar per motius de convergència. Tots els càlculs els vam fer usant la base B3. Els orbitals dedicats els vam calcular a nivell DDCI1 i diagonalitzant la matriu  $\rho_{dif} = \rho_Q - \rho_{D_1}$  obtinguda entre els estats més i menys estable de l'espectre.

Al principi, vam tenir molts problemes per convergir els estats de l'espectre. Costava molt establir el càlcul i quan per fi convergia l'estat trobat no era el correcte, és a dir, la funció d'ona obtinguda no corresponia a les obtingudes analíticament en la primera part del capítol. Vam comprovar com les funcions pròpies finals obtingudes tenien la simetria de spin trencada de tal manera que l'efecte de la contaminació de spin en l'energia no era negligible. Això és causa directa de què l'algoritme del programa CASDI treballa amb determinants de Slater com a base enlloc de funcions d'estat expressades en configuracions (*configuration state functions* o CSFs). L'execució dels càlculs imposant la simetria de spin en les funcions d'estat solventava l'instabilitat dels càlculs però no la seva convergència a l'estat de spin d'interès. Finalment, vam trobar la solució realitzant la diagonalització de la matriu mitjançant l'ús de vectors de prova. Aquests vectors eren els determinants del CAS de més pes obtinguts a nivell CASCI. És important recalcar que per la correcta convergència en el cas dels càlculs DDCI iteratius o IDDCI va ser necessari obtenir uns vectors de partença nous en cada iteració calculats també a nivell CASCI i utilitzant els orbitals naturals obtinguts en la iteració anterior. Per tant, l'origen del problema de convergència era la combinació de buscar uns estats molt propers en energia, tenir uns vectors de prova inadequats i l'efecte de la ruptura de la simetria de spin en les funcions. Aquesta metodologia de càlcul la vam aplicar al càlcul DDCI i totes les seves variants.

Un cop solventat el tema de la convergència, vam establir la fiabilitat del valor de  $J$  quan aquest és calculat sense tenir en compte el 100% de la IC. Per fer-ho, vam estudiar l'estabilitat del valor de  $J_{DDCI}$  respecte a la truncació de l'expansió IC del càlcul en el sistema CuCuCu perquè en aquest el càlcul DDCI complet és computacionalment tractable sense gran cost i, a

**Taula 4.6:** Estabilitat dels valors DDCI de  $J_{MCu}$  i  $J_{CuCu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) amb el truncament de l'expansió IC en el sistema CuCuCu.

% OM	Determinants	% IC	$J_{MCu}$	% $J_{DDCI}$	% $J_{exp}$	$J_{CuCu}$
20	116464	1	-107	55		2
40	1359932	9	-184	94		4
60	3590959	25	-191	98		23
70	5818850	40	-194	99		14
80	8304777	57	-196	101		5
100	14644329	100	-195	100	52	0

més, disposem del seu espectre experimental. Si observem el comportament dels valors de  $J$  amb el percentatge dels determinants de la IC inclosos en l'expansió a la Taula 4.6, veiem que el valor de  $J_{MCu}$  s'estabilitza al voltant del 10% de la dimensió de la IC. Pel que fa al valor de  $J_{CuCu}$ , aquest roman estable en la descripció d'un acoblament feble. Per consegüent, establim que a partir del 10% de l'espai DDCI inclòs el valor de  $J$  és fiable. Per altra banda, veiem que reproduïm tant el signe com l'ordre de magnitud del valor experimental de  $J_{MCu}$ , però, tot i que és una aproximació lleugerament millorada respecte al valor CASPT2, només aconseguim reproduir el 52% del valor de l'acoblament. Per últim, subratllem el canvi de signe de  $J_{CuCu}$  amb el 100% de la IC ( $-0.4 \text{ cm}^{-1}$ ) coincidint així amb les prediccions CASPT2 i de l'equació 4.3.5. Malauradament, no disposem de dades experimentals per aquesta interacció però el fet de ser una interacció molt feble, això és, un valor de  $|J|$  molt petit, la fa més sensible a l'error relatiu en la truncació de l'espai IC.

Calibrada la metodologia de càlcul vam procedir a determinar l'espectre de cada sistema en la sèrie CuMCu descrits en la Figura 4.11. Els càlculs DDCI cal que parteixin d'un conjunt òptim de OMs adaptats a la simetria puntual de l'estructura model. La manera més simple d'obtenir-los és minimitzant a nivell ROHF l'energia del determinant de Slater únic que descriu a l'estat de multiplicitat més alta. A més a més, els orbitals magnètics obtinguts a nivell CASSCF pels estats singlet i triplet en un complex binuclear CuCu són pràcticament idèntics [165]. Per això, tots els càlculs DDCI van ser executats partint dels OMs CASSCF obtinguts en l'estat de multiplicitat de spin més alta i tenint en compte l'espai actiu complet mínim

### 4.3 Resultats i discussió

141

**Taula 4.7:** Constants d'acoblament  $J_{MCu}$  i  $J_{CuCu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculades a nivell DDCI per als sistemes CuMCu. Valors obtinguts amb la Base B3.

M	$J_0$	$J_1$	$J_{CuCu}$	% OM	% IC
Ti	24.3	24.3	0.5	68	34
V	10.3	10.3	1.6	55	19
Cr	9.6	9.6	3.5	45	10
Mn	-29.1	-29.3	1.9	33	3
Fe	-32.8	-33.1	3.3	45	10
Co	-45.8	-46.2	3.4	52	15
Ni	-70.5	-72.3	7.1	87	71
Cu	-195.4	-	-0.4	100	100
Zn	-	-	-0.6	100	100

i només de valència en cada cas. Tal i com hem observat amb els espectres teòrics CASPT2, a nivell DDCI també presenten una estructura dels estats de spin respecte a l'energia regular en tots els sistemes. A la Taula 4.7 es recullen els valors de  $J_0$  i  $J_1$  referents a  $J_{MCu}$ , i de  $J_{CuCu}$  obtinguts en funció del % d'espai IC inclòs en l'expansió DDCI calculada per a la descripció de l'estat de multiplicitat més baixa (que implica les dimensions més altes de l'espai). Tal i com s'extreu dels valors obtinguts per  $J_{MCu}$ , la seva tendència en la sèrie calculada variacionalment coincideix amb el que hem vist a nivell CASPT2. Contràriament al que hem observat a nivell CASPT2, veiem que variacionalment la interacció entre els coures terminals és ferromagnètica excepte en els sistemes de Cu i Zn, tot i que en tots els casos la magnitud d'aquest acoblament és molt petit. Cal senyalar que el percentatge màxim de la IC inclòs en els càlculs dels sistemes de Ti..Ni és superior al 10%, excepte en el sistema de Mn, la qual cosa suma fiabilitat als resultats obtinguts. No obstant, pels sistemes de Cr, Mn i Fe va ser necessari truncar més del 50% de la base dels OMs dedicats per portar a terme els càlculs la qual cosa situen els resultats en el límit de confiança del mètode ja que a aquests ordres de truncació poden produir-se desviacions del valor DDCI [71]. Sobretot aquestes poden produir-se en els resultats de  $J_{CuCu}$  per tractar-se aquests de diferències d'energia encara més petites, de l'ordre de  $10^{-6}$  Hartree, i trobar-se així no només en el límit de confiança del mètode sinó també en el seu límit de precisió.

Els càlculs DDCI realitzats d'aquesta manera tenen un clar desavantatge i és que en escollir com a OMs de partença els optimitzats en l'estat de multiplicitat de spin més alta afavoreix energèticament a aquest estat, amb un efecte final en el valor de la constant d'acoblament. Per tal de millorar la qualitat de la descripció i alhora fer que els resultats siguin independents dels OMs de partença vam aplicar el mètode DDCI de manera iterativa o IDDCI. A la Figura 4.16 comparem les tendències de  $J$  en funció de  $d^n$  obtingudes a nivell DDCI i IDDCI. Amb l'ús d'orbitals naturals iterats front els CASSCF en el càlcul DDCI veiem que s'aconsegueix una reproducció acurada de  $J_{exp} = -379 \text{ cm}^{-1}$  en el sistema de Cu ja que el valor de la constant obtinguda quasibé dobla el valor DDCI ( $J_{IDDCI} = -311$  vs  $J_{DDCI} = -195 \text{ cm}^{-1}$ ). En els altres sistemes, siguin ferro o antiferromagnètics, observem la mateixa tendència d'augmentar la magnitud de  $J$  a l'introduir l'efecte de la correlació dinàmica en els OMs, és a dir, millorar la flexibilitat dels orbitals actius i així la descripció del fenomen d'interacció magnètica. Contràriament, l'efecte IDDCI sobre el valor DDCI de  $J_{CuCu}$  es va observar que era negligible. Per altra banda, en tots els sistemes la norma de la projecció de les funcions d'ona DDCI en l'espai format pels determinants del CAS és coincident entre els estats optimitzats en cada iteració i molt similar entre iteracions, sent sempre el seu valor aproximadament 0.9, i per tant esdevenint comparables en la infomació inclosa.

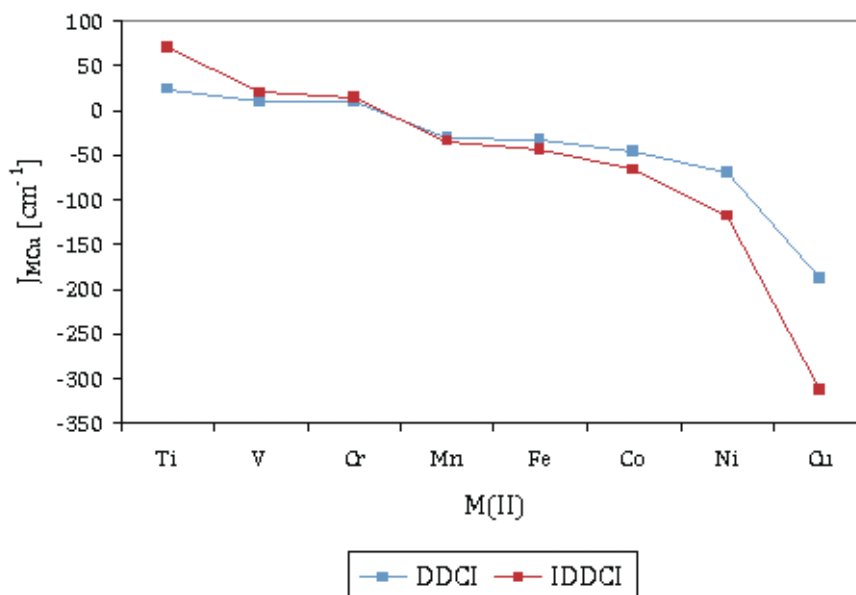
Pel que fa a les densitats de spin calculades per a cada estat magnètic vam veure que segueixen el mateix patró en tota la sèrie ja que concorden exactament amb les funcions pròpies de spin descrites en l'apartat 4.3.1.1. Si prenem com a exemple els valors de les densitats de spin obtingudes en el sistema CuNiCu recollits a la Taula 4.8, observem per l'estat més baix en energia, el singlet  $^1A_1$ , que evidentment no presenta densitat de spin. Això és degut a la compensació de spin dels dos electrons associats al Ni amb els dos electrons associats als àtoms de coure i que es pot veure en la descripció a ordre zero de la funció pròpia de spin trobada per aquest estat de manera formal (on  $a$  i  $b$  pertanyen a l'ió Ni(II) i  $c$ ,  $d$  als de Cu(II)):

$$\Psi(0,0) = \frac{1}{\sqrt{12}} [2 |ab\bar{c}\bar{d}\rangle + 2 |\bar{a}bcd\rangle - |(a\bar{b} + \bar{a}b)(c\bar{d} + \bar{c}d)\rangle]$$

El primer estat excitat correspon a l'estat triplet d'igual simetria a l'estat fonamental,  $^3A_1$ , on la densitat de spin en els tres àtoms té el mateix signe, i per tant spins paral·lels, però tant en l'àtom central com en els terminals

### 4.3 Resultats i discussió

143



**Figura 4.16:** Efecte del mètode iteratiu DDCI sobre el valor DDCI de  $J_{MCu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

el valor de la densitat correspon al de la meitat del nombre d'electrons desaparellats associat a cada metall indicant que les densitats de dos electrons han estat compensades. En la funció d'ona veiem com existeix sobre l'àtom de Ni un triplet local definit com una mescla de triplet amb  $M_s = 1$  i un de naturalesa multiconfiguracional amb  $M_s = 0$ . En els àtoms de coure hi observem el mateix tipus de triplets locals explicant les densitats de spin obtingudes:

$$\Psi(1, 1) = \frac{1}{4}(2|ab(c\bar{d} + \bar{c}d)\rangle - 2|(a\bar{b} + \bar{a}b)cd\rangle)$$

El següent estat excitat superior en energia correspon a l'estat triplet de diferent simetria al de l'estat fonamental,  ${}^3B_1$ , on només trobem densitat de spin en l'àtom central. El fet que en aquest cas en els àtoms de coure no hi hagi densitat de spin es troba justificada pel singlet local en aquests àtoms:

$$\Psi(1, 1) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|ab(c\bar{d} - \bar{c}d)\rangle)$$

**Taula 4.8:** Poblacions de spin ( $\mu_B$ ) de Mulliken calculades a nivell DDCI per al sistema CuNiCu. Són valors de població de spin total per àtom metàl·lic.

M	Estats			
	$^1A_1$	$^3A_1$	$^3B_2$	$^5A_1$
Ni	0.000	0.911	1.837	1.840
Cu	0.000	0.414	0.001	0.819

Finalment, l'estat més alt en energia correspon a l'estat quintet,  $^5A_1$ , on les densitats de spin en els tres àtoms tenen el mateix signe i el seu valor coincideix amb el spin total esperat en cada àtom:

$$\Psi(2, 2) = |abcd\rangle$$

#### 4.3.5 Descripció $CAS_{ext}$ de l'espectre

En aquesta última secció presentarem els resultats obtinguts mitjançant variants del mètode DDCI proposades com a aproximació al càlcul IDDCI complet. Vam testar tres tipus de càlcul DDCI no iterats: (1) usant com a orbitals de partença els optimitzats a nivell CASSCF i posteriorment promitjats (Promig); (2) estenent el CAS mínim amb orbitals del lligand projectats  $|l\rangle$ ,  $CAS_{ext}$ , i efectuat el càlcul a nivell DDCI1; (3) com en (2)  $CAS_{ext}$  però a nivell DDCI2. En l'anterior capítol, aquestes tècniques van donar bon rendiment en ser aplicades en un sistema heterobinuclear i, per aquest motiu, les vam aplicar de nou en aquests sistemes més complexos. Comprovarem si les conclusions extretes amb sistemes heterobinuclears poden ser extrapolades als sistemes heterotrinuclears.

En tots els sistemes els orbitals promig es van obtenir mitjançant els orbitals CASSCF optimitzats en els estats fonamental i excitat més alt en energia perquè vam comprovar que era el promig que donava millors resultats. Aquests orbitals van ser usats per al càlcul DDCI definint com a espai actiu complet el mínim, és a dir, el que només incorpora els orbitals i



**Taula 4.9:** CAS usats en aquesta secció ( $n_e/n_{orb}$ ).

M	CAS <sub>min</sub>	CAS <sub>ext</sub> mínim	CAS <sub>ext</sub>
Sc	(3/3)	–	(9/6)
Ti	(4/4)	(8/6)	(12/8)
V	(5/5)	(11/8)	(15/10)
Cr	(6/6)	(14/10)	–
Mn	(7/7)	–	–
Fe	(6/6)	(16/11)	–
Co	(5/5)	–	(15/10)
Ni	(4/4)	–	(12/8)
Cu	(3/3)	–	(9/6)
Zn	(2/2)	–	–

electrons magnètics. Pel que fa referència als càlculs amb CAS estès, en un principi vam estendre el CAS mínim amb tants OMs amb caràcter de Lp pur o  $|l\rangle$  com orbitals magnètics hi ha. No obstant, en els sistemes de V, Cr, Mn, Fe i Co la gran dimensió de l'expansió IC (veure taula a la Figura 4.17) ens va obligar a fer ús de la transformació a orbitals dedicats virtuals per reduir l'espai IC. Addicionalment en els sistemes de V, Cr i Fe, per reduir la dimensió de l'espai IC i fer-lo tractable, vam haver de reduir també el CAS<sub>ext</sub>, al que hem anomenat CAS<sub>ext</sub> mínim, excloent-ne els orbitals  $|l\rangle$  de simetries perpendiculars o  $\pi$  al pla del Lp ja que com vam veure en el capítol anterior i també tot seguit la inclusió d'aquests OMs té poc efecte. Per últim, en el sistema de Cr va ser necessari, a més, efectuar el càlcul dels orbitals dedicats primer a nivell CASPT2 per reduir la base de OMs, ja que sinó ni el càlcul a nivell DDCI1 era possible. En el cas del sistema CuMnCu, la dimensió és tan gran que vam desestimar el seu càlcul perquè el màxim percentatge de l'espai IC que aconseguíem incloure a nivell DDCI1 era només d'un 7% a un gran cost computacional. Com es veu per l'estat de menys multiplicitat de spin, el càlcul del nombre de determinants de l'espai DDCI2 superava ja les possibilitats del programa. A la Taula 4.9 hi ha un resum dels diferents CAS usats en els càlculs d'aquesta secció.

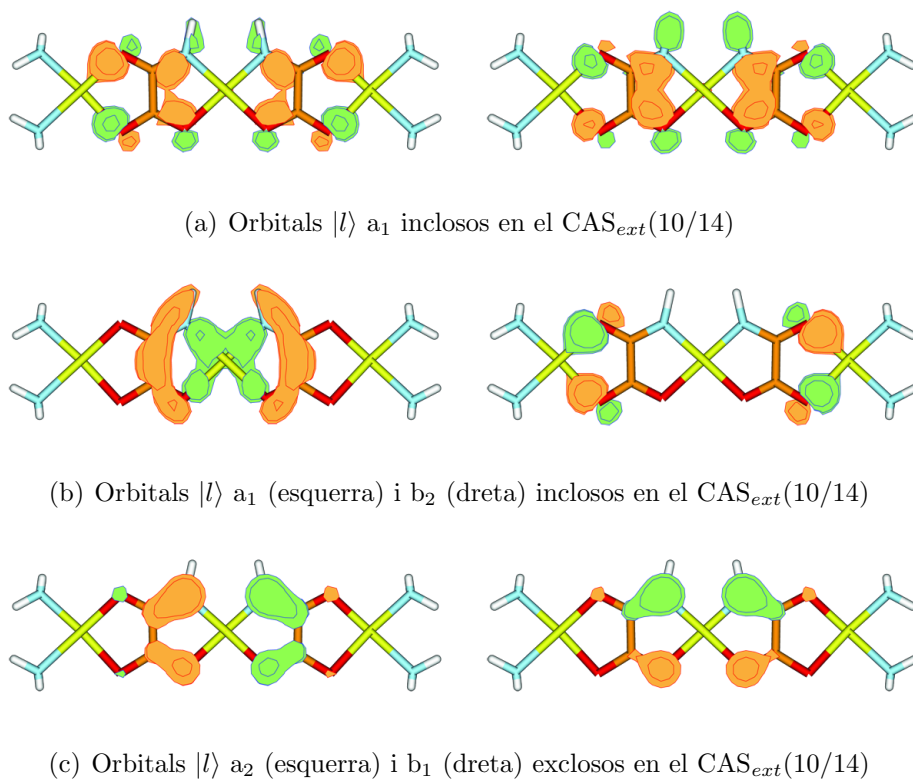
Per altra banda, a la Figura 4.18 es mostra la forma dels orbitals  $|l\rangle$  calculats pel sistema CuCrCu, dels quals se'n va generar un per orbital magnètic. Aquests van ser calculats a partir dels orbitals promig, que en

## Compostos trinuclears CuMCu

146

CASmin*DDCl3	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
S <sub>M</sub> +1	6.536.128	11.958.307	21.365.793	35.154.064	54.213.576	36.137.245	23.251.479	13.158.629	6.725.008
S <sub>M</sub>		36.049,752	87.434.887	191,756,711	385.906.882	195.061,296	95.350.303	39.707,478	
S <sub>M</sub> -1	14.233.298	50.929.720	167.187.612	483.046.516	1.254.176.035	488.213.656	182.328.527	56.002.388	14.644.329
CASex*DDCl1	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
S <sub>M</sub> +1	429.430	1.626.928	1.819.336	7.807.586	33.003.149	15.957.806	8.246.072	1.929.326	441.442
S <sub>M</sub>		4.812.320	7.500.298	39.365.312	197.357.184	75.525.144	31.306.312	5.761.600	
S <sub>M</sub> -1	960.904	6.762.752	14.466.310	96.518.714	592.642.454	178.930.465	58.258.029	8.121.680	987.638
CASex*DDCl2	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
S <sub>M</sub> +1	2.335.890	11.218.616	8.470.850	28.401.762	237.819.791	122.488.412	67.027.564	12.765.334	2.269.872
S <sub>M</sub>		29.771.040	31.499.158	125.485.172	1.197.892.538	493.765.690	219.472.452	34.049.348	
S <sub>M</sub> -1	4.857.470	40.653.184	58.552.164	290.957.422	NO	1.090.131.109	386.187.787	46.597.368	4.725.426
CASmin	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
S <sub>M</sub> +1	(3/3)	(4/4)	(5/5)	(6/6)	(7/7)	(6/6)	(9/9)	(4/4)	(3/3)
S <sub>M</sub>	1	4	7	12	15	14	13	8	1
S <sub>M</sub> -1	5	10	28	57	115	65	52	20	5
CASex*	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
S <sub>M</sub> +1	(6/9)	(8/12)	(9/11)*	(10/14)*	(12/17)*	(11/16)*	(10/15)	(8/12)	(6/9)
S <sub>M</sub>	12	24	16	56	196	132	132	38	12
S <sub>M</sub> -1		112	130	588	2.604	1.184	1.052	224	
S <sub>M</sub> -1	44	192	394	2.296	12.796	3.764	2.712	400	46

**Figura 4.17:** Nombre total de determinants de les funcions d'ona DDCl amb el 100% de la IC en cada sistema, calculades segons la mida de l'espai actiu i el nivell de càlcul DDCl. L'asterisc és indicador d'aquells sistemes pels quals van tenir que excloure del CAS<sub>ext</sub> aquells OMs  $|l\rangle$  amb simetries perpendiculars al Lp.



**Figura 4.18:** Orbitals projectats  $|l\rangle$  determinats en el sistema de CuCrCu.

aquest cas corresponen al promig dels OMs optimitzats en els estats  ${}^7A_1$  i  ${}^3A_1$ . Es va comprovar l'efecte de l'amplitud del CAS en el valor de  $J$  en els sistemes Ti i V i es va confirmar com no incloure en el CAS els OMs  $|l\rangle$  amb simetria  $\pi$  (els OMs (c) en el sistema de Cr) només provoca una diferència de  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ . D'aquesta manera es confirma que tant en sistemes bi- com trinuclears només la inclusió en el CAS dels OMs  $|l\rangle$  de la simetria  $\sigma$  on es dona el superintercanvi és suficient per a una correcta descripció de la constant d'acoblament, car els OMs  $|l\rangle$  amb simetria  $\pi$  respecte al pont tenen poc efecte en el fenomen.

D'acord amb aquestes consideracions es van portar a terme els tres tipus de càlculs els resultats dels quals s'adjunten a les Taules 4.10. Observant els valors de  $J_{MCu}$  en la subtaula (a) veiem que mitjançant els tres mètodes obtenim valors de  $J$  d'igual signe i similar ordre de magnitud al valor IDDCI, tot i que, sorprenentment, el mètode de càlcul amb què aconseguim millors

aproximacions és  $CAS_{ext}/DDCI1$  a diferència del que vam observar en els sistemes binuclears. Consistentment, tots els mètodes s'aproximen més al valor IDDCI de  $J$  en els sistemes predits com antiferromagnètics que en els ferromagnètics. Mentre en els sistemes antiferromagnètics els  $\%J$  assolits es troben al voltant del 80%, en els ferromagnètics ho fan al voltant del 50%. Això indica que la correlació electrònica introduïda en els orbitals actius mitjançant el procediment  $CAS_{ext}$  té un efecte energètic més significatiu en la descripció de sistemes antiferromagnètics que ferromagnètics. Tot i que es desconeix tots els detalls del tipus de correlació que s'inclou en l'espai IC amb aquest procediment, aquests resultats suggereixen que la correlació introduïda a aquests nivells de càlcul no inclou tots els efectes de l'acoblament. A més, sembla que a aquests nivells de càlcul, aquest procediment prima els efectes antiferromagnètics d'acord amb la inclusió de les configuracions LMCT+S [40, 60]. Això estaria d'acord amb l'important paper compensador que hi manca per la no inclusió de les excitacions  $1h - 2p$  en aquest procediment [60]. Si comparem els valors de  $J$  assolits entre el mètode DDCI partint dels OMs promig i els  $CAS_{ext}$  en els sistemes ferromagnètics, no observem una gran diferència, mentre que en els sistemes antiferromagnètics la variació és més notable.

El fet que el mètode  $CAS_{ext}/DDCI1$  és amb el que obtenim percentatges de  $J_{IDDCI}$  més grans amb un nombre de determinants de l'espai IC inclòs en l'expansió de les seves funcions d'ona menor respecte als altres dos mètodes (veure subtaula (c)) està en concordança amb la sobreestimació de  $J$  intrínseca del mètode causada per la falta de determinants com els  $1h - 2p$  [43, 185]. No obstant, si ens centrem en el sistema de Cu perquè és amb l'únic que el càlcul DDCI complet va progressar, veiem que la millor aproximació s'obté amb el mètode  $CAS_{ext}/DDCI2$ . Per últim, en comparar els valors obtinguts de  $J$  amb el mètode DDCI amb orbitals promig i amb orbitals optimitzats en sols un estat es veu com el primer compensa l'efecte de biaix cap a l'estat en el que s'han optimitzat els orbitals típic del segon. Pel que fa referència als valors de  $J_{CuCu}$  (subtaula (b)), els resultats són consistents entre els diferents mètodes en predir un acoblament feble, tot i que els valors més comparables s'obtenen entre càlculs DDCI.

Adicionalment, vam estudiar l'espectre generat en el sistema de Sc quan aquest àtom es troba en la configuració electrònica més estable, que recordem és la que Sc(II) col·loca el seu únic electró desparellat en el OA  $3d_{z^2-y^2}$ ,

### 4.3 Resultats i discussió

**Taula 4.10:** Comparació del valor obtingut de  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) mitjançant les variants del mètode DDCI amb el mètode IDDCI.

(a) $J_{MCu}$				
M	IDDCI	Promig	$CAS_{ext}/DDCI1$	$CAS_{ext}/DDCI2$
Ti	70.3	24.2	30.8	27.5
V	20.8	9.9	11.3	10.1
Cr	14.6	7.5	8.3	6.5
Mn	-34.2	-29.5	-	-
Fe	-44.6	-33.1	-41.7	-20.9
Co	-65.1	-55.4	-79.1	-53.1
Ni	-118.6	-73.6	-112.4	-109.1
Cu	-311.1	-191.2	-239.8	-243.4

(b) $J_{CuCu}$				
M	IDDCI	Promig	$CAS_{ext}/DDCI1$	$CAS_{ext}/DDCI2$
Ti	0.2	0.5	-0.1	-0.1
V	1.7	0.0	0.0	-0.1
Cr	3.7	0.0	0.0	0.1
Mn	2.8	1.7	-	-
Fe	4.8	3.2	0.9	0.8
Co	5.1	8.2	1.4	0.2
Ni	7.7	2.5	3.8	4.6
Cu	-0.8	-0.4	-0.7	-0.7

(c) Dimensió de l'espai de determinants de la IC de l'estat de multiplicitat de spin més baixa.

M	Nombre determinants			
	CAS Espai	$CAS_{min}$ DDCI	$CAS_{ext}$ DDCI1	$CAS_{ext}$ DDCI2
Ti	$17 \times 10^6$	$7 \times 10^6$	$41 \times 10^6$	$41 \times 10^6$
V	$32 \times 10^6$	$14 \times 10^6$	$47 \times 10^6$	$47 \times 10^6$
Cr	$48 \times 10^6$	$47 \times 10^6$	$26 \times 10^6$	$26 \times 10^6$
Mn	$38 \times 10^6$	-	-	-
Fe	$49 \times 10^6$	$41 \times 10^6$	$44 \times 10^6$	$44 \times 10^6$
Co	$27 \times 10^6$	$48 \times 10^6$	$35 \times 10^6$	$35 \times 10^6$
Ni	$40 \times 10^6$	$8 \times 10^6$	$46 \times 10^6$	$46 \times 10^6$
Cu	$15 \times 10^6$	$1 \times 10^6$	$5 \times 10^6$	$5 \times 10^6$

mitjançant aquestes tècniques variacionals. Com que la constant d'acoblament entre Sc–Cu calculada a nivell DDCI hem vist que és de  $2.0 \text{ cm}^{-1}$  (Taula 4.5), el propòsit d'aquest estudi és el de comparar el rendiment DDCI respecte al de les seves variants en el límit de precisió del mètode DDCI. Com era d'esperar l'espectre obtingut amb tots els procediments coincideix amb el DDCI, el qual presenta l'estat  $^4B_2$  com el més baix en energia o fonamental amb densitats de spin del mateix signe i valor al voltant de  $1 \mu_B$  en cada ió metàl·lic, seguit per un estat excitat  $^2A_1$  amb densitat de spin sobre Sc(II) pròxima a  $1 \mu_B$  i nul·la en els Cu(II), i un últim estat doblet més alt en energia,  $^2B_2$ , i amb densitats de spin de signe contrari entre Sc i Cu amb un valor atòmic aproximat de  $0.3$  i  $-0.5 \mu_B$ , respectivament. La constant d'acoblament és doncs positiva i, com es pot observar a la Taula 4.11, els tres procediments es mostren estables en l'ordre de magnitud de  $J$  tan petit en el que ens trobem, tant en la caracterització de la interacció Sc–Cu com la Cu–Cu.

**Taula 4.11:**  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculades en el sistema CuScCu mitjançant diverses estratègies DDCI: DDCI i IDDCI amb CAS(3/3) i orbitals de partença optimitzats a nivell CASSCF en l'estat quartet i orbitals naturals, respectivament; DDCI amb CAS(3/3) i OMs de partença promig;  $CAS_{ext}(6/9)/DDCI1$  i  $CAS_{ext}(6/9)/DDCI2$ .

OMs (i) Espai	CASSCF	NATURALS DDCI	Promig	Projectats	
				DDCI1	DDCI2
$J_{MCu}$	2.0	4.7	1.9	0.8	0.4
$J_{CuCu}$	-0.1	-0.4	-0.1	0.0	0.0

En aquest punt és convenient avaluar la qualitat dels resultats respecte al cost computacional d'aquestes tècniques. Com hem vist en el sistema CuCuCu, les millors aproximacions teòriques aconseguides de l'espectre experimental ( $J_{MCu} = -379 \text{ cm}^{-1}$ ) han estat amb les tècniques variacionals IDDCI amb CAS mínim ( $J_{MCu} = -311 \text{ cm}^{-1}$ ,  $82\% J_{exp}$ ) i  $CAS_{ext}/DDCI2$  ( $J_{MCu} = -243 \text{ cm}^{-1}$ ,  $64\% J_{exp}$ ). Tenint present el gran cost computacional del mètode DDCI iterat considerem que una aproximació del  $60\%$  a la constant d'acoblament magnètic amb la metodologia del  $CAS_{ext}/DDCI2$  és acceptable a canvi d'un cost computacional prou més assequible. A més a més, aquest procediment segueix sent una bona opció davant un DDCI complet impossible de dur a terme.

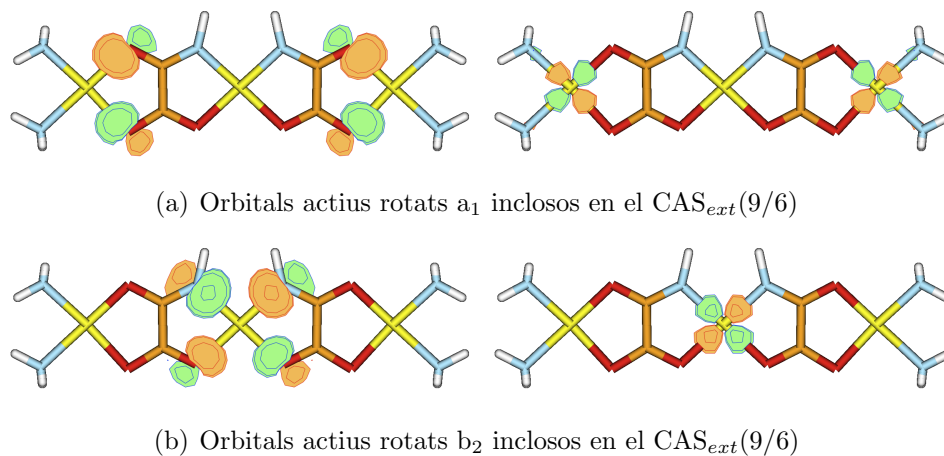
#### 4.3.5.1 Anàlisi *Valence-Bond* (VB)

En aquest apartat analitzarem la funció d'ona obtinguda en els càlculs CAS<sub>ext</sub>/DDCI2 per a racionalitzar la tendència de l'acoblament magnètic observada al llarg de la sèrie de complexos CuMCu. Els orbitals canònics deslocalitzats no donen una representació prou adequada per una anàlisi clara ja que els mecanismes usuals d'intercanvi cinètic i transferència de càrrega lligand-metall no es poden quantificar fàcilment en aquest esquema. L'anàlisi es veu facilitada efectuant una transformació unitària dels orbitals actius que permet localitzar-los centrant-los en els àtoms de coure, l'ió central M o els lligands, tot mantenint l'ortogonalitat. L'expressió de la funció d'ona en aquesta base d'orbitals no afecta l'energia però en permet una lectura en termes de configuracions Valence-Bond. La racionalització usual basada en el model d'Anderson de l'acoblament magnètic es basa en la importància relativa dels determinants neutres ( $\text{Cu}^{2+} - \text{M}^{2+} - \text{Cu}^{2+}$ ) front als determinants iònics, en els que un electró és transferit d'un centre metàl·lic a un altre.

El pes de les contribucions LMCT també es determina en el càlcul. Un pes gran en els determinants iònics està relacionat amb un intercanvi cinètic eficient i, per tant, amb un acoblament antiferromagnètic important. Pesos grans en les contribucions LMCT també estan relacionats amb l'estabilització d'estats electrònics amb alineament antiparal·lel dels spins. S'han publicat anàlisis exhaustives de l'acoblament antiferromagnètic, però els sistemes ferromagnètics han estat molt menys estudiats.

Hem seguit la recepta descrita al treball de Sadoc i col. [181] per obtenir orbitals actius de tipus atòmic pur. En aquesta representació, les cues de deslocalització entorn dels àtoms pràcticament s'eliminen, el que té una important conseqüència en l'anàlisi de la funció d'ona, com comentarem més endavant. A la Figura 4.19 s'adjunta la forma dels orbitals actius en el CAS<sub>ext</sub> del sistema CuCuCu un cop rotats.

La Taula 4.12 conté els resultats més importants de l'anàlisi VB de les funcions d'ona dels diferents sistemes. No s'han inclòs el sistema CuMn-Cu, per culpa de l'extrema grandària de l'expansió de la IC, ni el sistema CuScCu, ja que només mostra contribució de la configuració neutra. Els resultats de la taula corresponen a l'estat de multiplicitat més alta però els



**Figura 4.19:** Orbitals actius rotats de tipus atòmic pur determinats en el sistema de CuCuCu.

**Taula 4.12:** Pesos (en %) de les configuracions neutres, transferència de càrrega lligand→metall (LMCT) i doble LMCT (DLMCT) en la funció d'ona  $CAS_{ext}/DDCI2$  de l'estat electrònic amb el moment de spin més alt.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Neutres	74.3	73.2	79.5	–	68.2	64.5	61.8	60.1
LMCT(L→Cu)	17.8	17.4	11.4	–	12.4	13.2	14.8	14.4
LMCT(L→M)	–	1.4	2.7	–	12.0	13.2	14.3	16.0
DLMCT	–	1.3	0.8	–	2.8	3.4	3.1	4.3
Total	92.1	93.4	94.4	–	95.4	94.3	95.0	95.2



de multiplicitat més baixa mostren tendències idèntiques. La suma de les contribucions llistades comprenen del 92 al 95% de les contribucions, mentre que la resta, corresponent a configuracions externes al  $CAS_{ext}$ , no s'ha analitzat.

Una primera observació de la taula mostra un resultat sorprenent: l'absència de contribucions iòniques, fins i tot en el complex CuCuCu, que presenta antiferromagnetisme moderat. Possiblement aquesta absència es degui al caràcter molt localitzat dels orbitals centrats en el metall, que confereix una energia molt elevada als determinants iònics i impedeix que tinguin contribució significativa a la funció d'ona.

Si ens centrem primer en els sistemes amb acoblament antiferromagnètic, amb metall central Fe, Co, Ni i Cu, observem al llarg de la sèrie un increment regular de l'acoblament conjuntament amb un descens clar del pes dels determinants neutres en la funció d'ona: de pràcticament el 70% pel sistema amb Fe, al 60% pel sistema amb Cu. Igualment, les configuracions LMCT guanyen importància al llarg d'aquesta sèrie. Analitzant aquesta contribució amb més detall s'observa que els canvis més importants corresponen a la transferència de càrrega al metall central, mentre que la transferència als àtoms de coure extrems es manté aproximadament constant en un 12-14%. El pes de les configuracions de doble transferència de càrrega lligand-metall, DLMCT, es deu també principalment a processos que impliquen l'ió central. La reducció del pes dels determinants neutres combinada amb l'augment de transferència de càrrega lligand-metall cap a l'ió central relaciona l'augment de l'acoblament antiferromagnètic amb l'electronegativitat del metall central.

Els sistemes ferromagnètics mostren tendències menys clares. El pes de les contribucions de transferència de càrrega augmenta lleugerament de menys de 0.1% pel Ti a aproximadament 3% pel Cr, més electronegatiu. No obstant, la tendència en el pes del determinant neutre és més difícil d'interpretar. L'agut augment d'aquest pes de V a Cr pot ser atribuïble a l'inusual estat d'oxidació del Cr. El pes molt baix de les configuracions LMCT relacionades amb el metall central en la funció d'ona indiquen absència de contribucions antiferromagnètiques i que l'acoblament magnètic està dominat per l'intercanvi directe, d'acord amb el feble acoblament ferromagnètic d'aquests complexos.

Com a perspectiva, seria un exercici interessant repetir l'anàlisi Valence-Bond de la funció d'ona expressada amb orbitals semilocalitzats, sense eliminar completament les cues de deslocalització entorn dels àtoms metàl·lics. Se'n podria extreure una interpretació de l'acoblament magnètic en termes més usuals de pes de determinants neutres front a iònics, que permetria contrastar la que acabem de presentar en termes de determinants neutres front a configuracions de transferència de càrrega.

### 4.3.6 Comparació entre DDCI i CASPT2

Arribats en aquest punt, és adient fer una comparació entre totes les metodologies usades per tal de treure conclusions respecte al seu rendiment en sistemes trinuclears. Com es pot observar a la Taula 4.13 les tres metodologies descriuen la mateixa tendència dels valors de  $J_{MCu}$  determinats en la sèrie, això és, coincideixen en el caràcter de la interacció i en el seu ordre de magnitud relatiu entre sistemes. A més, a nivell numèric veiem que les tres metodologies arriben a valors molt propers entre si en cada sistema sobretot en els sistemes de tres a cinc electrons desaparellats en l'ió M(II). En els sistemes amb zero, un o dos electrons desaparellats les desviacions són una mica més grans. Per tal de validar els nostres resultats i avaluar la precisió de càlcul dels mètodes hem adjuntat en la taula valors de  $J$  experimentals trobats en la bibliografia per a sistemes trinuclears anàlegs, és a dir, de característiques geomètriques similars a la del nostre model (entorns de coordinació, estructura del complex, estructura electrònica). Com es pot observar, només hem trobat dades experimentals de la constant d'acoblament en els sistemes de la sèrie amb comportament antiferromagnètic. Atès que en complexos reals els ions de Ni(II) i Mn(II) majoritàriament els trobem amb una geometria octaèdrica (oct.) i en el cas de l'àtom de crom l'estat d'oxidació més freqüent és +3 i la geometria de coordinació també octaèdrica, vam recalculat  $J_{MCu}$  a nivell CASPT2 per aquestes estructures afegint dues molècules d'aigua coordinades en les posicions apicals. Com es veu a la taula, aquests canvis no tenen un efecte significatiu ni en el signe ni en l'ordre de magnitud de la interacció. En comparar les constants d'acoblament experimentals amb les calculades veiem que, efectivament, la interacció d'intercanvi magnètic té caràcter antiferromagnètic en ordre creixent de Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II) i que els tres mètodes

### 4.3 Resultats i discussió

155

**Taula 4.13:** Comparació dels valors de  $J_{MCu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) calculats per a la sèrie de sistemes trinuclears mitjançant les estratègies: CASPT2, IDDCI i  $\text{CAS}_{ext}/\text{DDCI2}$ . S'han inclòs els valors de  $J$  experimentals trobats en la bibliografia en sistemes similars.

M	CASPT2	IDDCI	$\text{CAS}_{ext}/\text{DDCI2}$	$J_{exp}$
Sc(II)	114.6	–	–	–
Ti(II)	21.0	70.3	27.5	–
V(II)	10.0	20.8	10.1	–
Cr(II)	9.8	14.6	6.5	–
Cr(III) (oct.)	12.1	–	–	–
Mn(II)	–38.7	–34.2	–	–
Mn(II) (oct.)	–42.8	–	–	–36.0[187]–33.8[172]
Fe(II)	–47.8	–44.6	–20.9	–
Co(II)	–62.1	–65.1	–53.1	–56.2[188]–51.3[186]
Ni(II)	–87.5	–118.6	–109.1	–
Ni(II) (oct.)	–60.8	–	–	–85.8[188]–98.7[189]
Cu(II)	–159.0	–311.1	–243.4	–353.6[189]
Zn(II)	–8.1	–1.2	–	–4.3[188]–1.6[189]

determinen els valors de  $J$  amb bona precisió. Senyalar que la interacció  $J_{MnCu}$  en el sistema trinuclear de Mn és pràcticament igual que en el binuclear estudiat en el capítol anterior com es pot veure tant de les dades experimentals adjuntades com dels resultats obtinguts. L'electronegativitat dels metalls de transició augmenta de Mn a Cu. Això fa que les contribucions a l'energia de les configuracions LMCT esdevinguin més importants i, en conseqüència, el valor de  $J$  sigui més gran. Aquesta tendència també es pot justificar amb el model de Kahn i Briat [14, 15] que diu que com més electro-negatiu és l'ió M(II) major serà el recobriment entre els orbitals magnètics i major el valor de  $|J_{AF}|$ . També està d'acord amb el model orbital magnètic de Kahn, que prediu que el valor de  $|J_{AF}|$  decreix amb l'increment del nombre d'electrons desaparellats a causa d'un menor solapament entre orbitals magnètics diferents [186].

Pel que fa als sistemes ferromagnètics, s'han trobat dades experimentals dels metalls V i Cr involucrats en complexos amb estructures lleugerament diferents a la del nostre model. La diferència més evident és que

els hem trobat amb el seu estat d'oxidació més estable, és a dir, V(IV) o  $d^1$  i Cr(III) o  $d^3$ , els quals són equiparables electrònicament als ions Sc(II) i V(II), respectivament. Trobem l'ió de V(IV) formant el catió vanadil o  $\text{VO}^{2+}$  i coordinat a un Lp oxalato formant un complex trinuclear lineal  $\text{Cu(II)-Lp-VO-Lp-Cu(II)}$  però on aquest hi té una geometria octaèdrica i els àtoms de coure una geometria de piràmide de base quadrada [190]. Si bé en el treball de Cortés i col. no van poder determinar el valor de  $J_{MCu}$ , en base a l'espectre de ressonància de spin electrònic o ESR obtingut pel complex van concloure que existeix interacció V-Cu i van estimar que es trobarà en un ordre de magnitud de  $0 < |J| < 1 \text{ cm}^{-1}$ , tot i que no en van poder especificar el signe. En el mateix treball van sintetitzar i estudiar les propietats magnètiques d'un complex heterobinuclear anàleg al trinuclear per al qual van trobar una interacció V(IV)-Cu(II) ferromagnètica de l'ordre de  $0.94 \text{ cm}^{-1}$ . A més, trobem altres exemples on en complexos CuVO el caràcter de la interacció és ferromagnètica com en [191] on ho és moderadament i en [192] amb una  $J = 118 \text{ cm}^{-1}$  entre d'altres. En el cas de l'ió Cr(III) l'hem trobat unit a l'ió Cu(II) mitjançant diversos tipus de Lp i formant estructures diverses, però cal destacar que en la majoria de casos amb constants d'acoblament ferromagnètiques [193-197]. Finalment, tot i que no és possible contrastar les constants d'acoblament calculades amb experimentals de compostos anàlegs, les constants ferromagnètiques observades en compostos similars ens permeten proposar que el caràcter de l'intercanvi magnètic és ferromagnètic. A més a més, el fet que trobem un intercanvi magnètic de caràcter ferromagnètic entre ions VO(IV) i Cu(II) en un compost trinuclear lineal més complex,  $\text{VO-Cu-VO}$ , on els ions es troben units per Lp oxamido sintetitzat recentment [198], valida la capacitat de predicció dels mètodes de càlcul usats en sistemes acoblats ferromagnèticament i reforça la utilitat d'aquests de cara a la seva aplicació en el disseny de compostos estructuralment més complexes. No obstant, a causa de la manca de dades experimentals pels sistemes CuScCu, CuTiCu, CuVCu i CuCrCu i vist els nostres resultats no podem respondre la pregunta formulada en el treball de Bordas i col. [43] de si els procediments  $\text{CAS}_{ext}/\text{DDCI1}$  i  $\text{CAS}_{ext}/\text{DDCI2}$  són igual d'adequats per calcular  $J$  ferromagnètiques.

Per últim, hem observat en la bibliografia que experimentalment la interacció d'intercanvi entre ions de coure(II) terminals no pot ser deduïda fàcilment. Per això, molts dels treballs experimentals en sistemes trinucle-

ars que podem trobar gairebé no en donen dades concretes. Això és degut a què l'extracció de valors tan petits de  $J$  no poden ser determinats a partir de dades de susceptibilitat magnètica, encara que aquestes s'hagin obtingut de mesures molt acurades [3]. El que sí trobem són estudis magnètics en sistemes Cu(II)–Zn(II)–Cu(II) on l'ió Zn(II) en ser diamagnètic permet fer l'estimació d'aquesta interacció. Com es veu a la Taula 4.13, els valors experimentals trobats concorden amb les prediccions CASPT2 i DDCI vistes en seccions anteriors ja que trobem una interacció feble entre els ions metàl·lics. Notar, que els valors de  $-4.3$  i  $-1.6$   $\text{cm}^{-1}$  per dos ions de Cu(II) separats per més de  $10$  Å són de l'ordre de magnitud del límit proposat per l'equació empírica 4.3.5 ( $-0.13$   $\text{cm}^{-1}$ ), tot i que existeixen compostos amb valors de  $J_{CuCu}$  encara més petits i propers a aquest límit com és el cas de  $-0.76$   $\text{cm}^{-1}$  [187].

Respecte a les esmentades desviacions dels espectres calculats, els mètodes CASPT2, DDCI i  $CAS_{ext}$  reproduïen correctament l'ordre relatiu dels estats de spin de l'espectre de Heisenberg (veure Taules 4.14(a) i 4.14(b)). Pel que fa al mètode CASPT2, s'observa una desviació dels valors de  $J_{MCu}$  extrets de diferents arrels. Aquesta desviació sempre provoca que  $|J_0(\text{CASPT2})| > |J_1(\text{CASPT2})|$  (veure Figura 4.10 pàgina 130). En observar la relació  $Q_1$  de la diferència d'energia associada a  $J_0$  en l'espectre CASPT2 respecte al de Heisenberg, veiem com en el primer es troba fortament sobrevalorat en tots els sistemes. En observar la desviació CASPT2 pel que fa a la diferència d'energia associada a  $J_{CuCu}$ , es pot veure com aquesta no és tan important com en  $J_0 = J_{MCu}$ . Això vol dir que el càlcul CASPT2 no estabilitza suficientment l'estat excitat  $S_M$  d'igual simetria a l'estat fonamental. Es comprova així que l'energia de l'estat excitat  $S_M$  associat al càlcul de  $J_0$  és la que discrepa més en referència al que s'estima del Hamiltonià de Heisenberg, ja que és fortament subestimada en cada sistema. A més, aquesta desviació CASPT2 és més gran en els sistemes ferromagnètics que en els antiferromagnètics. Concretament, el valor d'aquesta desviació va d'un valor màxim del 43% en el sistema de Cr(II) (4 electrons desaparellats) fins al seu valor mínim de 16% en el de Co(II) (3 electrons desaparellats). Fruit d'aquestes observacions, podem dir que l'estimació CASPT2 de  $J_{MCu}$  és més adient obtenir-la a partir de la diferència d'energia entre els estats de multiplicitat màxima ( $S_M+1$ ) i mínima ( $S_M-1$ ) en l'espectre, sempre i quan aquest mantingui l'ordre relatiu entre els estats establert pel Hamiltonià de Heisenberg.

**Taula 4.14:** Desviació respecte a l'espectre de Heisenberg dels espectres calculats amb CASPT2, DDCI i CAS<sub>ext</sub>/DDCI2. Deviacions calculades mitjançant la relació o Q entre les diferències d'energia relatives  $\frac{(E_{ij}-E_{ij})}{(E_{ij}-E_{ij})}$  associades a  $\frac{J_0}{J_1}$  en  $Q_1$  i a  $\frac{J_{CuCu}}{J_1}$  en  $Q_2$ .

(a) Heisenberg						
M $\frac{(E_{ij}-E_{ij})}{(E_{ij}-E_{ij})} \propto Q$	Espectre Heisenberg					
	$Q_1$		$Q_2$			
Sc(II)	–		$\frac{(E_{22}-E_{11})}{(E_{33}-E_{11})} = \frac{1}{3}$			
Ti(II)	$\frac{(E_{33}-E_{11})}{(E_{44}-E_{11})} = \frac{2}{3}$		$\frac{(E_{22}-E_{11})}{(E_{44}-E_{11})} = \frac{1}{3}$			
V(II)	$\frac{(E_{33}-E_{11})}{(E_{44}-E_{11})} = \frac{5}{8} = 0.625$		$\frac{(E_{22}-E_{11})}{(E_{44}-E_{11})} = \frac{3}{8} = 0.375$			
Cr(II)	$\frac{(E_{33}-E_{11})}{(E_{44}-E_{11})} = \frac{3}{5} = 0.6$		$\frac{(E_{22}-E_{11})}{(E_{44}-E_{11})} = \frac{2}{5} = 0.4$			
Mn(II)	$\frac{(E_{33}-E_{44})}{(E_{11}-E_{44})} = \frac{5}{12} = 0.416$		$\frac{(E_{22}-E_{44})}{(E_{11}-E_{44})} = \frac{7}{12} = 0.583$			
Fe(II)	$\frac{(E_{33}-E_{44})}{(E_{11}-E_{44})} = \frac{2}{5} = 0.4$		$\frac{(E_{22}-E_{44})}{(E_{11}-E_{44})} = \frac{3}{5} = 0.6$			
Co(II)	$\frac{(E_{33}-E_{44})}{(E_{11}-E_{44})} = \frac{3}{8} = 0.375$		$\frac{(E_{22}-E_{44})}{(E_{11}-E_{44})} = \frac{5}{8} = 0.625$			
Ni(II)	$\frac{(E_{33}-E_{44})}{(E_{11}-E_{44})} = \frac{1}{3}$		$\frac{(E_{22}-E_{44})}{(E_{11}-E_{44})} = \frac{2}{3}$			
Cu(II)	–		$\frac{(E_{22}-E_{33})}{(E_{11}-E_{33})} = \frac{2}{3}$			

(b) Espectres calculats						
M $\frac{(E_{ij}-E_{ij})}{(E_{ij}-E_{ij})} \propto Q$	CASPT2		DDCI		CAS <sub>ext</sub> /DDCI2	
	$Q_1$	$Q_2$	$Q_1$	$Q_2$	$Q_1$	$Q_2$
Sc(II)	–	0.310	–	0.280	–	0.320
Ti(II)	0.790	0.300	0.670	0.330	0.660	0.330
V(II)	0.870	0.300	0.630	0.410	0.620	0.370
Cr(II)	0.860	0.420	0.600	0.470	0.600	0.400
Mn(II)	0.490	0.610	0.410	0.590	–	–
Fe(II)	0.470	0.630	0.400	0.620	0.400	0.600
Co(II)	0.440	0.650	0.370	0.640	0.370	0.620
Ni(II)	0.390	0.680	0.320	0.680	0.330	0.660
Cu(II)	–	0.680	–	0.670	–	0.660

Respecte a l'espectre DDCI, es pot veure que les relacions entre les diferències d'energia dels estats en l'espectre pràcticament no presenten desviació (entre 0-3%), amb l'excepció dels estats relatius a  $J_{CuCu}$  en els sistemes de V i Cr on la desviació és de 9 i 18%, respectivament. Aquestes desviacions que són poc significatives suposem que són causades pel trencament de la simetria de spin en les funcions d'ona ja que en aquests sistemes no es va poder portar a terme aquesta correcció per no trobar-se implementada pels casos de moments de spin fraccionaris com en el cas del V ( $S = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$  i  $\frac{1}{2}$ ), i pel gran nombre de determinants associats a la descripció dels estats amb  $M_s = 0$  en el cas del sistema de Cr. Els estats relatius a  $J_{MCu}$  com que tenen la mateixa simetria van ser calculats com a solucions de la mateixa matriu definida amb la base de determinants de Slater de  $M_s$  més petita possible, per això l'efecte de la contaminació de spin en les funcions d'ona deu ser similar i així compensada en la diferència d'energia més gran. També vam observar que la desviació respecte Heisenberg es redueix amb cada iteració DDCI gràcies a la millora de la descripció de la correlació.

Per últim, el procediment  $CAS_{ext}/DDCI2$  reproduïx la diferència d'energia associada a  $J_{MCu}$  i  $J_{CuCu}$  fidelment al que Heisenberg prediu de manera que les desviacions en  $J$  són negligibles. Per això, podem concloure que les metodologies basades en DDCI són les que asseguren la millor reproducció de l'espectre respecte a Heisenberg i, per tant, que les desviacions de  $J$  siguin mínimes. Contràriament, el mètode CASPT2 demostra ser menys efectiu, i, per tant, hi ha més dependència del valor de  $J$  respecte a la diferència d'energia dels estats de la qual es calcula.

Resumint, hem vist com els tres mètodes fan bones prediccions de la naturalesa de la interacció d'intercanvi magnètic entre el metall central i el terminal en els compostos trinuclears estudiats, sent quantitativament precises per als sistemes antiferromagnètics. El mètode CASPT2 té l'avantatge que és molt més ràpid que les metodologies DDCI però té dues grans desavantatges que són com hem vist la desviació dels espectres obtinguts respecte al de Heisenberg i el problema dels estats intrusos. Els mètodes basats en DDCI són computacionalment molt més costosos, sobretot IDDCI, però per contra són més exactes quantitativament i, a més, els seus espectres no mostren una desviació significativa respecte al que s'obté del Hamiltonià de Heisenberg.

### 4.3.7 Interpretació de $J_{MCu}$ segons el model de Kahn

Un cop determinades les constants d'acoblament de la sèrie de sistemes hipotètics mitjançant mètodes teòrics quantitativament rigurosos, és interessant comparar els resultats obtinguts amb les prediccions del model teòric qualitatiu de Kahn. Aquest model és una extensió i generalització de les regles qualitatives de Goodenough-Kanamori [199–202] mitjançant la introducció del concepte d'orbitals magnètics naturals de Kahn, el qual permet la predicció de la naturalesa de la interacció entre dos centres portadors de spin A i B, d'acord amb la simetria de la parella AB i l'ortogonalitat dels orbitals magnètics. El nostre objectiu en aquesta secció és discutir qualitativament la naturalesa i, si és possible, l'ordre de magnitud de  $J_{MCu}$  en cada sistema, i comprovar en quin grau el model de Kahn coincideix amb les prediccions quantitatives CASPT2 i DDCI.

A diferència dels mètodes de càlcul usats en aquest capítol per determinar la constant d'acoblament magnètic, aquest model qualitatiu es basa en l'aproximació dels electrons actius. Aquesta aproximació considera que si en compostos de MT amb lligands pont, els OMs ocupats més alts en energia del Lp es troben per sota energèticament dels orbitals  $d$  dels centres magnètics i ben separats respecte a altres orbitals ocupats, en aquests casos només cal tenir en compte els electrons desaparellats ocupant els orbitals magnètics o *electrons actius* mentre que la resta d'electrons són considerats electrons passius. Així, el model de Kahn partint d'aquesta aproximació utilitza com a orbitals magnètics els electrons/orbitals actius de cada fragment centrat en el metall amb petites cues dels orbitals dels lligands més propers o *orbitals magnètics naturals* els quals es transformen com a RIs del grup puntual de simetria associat al fragment. Tenint en compte que el Hamiltonià de Heisenberg 1.0.1 aplicat a una parella de centres magnètics interactuants pot ser reescrit com:

$$\hat{H} = - \sum_{\mu=1}^{n_A} \sum_{v=1}^{n_B} J_{\mu v} \hat{s}_{\mu} \cdot \hat{s}_v$$

on  $n_A$  i  $n_B$  són el nombre d'electrons magnètics en cada metall,  $\hat{s}_{\mu}$  i  $\hat{s}_v$  són operadors de spin monoelectrònic per cada orbital magnètic en A i B, respectivament, i  $J_{\mu v}$  són contribucions que involucren parelles d'aquests



orbitals magnètics, és directe extreure que:

$$J = \left( \frac{1}{n_A n_B} \right) \sum_{\mu=1}^{n_A} \sum_{v=1}^{n_B} J_{\mu v}$$

on  $\mu$  i  $v$  són les RIs associades als orbitals magnètics relatius a A i B, respectivament. Així, aquest model prediu la naturalesa de  $J$  mitjançant l'avaluació dels termes  $J_{\mu v}$ .

En el nostre model tant el fragment MLp com CuLp tenen simetria local  $C_{2v}$  (coincidint amb la simetria molecular del model com un tot, és a dir, CuLpMLpCu). Aprofitant la predicció ja feta de la naturalesa i l'ordre de magnitud de les contribucions  $J_{\mu v}$  involucrant parelles d'orbitals magnètics de fragments centrats en metalls amb simetria local  $C_{2v}$  [3], aplicarem aquestes prediccions per avaluar la interacció  $J_{MCu}$  en els nostres sistemes trinuclears. A la Taula 4.15 es mostra les prediccions obtingudes per als sistemes quan M(II) es troba en la configuració atòmica teòrica segons la TCC. Pel que fa a la contribució  $J_{b_2 b_2} = F_S \rightarrow AF_S$  sabem que a mesura que l'angle d'enllaç M–Lp augmenta,  $J_{b_2 b_2}$  esdevé antiferromagnètica i que pot prendre valors fortament negatius per  $\alpha > 100^\circ$ . Per consegüent, aquesta contribució prendrà un caràcter  $AF_S$  a causa de l'angle d'enllaç entre M–Lp que en el nostre model és  $\alpha = 110^\circ$ . Per discutir els resultats obtinguts cal tenir en compte també que quan hi ha una competició entre contribucions AF i F, la majoria de vegades la primera predomina sobre la segona en valor absolut, ja que la contribució F en aquesta interpretació prové de l'intercanvi directe que normalment és més petit que l'intercanvi magnètic via els lligands pont.

Així, observem que el model prediu un comportament F per als sistemes Sc, Ti, V i Cr i un comportament AF per als de Mn, Fe, Co, Ni i Cu. Vàrem observar el mateix en aplicar el model en la sèrie trinuclear amb la configuració atòmica més estable en M(II) i en els sistemes de la Taula 4.5 (amb l'excepció del primer sistema de Ti per al qual el model prediu una interacció  $J_{MCu}$  de caràcter F). Per tant, el model prediu qualitativament el canvi de comportament de F  $\rightarrow$  AF a partir del sistema amb Mn tal i com també hem vist tant amb la metodologia CASPT2 com la DDCI. En la Taula 4.15 veiem que el terme que explica aquest canvi de comportament és essencialment  $J_{b_2 b_2}$ , és a dir, la interacció entre els orbitals  $3d_{zy}$  o orbitals en el pla del lligand pont (veure eixos de referència en la Figura 4.9 pàgina 128) esdevenint aquest, Cu( $3d_{zy}$ )–M( $3d_{zy}$ )–Cu( $3d_{zy}$ ), el camí magnètic més efi-

cient. Per tant segons el model de Kahn, el comportament magnètic del compost ve regit fonamentalment per la monoocupació o no d'aquests orbitals en l'ió central. Respecte a la capacitat predictiva del model vers la magnitud relativa de  $J$  observem que explica la tendència creixent de  $|J_{AF}|$  en els sistemes de Mn a Cu. Segons el model, el recobriment entre els tres orbitals  $3d_{zy}$  és responsable del caràcter AF de l'acoblament, i el responsable de l'augment del valor de  $J$  és l'electronegativitat creixent de l'ió Mn(II) al Cu(II) ja que així el recobriment és major.

En comparar els resultats obtinguts mitjançant els mètodes CASPT2 i DDCI amb les prediccions del model de Kahn veiem que aquest és un model qualitatiu que permet interpretar els resultats en sistemes trinuclears amb més d'un electró desaparellat per centre magnètic. Val a dir, que el mètode no permet predir valors relatius si l'acoblament és petit, particularment si és ferromagnètic. Per això, el model de Kahn s'ha d'usar com una eina purament qualitativa que tot i no incorporar els electrons passius en la descripció de  $J$ , permet fer una notòria interpretació del fenomen.

Segons el model de Kahn, una vegada més hem vist que com menor sigui el recobriment entre els orbitals magnètics en el pla, més afavorit es veu el caràcter ferromagnètic del sistema. Si comparem els electrons magnètics en els càlculs amb les configuracions de M(II) predita per la TCC (Figura 4.4 pàgina 105) i la més estable (Figura 4.13 pàgina 134), veiem com el sistema CuScCu és un bon candidat per aconseguir un comportament ferromagnètic considerable sempre i quan es dissenyi conjuntament amb uns lligands capaços d'estabilitzar l'orbital  $3d_{zx}$  en l'ió Sc(II). Pel que hem vist en el nostre treball, suggerim que els lligands no tinguin un sistema  $\pi$  que desestabilitzi aquest tipus d'orbital, com podrien ser un lligand pont hidroxò,  $\text{OH}^-$ , o cloro,  $\text{Cl}^-$ , els dos involucrats en sistemes ferromagnètics binuclears de Cu(II) [203, 204]. Tot i que no haver trobat informació experimental de complexos magnètics amb l'ió Sc(II) en la bibliografia posa de manifest els problemes de síntesi que deuen existir associats a aquest ió, ja que el seu estat d'oxidació més estable és +3 mitjançant el qual forma compostos diamagnètics.

**Taula 4.15:** Predicció de la naturalesa de la interacció entre M–Cu segons el model de Kahn [3] en la sèrie dels sistemes trinuclears. F: ferromagnètic; AF: antiferromagnètic. Els subíndexos són W: weak o feble; M: medium o mitjà; S: strong o fort.

M	$J_{Kahn}$
Sc	$J = J_{b_2b_1} = F_W$
Ti	$J = \frac{1}{2}(J_{b_2b_1} + J_{b_2a_2}) = F_W + F_W$
V	$J = \frac{1}{3}(J_{b_2b_1} + J_{b_2a_2} + J_{b_2a'_1}) = F_W + F_W + F_W$
Cr	$J = \frac{1}{3}(J_{b_2b_1} + J_{b_2a_2} + J_{b_2a'_1} + J_{b_2a_1}) = F_W + F_W + F_W + F_S$
Mn	$J = \frac{1}{4}(J_{b_2b_1} + J_{b_2a_2} + J_{b_2a'_1} + J_{b_2a_1} + J_{b_2b_2}) = F_W + F_W + F_W + F_S \rightarrow AF_S$
Fe	$J = \frac{1}{4}(J_{b_2a_2} + J_{b_2a'_1} + J_{b_2a_1} + J_{b_2b_2}) = F_W + F_W + F_S + F_S \rightarrow AF_S$
Co	$J = \frac{1}{3}(J_{b_2a'_1} + J_{b_2a_1} + J_{b_2b_2}) = F_W + F_S + F_S \rightarrow AF_S$
Ni	$J = \frac{1}{2}(J_{b_2a_1} + J_{b_2b_2}) = F_S + F_S \rightarrow AF_S$
Cu	$J = J_{b_2b_2} = F_S \rightarrow AF_S$

## 4.4 Conclusions

En aquest capítol s'ha estudiat la interacció magnètica en compostos heterotrinuclears lineals,  $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{M}^{\text{II}}-\text{Cu}^{\text{II}}$  units per Lp oxamato i on M(II) suporta un spin  $S \geq \frac{1}{2}$ , amb mètodes basats en la funció d'ona. Els resultats obtinguts demostren que els mètodes *ab initio* basats en la funció d'ona són capaços de determinar satisfactòriament l'espectre magnètic en complexos de tres centres amb un o més d'un electró desaparellat per centre. Tant CASPT2 com DDCI permeten l'estudi de l'acoblament magnètic en variar el moment de spin en M(II) donant resultats consistents tant entre si com vers les dades experimentals. Es confirma el procediment  $\text{CAS}_{ext}$  com una bona alternativa al càlcul variacional de l'espectre magnètic en sistemes heterotrinuclears.

El mètode genealògic usat per a la construcció de funcions pròpies de spin resulta molt apropiat per una obtenció directa del conjunt de funcions de spin que descriuen els estats magnètics d'interès. Així, l'obtenció de l'espectre de Heisenberg és més ràpid. Aquest espectre en els sistemes trinuclears estudiats en aquest capítol està format per quatre estats de spin,  $S_M - 1$ ,  $S_M$ ,  $S_M$  i  $S_M + 1$ , i té estructura de spin regular.

En les tres metodologies, CASPT2, DDCI i  $\text{CAS}_{ext}$ , s'observa la mateixa tendència dels valors de  $J_{MCu}$  en variar M(II) pels metalls de la primera sèrie de transició i és un valor de  $|J_F|$  decreixent de CuScCu a CuCrCu i un canvi en el caràcter de l'acoblament en CuMnCu on el valor de  $|J_{AF}|$  creix monòtonament fins al sistema CuCuCu. Veiem que el valor de  $J$  evoluciona en funció del nombre d'electrons desaparellats en M(II) i els valors de  $|J|$  augmenten en disminuir el nombre d'electrons desaparellats [183, 186]. Només s'han trobat dades experimentals de l'acoblament pels sistemes amb comportament antiferromagnètic predit, la bona concordança de les quals amb els resultats teòrics obtinguts validen la tendència de  $J$  obtinguda i confirmen l'aplicabilitat d'aquests mètodes *ab initio* per determinar amb bona precisió la constant d'acoblament en sistemes trinuclears amb comportament antiferromagnètic. Amb excepció del sistema CuCuCu on el mètode IDDCI és amb el que hem aconseguit una millor reproducció de  $J_{exp} = -379 \text{ cm}^{-1}$  ja que el valor de la constant obtinguda quasi bé dobla el valor obtingut amb els altres mètodes ( $J_{IDDCI} = -311$  vs  $J_{\text{CAS}_{ext}/DDCI2} = -243$ ,  $J_{DDCI} = -195$  i  $J_{\text{CASPT2}} = -159 \text{ cm}^{-1}$ ). En com-

parar els resultats DDCI i IDDCI en els altres sistemes siguin ferro o antiferromagnètics, observem la mateixa tendència d'augmentar la magnitud de  $J$  a l'introduir l'efecte de la correlació dinàmica en els OMs. Contràriament, l'efecte IDDCI sobre el valor DDCI de  $J_{CuCu}$  és negligible. Respecte a l'acoblament entre els àtoms de coure terminals tots les metodologies prediuen que la interacció existeix però que té un caràcter feble.

En concordança amb els resultats obtinguts en sistemes binuclears en el capítol anterior, amb el procediment  $CAS_{ext}/DDCI2$  hem aconseguit millors aproximacions als valors experimentals de l'acoblament que amb  $CAS_{ext}/DDCI1$ . En canvi, en comparar els resultats de l'acoblament obtingut amb IDDCI respecte a  $CAS_{ext}/DDCI1$  i  $CAS_{ext}/DDCI2$  veiem que el nivell de càlcul amb què aconseguim millors aproximacions és  $CAS_{ext}/DDCI1$ . A més, aquests mètodes s'aproximen més al valor IDDCI de  $J$  en els sistemes predits com antiferromagnètics que en els ferromagnètics. Es confirma que a aquests nivells de càlcul, aquest procediment prima els efectes antiferromagnètics d'acord amb la inclusió de les configuracions LMCT+S [40, 60]. Tot i el desconeixement del tipus de correlació que s'inclou en l'espai IC amb el procediment  $CAS_{ext}$ , la manca de precisió en la reproducció dels valors IDDCI suggereix que la correlació introduïda a aquests nivells de càlcul no inclou tots els efectes de l'acoblament. Per altra banda, els resultats de  $J$  amb el mètode DDCI usant orbitals promig i usant orbitals optimitzats en sols un estat confirma com el primer compensa l'efecte de biaix cap a l'estat en el que s'han optimitzat els orbitals però que el grau d'aproximació a  $J_{IDDCI}$  és inferior que amb els procediments  $CAS_{ext}$ .

Fruit de l'anàlisi VB de les funcions d'ona  $CAS_{ext}/DDCI2$ , hem vist que la reducció del pes dels determinants neutres combinada amb l'augment de transferència de càrrega lligand-metall cap a l'ió central relaciona l'augment de l'acoblament antiferromagnètic amb l'electronegativitat del metall central. En canvi, en els sistemes ferromagnètics el pes molt baix de les configuracions LMCT relacionades amb el metall central en la funció d'ona indiquen absència de contribucions antiferromagnètiques i que l'acoblament magnètic està dominat per l'intercanvi directe, d'acord amb el feble acoblament ferromagnètic d'aquests complexos.

Respecte al compliment o desviació dels espectres calculats amb les tres metodologies, CASPT2, DDCI i  $CAS_{ext}$ , respecte al que hem obtingut amb

el Hamiltonià de Heisenberg dir que reproduïen correctament l'ordre relatiu dels estats de spin de l'espectre de Heisenberg. Pel que fa al mètode CASPT2, s'observa una desviació de l'espectre d'entre el 43 – 16% mentre que amb les metodologies DDCI es desvia tan sols entre 0 – 3%. Per això, podem concloure que les metodologies basades en DDCI són les que asseguren la millor reproducció de l'espectre respecte a Heisenberg, i per tant que el valor de  $J$  sigui independent respecte a la diferència d'energia del qual es calcula.

En comparar els resultats obtinguts mitjançant els mètodes CASPT2 i DDCI amb les prediccions del model de Kahn veiem que aquest és un model qualitatiu que permet interpretar els resultats en sistemes trinuclears amb més d'un electró desaparellat per centre magnètic. Val a dir, que el mètode no permet predir valors relatius si l'acoblament és petit, particularment si és ferromagnètic. Per això, el model de Kahn s'ha d'usar com una eina purament qualitativa.

Resumint, hem vist com els tres mètodes fan bones prediccions de la naturalesa de la interacció d'intercanvi magnètic entre el metall central i el terminal en els sistemes trinuclears estudiats, sent quantitativament precises per als sistemes antiferromagnètics. El mètode CASPT2 té l'avantatge que és molt més ràpid que les metodologies DDCI però té dues grans desavantatges que són com hem vist la desviació dels espectres obtinguts respecte al de Heisenberg i el problema dels estats intrusos. Els mètodes basats en DDCI són computacionalment molt més costosos, sobretot IDDCI, però per contra són més exactes quantitativament i a més els seus espectres no mostren una desviació significativa respecte al que s'obté del Hamiltonià de Heisenberg. Tenint present el gran cost computacional del mètode IDDCI considerem la metodologia del  $CAS_{ext}/DDCI2$  com una bona alternativa a canvi d'un cost computacional prou més assequible. A més a més, aquesta metodologia segueix sent una bona opció davant un DDCI complet impossible de dur a terme.

# Capítol 5

## Conclusions

En aquest capítol final resumirem les principals conclusions obtingudes de l'aplicació dels mètodes CASPT2 i DDCI en sistemes polinuclears heterometàl·lics. Finalment exposarem les conclusions generals d'aquest treball.

### 5.1 Principals conclusions per les espècies binuclears

1. Els mètodes CASPT2 i DDCI reproduïxen amb bona precisió l'acoblament magnètic en els compostos ferrimagnètics estudiats.
2. Mitjançant l'anàlisi de la funció d'ona CASPT2 es confirmen una vegada més les excitacions  $1h-1p$  i  $2h-1p$  com les principals contribucions a l'acoblament antiferromagnètic.
3. L'estudi CASPT2 en sistemes de Mn(II)–Lp–Cu(II) confirma la influència de l'electronegativitat del lligand pont en la magnitud de l'acoblament antiferromagnètic ja detectada en compostos homobinuclears de Cu(II) [77, 135, 139, 140]. Com menys electronegatiu és el pont més forta és la interacció antiferromagnètica entre els metalls.

4. L'anàlisi de la funció d'ona ha permès relacionar la influència de l'electronegativitat amb les excitacions  $1h - 1p$  i  $2h - 1p$  de més contribució en l'acoblament ja que hem mostrat com l'electronegativitat en modula la seva contribució: com menys electronegatiu és el pont, més contribueixen aquestes excitacions a l'energia de correlació i a la constant d'acoblament.
5. A nivell CASSCF ja s'ha detectat la influència de l'electronegativitat en la deslocalització de la densitat de spin dels metalls cap al pont. Com menys electronegatiu és el pont, més gran és el grau de deslocalització  $M \rightarrow L$ .
6. La tècnica *imaginary level shift* ha resultat ser la millor tècnica de les testades per eliminar els estats intrusos, típic problema associat a la pròpia formulació pertorbativa del mètode CASPT2.
7. El mètode DDCI reproduceix satisfactòriament el mapa de densitat de spin experimental del compost *oxamido*. De l'anàlisi de la funció d'ona corresponent hem mostrat el paper clau que tenen les excitacions  $1h - 1p$  i  $2h - 1p$  en la deslocalització de la densitat de spin  $M \rightarrow L$ .
8. El procediment variacional  $CAS_{ext}$  alternatiu al computacionalment costós DDCI permet estimar de manera eficient la constant d'acoblament magnètic en compostos MnCu ferrimagnètics tal i com ho va permetre en compostos NiCr ferromagnètics [43]. Hem aconseguit la millor aproximació al valor experimental amb el càlcul IC en l'espai de determinants  $CAS_{ext}/DDCI2$ . Hem demostrat com la inclusió en el CAS dels orbitals de la simetria on es dona el superintercanvi és suficient per obtenir molt bona concordança amb la constant experimental.

## 5.2 Principals conclusions per les espècies trinuclears

1. L'espectre de Heisenberg obtingut de manera analítica en els trinuclears Cu(II)M(II)Cu(II) estudiats consta de quatre estats de spin



diferents. El mètode genealògic usat per a la construcció de funcions pròpies de spin resulta molt apropiat per una obtenció directa del conjunt de funcions de spin que descriuen els estats de spin d'interès.

2. Tant el mètode CASPT2 com el DDCI permeten l'estudi de l'acoblament magnètic en variar el moment de spin en M(II) donant resultats consistents entre si. Les dades experimentals confirmen l'aplicabilitat d'aquests mètodes *ab initio* per determinar amb bona precisió la constant d'acoblament en sistemes trinuclears amb comportament antiferromagnètic.
3. A causa de la inclusió de les excitacions  $1h - 2p$ , hem obtingut millors aproximacions als valors experimentals de la constant d'acoblament dels sistemes trinuclears mitjançant el procediment  $CAS_{ext}$  i l'espai DDCI2 que amb l'espai DDCI1, tal i com també hem observat en els sistemes binuclears.
4. De l'anàlisi VB, hem vist que en els sistemes antiferromagnètics es pot relacionar l'augment de l'acoblament amb l'electronegativitat del metall central gràcies al pes creixent de les contribucions LMCT. En canvi, en els sistemes ferromagnètics els pesos baixos de les configuracions LMCT indiquen que l'acoblament magnètic està dominat per l'intercanvi directe. Com a perspectiva, seria un exercici interessant repetir l'anàlisi Valence-Bond de la funció d'ona expressada amb orbitals semilocalitzats, sense eliminar completament les cues de deslocalització entorn dels àtoms metàl·lics.
5. En les tres metodologies, CASPT2, DDCI i  $CAS_{ext}/DDCI2$ , s'observa la mateixa tendència dels valors de  $J_{MCu}$  en variar M(II) pels metalls de la primera sèrie de transició. El valor de  $J$  evoluciona en funció del nombre d'electrons desaparellats en M(II) ja que el seu valor absolut augmenta en disminuir el nombre d'electrons desaparellats [183, 186].
6. Els espectres calculats amb les tres metodologies, CASPT2, DDCI i  $CAS_{ext}/DDCI2$ , reproduïxen correctament l'ordre relatiu dels estats de spin de l'espectre de Heisenberg. No obstant, l'espectre obtingut amb el mètode CASPT2 mostra una desviació en les separacions energètiques de l'espectre, mentre que les metodologies basades en DDCI són les que asseguren la millor reproducció de l'espectre respecte a Heisenberg i, per tant, que el valor de  $J$  sigui independent respecte a la diferència d'energia del qual es calcula.

## 5.3 Conclusions Finals

Els resultats obtinguts demostren que els mètodes *ab initio* basats en la funció d'ona són capaços de determinar satisfactòriament l'espectre magnètic en complexos de dos i tres centres amb un o més d'un electró desaparellat per centre. El mètode CASPT2 té l'avantatge que és molt més ràpid que les metodologies DDCI però té dues grans desavantatges que són la desviació en reproduir l'espectre de Heisenberg i el problema dels estats intrusos. El mètode DDCI és computacionalment molt més costós però més exacte quantitativament i, a més, l'espectre calculat no mostra una desviació respecte al de Heisenberg i, així, el valor de la constant no depèn de la transició electrònica de la que s'ha calculat. El procediment  $CAS_{ext}/DDCI2$  és una bona alternativa al mètode DDCI pel càlcul variacional de l'espectre magnètic en sistemes trinuclears, tot i que encara no es pot renunciar a l'ús de tècniques de truncació dels OMs.

## Bibliografia

- [1] J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelman, R. Chittipedi, S, J. H. Zang, W. M. Reiff, and A. J. Epstein, *Ferromagnetic behavior of  $[Fe(C_5Me_5)_2]^{+}[TCNE]^{-}$ . Structural and magnetic characterization of decamethylferrocenium tetracyanoethenide,  $[Fe(C_5Me_5)_2]^{+}[TCNE]^{-} \cdot MeCN$ , and decamethylferrocenium pentacyanopropenide,  $[Fe(C_5Me_5)_2]^{+}[C_3(CN)_5]^{-}$ .*, J. Am. Chem. Soc. **109**, 769 – 781 (1987).
- [2] O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J. P. Renard, and J. Sletten, *Magnetic ordering of manganese(II) copper(II) bimetallic chains; design of a molecular based ferromagnet*, J. Am. Chem. Soc. **110**, 782 – 789 (1988).
- [3] O. Kahn, *Molecular Magnetism* (Wiley-VCH, New York) (1993).
- [4] J. S. Miller, and A. J. Epstein, *Organic and Organometallic molecular magnetic-materials - designer magnets*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **33**, 385 – 415 (1994).
- [5] J. S. Miller, and M. Drillon, *Magnetism: molecules to materials (vol. I, II, III, IV, V)*. (Wiley-VCH) (1999-2005).
- [6] J. V. Yakhmi, *Molecule-based magnets*, Bull. Mater. Sci. **32**, 217 – 225 (2009).

- [7] H. Miyasaka, and M. Yamashita, *A look at molecular nanosized magnets from the aspect of inter-molecular interactions*, Dalton Trans. pp. 399 – 406 (2007).
- [8] P. W. Anderson, *Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction*, Phys. Rev. **79**, 350 – 356 (1950).
- [9] P. W. Anderson, *New Approach to the Theory of Superexchange Interactions*, Phys. Rev. **115**, 2 – 13 (1959).
- [10] W. Heisenberg, *Zur theorie des ferromagnetismus*, Z. Phys. **49**, 619 – 636 (1928).
- [11] H. Bethe, and J. H. van Vleck, *Theory of the variations in paramagnetic anisotropy among different salts of the iron group*, Phys. Rev. **41**, 208 – 215 (1932).
- [12] B. N. Figgis, and M. A. Hitchman, *Ligand field theory and its applications*. (Wiley-VCH, New York) (2000).
- [13] P. J. Hay, J. C. Thibeault, and R. Hoffmann, *Orbital interactions in metal dimer complexes*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4884 – 4899 (1975).
- [14] O. Kahn, and B. Briat, *Exchange interaction in polynuclear complexes I. Principles, model and application to binuclear complexes of chromium(III)*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **72**, 268 – 281 (1976).
- [15] J. J. Girerd, Y. Journaux, and O. Kahn, *Natural or orthogonalized magnetic orbitals: Two alternative ways to describe the exchange interaction*, Chem. Phys. Lett. **82**, 534 – 538 (1981).
- [16] O. Cador, C. Mathoniere, and O. Kahn, *Single-Crystal Polarized Optical Absorption Spectroscopy of the One-Dimensional Ferrimagnet  $MnIICuII(pba)(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$  ( $pba = 1,3$ -Propylenebis(oxamato))*, Inorg. Chem. **39**, 3799 – 3804 (2000).
- [17] V. Baron, B. Gillon, A. Cousson, C. Mathoniere, O. Kahn, A. Grand, L. Ohrstrom, B. Delley, M. Bonnet, and J.-X. Boucherle, *Spin Density Maps for the Ferrimagnetic Chain Compound  $MnCu(pba)(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$  ( $pba = 1,2$ -Propylenebis(oxamato))*: Polarized Neutron Diffraction and Theoretical Studies, J. Am. Chem. Soc. **119**, 3500 – 3506 (1997).

- [18] K. Nakatani, P. Bergerat, E. Codjovi, C. Mathonière, Y. Pei, and O. Kahn, *Optimization of a molecular-based [manganese copper] magnet:  $MnCu(pbaOH)(H_2O)_2$  ( $pbaOH = 2$ -hydroxy-1,3-propylenebis(oxamato)) with  $T_c = 30$  K*, Inorg. Chem. **30**, 3977 – 3978 (1991).
- [19] D. Gatteschi, O. Guillou, C. Zanchini, R. Sessoli, O. Kahn, M. Verdaguer, and Y. Pei, *Single-crystal EPR spectra of copper-manganese bimetallic ferrimagnetic chains*, Inorg. Chem. **28**, 287 – 290 (1989).
- [20] Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten, and J. P. Renard, *Magnetism of manganese(II)copper(II) and nickel(II)copper(II) ordered bimetallic chains. Crystal structure of  $MnCu(pba)(H_2O)_3 \cdot 2H_2O$  ( $pba = 1,3$ -propylenebis(oxamato))*, Inorg. Chem. **26**, 138 – 143 (1987).
- [21] A. Bencini, *Some considerations on the proper use of computational tools in transition metal chemistry*, Inorg. Chim. Acta **361**, 3820 – 3831 (2008).
- [22] K. Andersson, P.-A. Malmqvist, and B. O. Roos, *Second-order perturbation theory with a complete active space self-consistent field reference function*, J. Chem. Phys. **96**, 1218 – 1226 (1992).
- [23] K. Andersson, P. A. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, *Second-order perturbation theory with a CASSCF reference function*, J. Phys. Chem. **94**, 5483 – 5488 (1990).
- [24] J. Miralles, O. Castell, R. Caballol, and J.-P. Malrieu, *Specific CI calculation of energy differences: Transition energies and bond energies*, Chem. Phys. **172**, 33 – 43 (1993).
- [25] A. Szabo, and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. (Dover Publications, inc, Mineola, New York) (1996).
- [26] E. Ruiz, A. Rodríguez-Forteza, J. Cano, S. Alvarez, and P. Alemany, *About the Calculation of Exchange Coupling Constants in Polynuclear Transition Metal Complexes*, J. Comput. Chem. **24**, 982 – 989 (2003).
- [27] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, and P. Alemany, *Magnetic Coupling in End-On Azido-Bridged Transition Metal Complexes: A Density Functional Study*, J. Am. Chem. Soc. **120**, 11 122 – 11 129 (1998).

- [28] E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, and J. Cano, *Toward the Prediction of Magnetic Coupling in Molecular Systems: Hydroxo- and Alkoxo-Bridged Cu(II) Binuclear Complexes*, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 1297 – 1303 (1997).
- [29] E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, and J. Cano, *Structural Modeling and Magneto-Structural Correlations for Hydroxo-Bridged Copper(II) Binuclear Complexes*, *Inorg. Chem.* **36**, 3683 – 3688 (1997).
- [30] L. Noodleman, *Valence bond description of antiferromagnetic coupling in transition metal dimers*, *J. Chem. Phys.* **74**, 5737 – 5743 (1981).
- [31] F. Illas, I. de P. R. Moreira, J. M. Bofill, and M. Filatov, *Spin symmetry requirements in density functional theory: the proper way to predict magnetic coupling constants in molecules and solids*, *Theor. Chem. Acc.* **116**, 587 – 597 (2006).
- [32] D. Dai, and M.-H. Whangbo, *Spin-Hamiltonian and density functional theory descriptions of spin exchange interactions*, *J. Chem. Phys.* **114**, 2887 – 2893 (2001).
- [33] C. Blanchet-Boiteux, and J.-M. Mouesca, *Ab initio (Density Functional) Study of the exchange coupling constant in di- $\mu$ -oxo-bridged copper(II) dimers: a Valence Bond/Broken Symmetry approach*, *J. Phys. Chem. A* **104**, 2091 – 2097 (2000).
- [34] E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez, and P. Alemany, *Broken symmetry approach to calculation of exchange coupling constants for homobinuclear and heterobinuclear transition metal complexes*, *J. Comput. Chem.* **20**, 1391 – 1400 (1999).
- [35] R. Caballol, O. Castell, F. Illas, I. de P. R. Moreira, and J. P. Malrieu, *Remarks on the Proper Use of the Broken Symmetry Approach to Magnetic Coupling*, *J. Phys. Chem. A* **101**, 7860 – 7866 (1997).
- [36] D. Taratiel, J. Cabrero, C. de Graaf, and R. Caballol, *Magnetic coupling in oxalato-bridged hetero-bimetallic compounds: an ab initio study*, *Polyhedron* **22**, 2409 – 2414 (2003).
- [37] N. Guihéry, and J. P. Malrieu, *The double exchange mechanism revisited: An ab initio study of the  $[Ni_2(napy)_4Br_2]^+$  complex*, *J. Chem. Phys.* **119**, 8956 – 8965 (2003).

- [38] J. Cabrero, C. de Graaf, E. Bordas, R. Caballol, and J.-P. Malrieu, *Role of the Coordination of the Azido Bridge in the Magnetic Coupling of Copper(II) Binuclear Complexes*, Chem. Eur. J. **9**, 2307 – 2315 (2003).
- [39] C. J. Calzado, J. Cabrero, J. P. Malrieu, and R. Caballol, *Analysis of the magnetic coupling in binuclear complexes. II. Derivation of valence effective Hamiltonians from ab initio CI and DFT calculations*, J. Chem. Phys. **116**, 3985 – 4000 (2002).
- [40] C. J. Calzado, J. Cabrero, J. P. Malrieu, and R. Caballol, *Analysis of the magnetic coupling in binuclear complexes. I. Physics of the coupling*, J. Chem. Phys. **116**, 2728 – 2747 (2002).
- [41] J. Cabrero, N. Ben Amor, C. de Graaf, F. Illas, and R. Caballol, *Ab Initio Study of the Exchange Coupling in Oxalato-Bridged Cu(II) Dinuclear Complexes*, J. Phys. Chem. A **104**, 9983 – 9989 (2000).
- [42] I. d. P. R. Moreira, F. Illas, C. J. Calzado, J. F. Sanz, J.-P. Malrieu, N. B. Amor, and D. Maynau, *Local character of magnetic coupling in ionic solids*, Phys. Rev. B **59**, R6593 – R6596 (1999).
- [43] E. Bordas, R. Caballol, C. de Graaf, and J.-P. Malrieu, *Toward a variational treatment of the magnetic coupling between centers with elevated spin moments*, Chem. Phys. **309**, 259 – 269 (2005).
- [44] B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn, *A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach*, Chem. Phys. **48**, 157 – 173 (1980).
- [45] C. de Graaf, C. Sousa, I. de P. R. Moreira, and F. Illas, *Multiconfigurational Perturbation Theory: An Efficient Tool to Predict Magnetic Coupling Parameters in Biradicals, Molecular Complexes, and Ionic Insulators*, J. Phys. Chem. A **105**, 11371 – 11378 (2001).
- [46] Z. Azizi, B. O. Roos, and V. Veryazov, *How accurate is the CASPT2 method?*, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 2727 – 2732 (2006).
- [47] B. O. Roos, and K. Andersson, *Multiconfigurational perturbation theory with level shift – the Cr<sub>2</sub> potential revisited*, Chem. Phys. Lett. **245**, 215 – 223 (1995).

- [48] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülscher, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, M. Merchán, and V. Molina, *Applications of level shift corrected perturbation theory in electronic spectroscopy*, J. Mol. Struct.: THEOCHEM **388**, 257 – 276 (1996).
- [49] N. Forsberg, and P. Malmqvist, *Multiconfiguration perturbation theory with imaginary level shift*, Chem. Phys. Lett. **274**, 196 – 204 (1997).
- [50] E. Bordas, C. de Graaf, R. Caballol, and C. J. Calzado, *Accurate determination of the electronic structure parameters of the spin ladder compounds  $SrCu_2O_3$ ,  $Sr_2Cu_3O_5$  and  $CaCuO_3$* , Theor. Chem. Acc. **116**, 535 – 548 (2006).
- [51] E. Bordas, R. Caballol, and C. de Graaf, *Ab initio study of the magnetic coupling in oxalato-bridged dinuclear Ni(II) complexes*, J. Mol. Struct.: THEOCHEM **727**, 173 – 179 (2005).
- [52] D. Muñoz, I. P. R. Moreira, and F. Illas, *Effective  $t$ - $J$  model Hamiltonian parameters of monolayered cuprate superconductors from ab initio electronic structure calculations*, Phys. Rev. B **65**, 224 521 – 224 521–14 (2002).
- [53] O. Castell, and R. Caballol, *Ab Initio Configuration Interaction Calculation of the Exchange Coupling Constant in Hydroxo Doubly Bridged Cr(III) Dimers*, Inorg. Chem. **38**, 668 – 673 (1999).
- [54] V. M. García, R. Caballol, and J. P. Malrieu, *Treatment of core-valence correlation effects through difference-dedicated configuration interaction: Application to the lowest electronic states of K, Rb, KH, RbH and  $K_2$* , J. Chem. Phys. **109**, 504 – 511 (1998).
- [55] V. M. García, R. Caballol, and J. P. Malrieu, *Theoretical study of the ethylene electronic spectrum and extraction of an  $r$ -dependent Hubbard Hamiltonian*, Chem. Phys. Lett. **261**, 98 – 104 (1996).
- [56] E. Rodriguez, and M. Reguero, *The DDCI method applied to reactivity: Chemiluminescent decomposition of dioxetane*, J. Phys. Chem. A **106**, 504 – 509 (2002).
- [57] E. Rodriguez, M. Reguero, and R. Caballol, *The controversial ground state of tetramethylethane. An ab initio CI study*, J. Phys. Chem. A **104**, 6253 – 6258 (2000).



- [58] P. de Loth, P. Cassoux, J. P. Daudey, and J. P. Malrieu, *Ab initio direct calculation of the singlet-triplet separation in cupric acetate hydrate dimer*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 4007 – 4016 (1981).
- [59] J. P. Malrieu, *Cancellations occurring in calculation of transition energies by a perturbation development of configuration interaction matrices*, J. Chem. Phys. **47**, 4555 – 4558 (1967).
- [60] C. J. Calzado, C. Angeli, D. Taratiel, R. Caballol, and J.-P. Malrieu, *Analysis of the magnetic coupling in binuclear systems. III. The role of the ligand to metal charge transfer excitations revisited*, J. Chem. Phys. **131**, 044327 – 044327–14 (2009).
- [61] R. Broer, L. Hozoi, and W. C. Nieuwpoort, *Non-orthogonal approaches to the study of magnetic interactions*, Mol. Phys. **101**, 233 – 240 (2003).
- [62] A. B. van Oosten, R. Broer, and W. C. Nieuwpoort, *Heisenberg exchange enhancement by orbital relaxation in cuprate compounds*, Chem. Phys. Lett. **257**, 207 – 212 (1996).
- [63] R. Broer, and W. J. A. Maaskant, *Ab initio study of the singlet-triplet splitting in simple models for dichloro- and difluoro-bridged Cu(II) dimers*, Chem. Phys. **102**, 103 – 111 (1986).
- [64] C. J. Calzado, and J.-P. Malrieu, *Proposal of an extended  $t$ - $J$  Hamiltonian for high- $T_c$  cuprates from ab initio calculations on embedded clusters*, Phys. Rev. B **63**, 214520 – 214520–13 (2001).
- [65] C. J. Calzado, and J.-P. Malrieu, *Ab initio determination of an extended Heisenberg Hamiltonian in  $\text{CuO}_2$  layers*, Eur. Phys. J. B **21**, 375 – 381 (2001).
- [66] A. Gellé, M. L. Munzarová, M.-B. Lepetit, and F. Illas, *Role of dynamical polarization of the ligand-to-metal charge transfer excitations in ab initio determination of effective exchange parameters*, Phys. Rev. B **68**, 125103 – 125103–7 (2003).
- [67] V. M. García, O. Castell, R. Caballol, and J. P. Malrieu, *An iterative difference-dedicated configuration interaction. Proposal and test studies.*, Chem. Phys. Lett. **238**, 222 – 229 (1995).

- [68] K. Andersson, F. Aquilante, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R. A. Blomberg, Y. Carissan, D. L. Cooper, M. P. Fülscher, L. Gagliardi, C. de Graaf, B. A. Hess, D. Hagberg, G. Karlström, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, T. Nakajima, P. Neogrady, J. Olsen, J. Raab, B. O. Roos, U. Ryde, B. Schimmelpfennig, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, J. Stålring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, and P.-O. Widmark., *Molcas Version 5* (University of Lund, Sweden) (2000).
- [69] D. Maynau, and N. B. Amor, *Casdi suite of programs* (Université Paul Sabatier, Toulouse) (1997).
- [70] V. M. García, O. Castell, and R. Caballol, *Naturals program* (Universitat Rovira i Virgili, Tarragona) (1995).
- [71] C. J. Calzado, J.-P. Malrieu, J. Cabrero, and R. Caballol, *Excitation Energy Dedicated Molecular Orbitals. Method and Applications to Magnetic Systems*, *J. Phys. Chem. A* **104**, 11 636 – 11 643 (2000).
- [72] A. Banerjee, R. Singh, E. Colacio, and K. K. Rajak, *Binuclear Copper(II) Chelates with Heptadentate Ligands: Synthesis, Structure, Magnetic Properties, DFT Studies, and Catecholase and Hydrolytic DNA Cleavage Activity*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 277 – 284 (2009).
- [73] M. E. Ali, and S. N. Datta, *Theoretical investigation of magnetic properties of a dinuclear copper complex  $[Cu_2(\mu-OAc)_4(MeNHpy)_2]$* , *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **775**, 19 – 27 (2006).
- [74] C. López, R. Costa, F. Illas, C. de Graaf, M. M. Turnbull, C. P. Landee, E. Espinosa, I. Mata, and E. Molins, *Magnetostructural correlations in binuclear copper(II) compounds bridged by a ferrocenecarboxylato(-1) and an hydroxo- or methoxo-ligands*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **13**, 2322 – 2330 (2005).
- [75] A. Bencini, J.-P. Costes, F. Dahan, A. Dupuis, J. Garcia-Tojal, D. Gatteschi, and F. Totti, *A dinuclear copper(II) complex with a Cu(ON-O)Cu bridging core: structural and magnetic (experimental and density functional theory) studies*, *Inorg. Chim. Acta* **357**, 2150 – 2156 (2004).
- [76] S. Bi, C. Liu, and H. Hu, *Theoretical Study on Magnetostructural Correlation in Unsymmetrical Oxamidocopper(II) Complexes*, *J. Phys. Chem. B* **106**, 10 786 – 10 792 (2002).

- [77] J. Cano, E. Ruiz, P. Alemany, F. Lloret, and S. Alvarez, *Theoretical study of the exchange coupling in copper(II) binuclear compounds with oxamidate and related polyatomic bridging ligands*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **10**, 1669 – 1676 (1999).
- [78] C. Adamo, V. Barone, A. Bencini, F. Totti, and I. Ciofini, *On the calculation and modeling of magnetic exchange interactions in weakly bonded systems: the case of the ferromagnetic copper(II)  $\mu_2$ -azido bridged complexes*, Inorg. Chem. **38**, 1996 – 2004 (1999).
- [79] J. Cano, P. Alemany, S. Alvarez, M. Verdaguer, and E. Ruiz, *Exchange coupling in oxalato-bridged copper(II) binuclear compounds: a Density Functional study*, Chem. Eur. J. **4**, 476 – 484 (1998).
- [80] G. Chastanet, B. L. Guennic, C. Aronica, G. Pilet, D. Luneau, M.-L. Bonnet, and V. Robert, *Tuning magnetic exchange using the versatile azide ligand*, Inorg. Chim. Acta **361**, 3847 – 3855 (2008).
- [81] O. Castell, J. Miralles, and R. Caballol, *Structural dependence of the singlet-triplet gap in doubly bridged copper dimers: a variational CI calculation*, Chem. Phys. **179**, 377 – 384 (1994).
- [82] O. Hübner, K. Fink, and W. Klopper, *The spin coupling in the diiron complex  $[Fe_2(hpdta)(H_2O)_3Cl]$* , Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 1911 – 1920 (2007).
- [83] Q. Ren, and Z. Chen, *Comparative study on effects of bridging and terminal ligands on magnetic exchange interaction in  $[(NH_3)_5Cr(\mu-X)Cr(NH_3)_4L]^{n+}$  ( $X=O, OH; L=OH, OH_2, NH_3; n=4,5$ ): density functional theory study*, J. Mol. Struct.: THEOCHEM **719**, 159 – 168 (2005).
- [84] M. D. Santana, G. Garcia, M. Julve, F. Lloret, J. Perez, M. Liu, F. Sanz, J. Cano, and G. Lopez, *Oxamidate-Bridged Dinuclear Five-Coordinate Nickel(II) Complexes: A Magneto-Structural Study*, Inorg. Chem. **43**, 2132 – 2140 (2004).
- [85] E. Ruiz, A. Rodriguez-Fortea, and S. Alvarez, *Tailor-Made Strong Exchange Magnetic Coupling through Very Long Bridging Ligands: Theoretical Predictions*, Inorg. Chem. **42**, 4881 – 4884 (2003).

- [86] Z. Chen, Z. Xu, L. Zhang, F. Yan, and Z. Lin, *Magnetic Exchange Interactions in Oxo-Bridged Diiron(III) Systems: Density Functional Calculations Coupling the Broken Symmetry Approach*, J. Phys. Chem. A **105**, 9710 – 9716 (2001).
- [87] C. M. Aikens, and M. S. Gordon, *Influence of multi-atom bridging ligands on the electronic structure and magnetic properties of homodinuclear titanium molecules*, J. Phys. Chem. A **109**, 11 885 – 11 901 (2005).
- [88] O. Castell, R. Caballol, V. M. Garcia, and K. Handrick, *Ab Initio CI Determination of the Exchange Coupling Constant of Doubly-Bridged Nickel(II) Dimers*, Inorg. Chem. **35**, 1609 – 1615 (1996).
- [89] C. Wang, K. Fink, and V. Staemmler, *An ab initio study of the geometry dependence of the magnetic exchange coupling in oxo-bridged binuclear chromium(III) complexes*, Chem. Phys. **201**, 87 – 94 (1995).
- [90] K. Fink, R. Fink, and V. Staemmler, *Ab Initio Calculation of the Magnetic Exchange Coupling in Linear Oxo-Bridged Binuclear Complexes of Titanium(III), Vanadium(III), and Chromium(III)*, Inorg. Chem. **33**, 6219 – 6229 (1994).
- [91] I. Rudra, Q. Wu, and T. Van-Voorhis, *Accurate magnetic exchange couplings in transition-metal complexes from constrained density-functional theory*, J. Chem. Phys. **124**, 024 103–1 – 9 (2006).
- [92] Y.-Q. Zhang, C.-L. Luo, and Z. Yu, *Exchange coupling behavior of cyano-bridged binuclear Fe(III)–Ni(II) complexes: a density functional theory combined with broken-symmetry approach*, New J. Chem. **29**, 1285 – 1290 (2005).
- [93] J. Tercero, C. Diaz, J. Ribas, E. Ruiz, J. Mahia, and M. Maestro, *New Oxamidato-Bridged Cu<sup>II</sup>-Ni<sup>II</sup> Complexes: Supramolecular Structures with Thiocyanate Ligands and Hydrogen Bonds. Magnetostructural Studies: DFT Calculations*, Inorg. Chem. **41**, 6780 – 6789 (2002).
- [94] J. Cano, A. Rodríguez-Forteza, P. Alemany, S. Alvarez, and E. Ruiz, *Asymmetry and magnetism in bis(oximate)-bridged heterobimetallic compounds: a computational approach*, Chem. Eur. J. **6**, 327 – 333 (2000).

- [95] C. Kolczewski, K. Fink, and V. Staemmler, *Ab initio calculation of the magnetic exchange coupling in linear oxo-bridged heterobinuclear complexes of titanium(III), vanadium(III) and chromium(III)*, Intl. J. Quant. Chem. **76**, 137 – 147 (2000).
- [96] L.-N. Zhu, N. Xu, W. Zhang, D.-Z. Liao, K. Yoshimura, K. Mibu, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, and P. Cheng, *Heteronuclear Complexes of Macrocyclic Oxamide with Co-ligands: Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties*, Inorg. Chem. **46**, 1297 – 1304 (2007).
- [97] E.-Q. Gao, H.-Y. Sun, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, and S.-P. Yan, *Synthesis of and magnetic interactions in binuclear Cu(II)—M(II) (M=Cu, Ni and Mn) complexes of macrocyclic oxamido ligands*, Polyhedron **21**, 359 – 364 (2002).
- [98] R. Ruiz, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, and Y. Journaux, *Coordination chemistry of N,N'-bis(coordinating group substituted)oxamides: a rational design of nuclearity tailored polynuclear complexes*, Coordination Chemistry Reviews **193-195**, 1069 – 1117 (1999).
- [99] V. Baron, B. Gillon, O. Plantevin, A. Cousson, C. Mathonière, O. Kahn, A. Grand, L. Öhrström, and B. Delley, *Spin-Density Maps for an Oxamido-Bridged Mn(II)Cu(II) Binuclear Compound. Polarized Neutron Diffraction and Theoretical Studies*, J. Am. Chem. Soc. **118**, 11 822 – 11 830 (1996).
- [100] Y. Pei, O. Kahn, K. Nakatani, E. Codjovi, C. Mathoniere, and J. Sletten, *Design of a molecular-based ferromagnet through polymerization reaction in the solid state of manganeseII copperII molecular units. Crystal structure of MnCu(obze)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>.cntdot.2H<sub>2</sub>O (obze = oxamido-N-benzoato-N'-ethanoato)*, J. Am. Chem. Soc. **113**, 6558 – 6564 (1991).
- [101] E. Pardo, R. Ruiz-García, F. Lloret, J. Faus, M. Julve, Y. Journaux, M. Novak, F. Delgado, and C. Ruiz-Pérez, *Ligand Design for Heterobimetallic Single-Chain Magnets: Synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties of M<sup>II</sup>Cu<sup>II</sup> (M=Mn, Co) Chains with Sterically Hindered Methyl-Substituted Phenylloxamate Bridging Ligands*, Chem. Eur. J. **13**, 2054 – 2066 (2007).

- [102] L. Zhu, K. Yao, and Z. Liu, *First-principles studies on the spin distribution and conductive properties of two MnIICuII bimetallic chains*, *Physica B* **395**, 111 – 115 (2007).
- [103] C. L. M. Pereira, A. C. Doriguetto, C. Konzen, L. C. Meira-Belo, U. A. Leitão, N. G. Fernandes, Y. P. Mascarenhas, J. Ellena, A. L. Brandl, M. Knobel, and H. O. Stumpf, *A Crystalline Phase Transition and Optical Properties in a Co<sup>II</sup> Cu<sup>II</sup> Oxamato-Bridged Ferrimagnetic Chain*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 5018 – 5025 (2005).
- [104] C. L. M. Pereira, E. F. Pedroso, M. A. Novak, A. L. Brandl, M. Knobel, and H. O. Stumpf, *Cluster glass-like behavior in a 2D bimetallic molecule-based magnet*, *Polyhedron* **22**, 2387 – 2390 (2003).
- [105] H. O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, P. Bergerat, and O. Kahn, *Chemistry and Physics of a Molecular-Based Magnet Containing Three Spin Carriers, with a Fully Interlocked Structure*, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3866 – 3874 (1994).
- [106] J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, W. Wernsdorfer, J. M. Clemente-Juan, J. Krzystek, F. Lloret, M. Julve, and J. Faus, *Heterotetranuclear Oxalato-Bridged Re<sup>IV</sup> M<sup>II</sup> (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) Complexes: A New Example of a Single-Molecule Magnet (M = Ni)*, *Inorg. Chem.* **48**, 3027 – 3038 (2009).
- [107] A. Bienko, J. Klak, J. Mrozinski, R. Kruszynski, D. C. Bienko, and R. Boca, *Rhenium(IV)-copper(II) heterobimetallic complexes: Synthesis, crystal structure and magnetic properties*, *Polyhedron* **27**, 2464 – 2470 (2008).
- [108] Y.-Z. Zhang, Z.-M. Wang, and S. Gao, *Heterometallic Cr-Mn Complexes Containing Cyanide and Oxalate Bridges*, *Inorg. Chem.* **45**, 5447 – 5454 (2006).
- [109] E. Coronado, M. C. Giménez, C. J. Gómez-García, and F. M. Romero, *Synthesis, crystal structure and magnetic properties of [Cr<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(bpy)<sub>4</sub>(ox)<sub>5</sub>] Δ<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O. An oxalato-bridged heterometallic tetramer*, *Polyhedron* **22**, 3115 – 3122 (2003).
- [110] R. Chiozzzone, R. Gonzalez, C. Kremer, G. De Munno, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, and J. Faus, *Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic*

## BIBLIOGRAFIA

183

- Properties of Tetraphenylarsonium Tetrachloro(oxalato)rhenate(IV) and Bis(2,2'-bipyridine)tetrachloro( $\mu$ -oxalato)copper(II)rhenium(IV)*, Inorg. Chem. **38**, 4745 – 4752 (1999).
- [111] C. Mathoniere, C. J. Nuttall, S. G. Carling, and P. Day, *Ferrimagnetic Mixed-Valency and Mixed-Metal Tris(oxalato)iron(III) Compounds: Synthesis, Structure, and Magnetism*, Inorg. Chem. **35**, 1201 – 1206 (1996).
- [112] S. Decurtins, H. W. Schmalle, H. R. Oswald, A. Linden, J. Ensling, P. Gütlich, and A. Hauser, *A polymeric two-dimensional mixed-metal network. Crystal structure and magnetic properties of  $[P(Ph)_4][MnCr(ox)_3]$* , Inorg. Chim. Acta **216**, 65 – 73 (1994).
- [113] H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, and H. Okawa, *Design of metal-complex magnets. Syntheses and magnetic properties of mixed-metal assemblies  $Bu_4[MCr(ox)_3]NBu_4[MCr(ox)_3]x$  ( $NBu_4^{4+}$  = tetra(*n*-butyl)ammonium ion;  $ox^{2-}$  = oxalate ion;  $M = Mn^{2+}Fe^{2+}Co^{2+}Ni^{2+}Cu^{2+}Zn^{2+}$ )*, J. Am. Chem. Soc. **114**, 6974 – 6979 (1992).
- [114] J.-Z. Cui, P. Cheng, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, G.-L. Wang, and X.-Y. Huang, *A dithiooxalato-bridged manganese(II)-nickel(II) one dimensional complex : synthesis, crystal structure and magnetic properties*, Polyhedron **17**, 2517 – 2522 (1998).
- [115] S. Decurtins, H. W. Schmalle, R. Pellaux, P. Schneuwly, and A. Hauser, *Chiral, Three-Dimensional Supramolecular Compounds: Homo- and Bimetallic Oxalate- and 1,2-Dithiooxalate-Bridged Networks. A Structural and Photophysical Study*, Inorg. Chem. **35**, 1451 – 1460 (1996).
- [116] A. Gleizes, and M. Verdaguer, *Structurally ordered bimetallic one-dimensional catena –  $\mu$ -dithiooxalato compounds: synthesis, crystal and molecular structures, and magnetic properties of  $AMn(S_2C_2O_2)_2(H_2O)_3 \cdot 4.5H_2O$  ( $A = copper, nickel, palladium, or platinum$ )*, J. Am. Chem. Soc. **106**, 3727 – 3737 (1984).
- [117] C. Kachi-Terajima, H. Miyasaka, A. Saitoh, N. Shirakawa, M. Yamashita, and R. Clerac, *Single-Molecule Magnet Behavior in Hetero-*

- metallic  $M^{II}Mn_2^{III}M^{II}$  Tetramers ( $M^{II} = Cu, Ni$ ) Containing  $Mn^{III}$  Salen-Type Dinuclear Core*, Inorg. Chem. **46**, 5861 – 5872 (2007).
- [118] S. Ross, T. Weyhermüller, E. Bill, E. Bothe, U. Flörke, K. Wieghardt, and P. Chaudhuri, *Asymmetric Heterodinuclear  $Fe^{III}M^{II}$  ( $M = Zn, Cu, Ni, Fe, Mn$ ),  $Co^{III}Fe^{II}$  and  $Fe^{II}Co^{III}$  Species: Synthesis, Structure, Redox Behavior, and Magnetism*, Eur. J. Inorg. Chem. **2004**, 984 – 997 (2004).
- [119] S. Ross, T. Weyhermüller, E. Bill, K. Wieghardt, and P. Chaudhuri, *Tris(pyridinealdoximate)metal Complexes as Ligands for the Synthesis of Asymmetric Heterodinuclear  $Cr^{III}M$  Species [ $M = Zn(II), Cu(II), Ni(II), Fe(II), Mn(II), Cr(II), Co(III)$ ]: A Magneto-Structural Study*, Inorg. Chem. **40**, 6656 – 6665 (2001).
- [120] E. Colacio, J. M. Dominguez-Vera, A. Romerosa, R. Kivekäs, M. Klinga, and A. Escuer, *A heterodinuclear anti oximate-bridged copper(II)-nickel(II) complex: crystal structure and magnetic properties*, Inorg. Chim. Acta **234**, 61 – 65 (1995).
- [121] C. Aronica, G. Chastanet, E. Zueva, S. A. Borshch, J. M. Clemente-Juan, and D. Luneau, *A Mixed-Valence Polyoxovanadate(III,IV) Cluster with a Calixarene Cap Exhibiting Ferromagnetic V(III)-V(IV) Interactions*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 2365 – 2371 (2008).
- [122] A. Rodríguez-Fortea, C. de Graaf, and J. M. Poblet, *Ab initio and DFT study of the exchange coupling in the highly reduced polyoxoanion  $[PMo_{12}O_{40}(VO)_2]^{5-}$* , Chem. Phys. Lett. **428**, 88 – 92 (2006).
- [123] D. Venegas-Yazigi, J. Cano, E. Ruiz, and S. Alvarez, *Theoretical study of the electronic properties and exchange coupling in a  $Ni_4$  cubane like single-molecule magnet*, Physica B **384**, 123 – 125 (2006).
- [124] C. P. Constantinides, P. A. Koutentis, and J. Schatz, *A DFT Study of the Ground State Multiplicities of Linear vs Angular Polyheteroacenes*, J. Am. Chem. Soc. **126**, 16 232 – 16 241 (2004).
- [125] Y. Takano, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, N. Koga, and H. Iwamura, *Theoretical Studies of Magnetic Interactions in  $Mn(II)(hfac)_2di(4\text{-pyridyl})phenylcarbene$  and  $Cu(II)(hfac)_2di(4\text{-pyridyl})phenylcarbene$* , J. Am. Chem. Soc. **124**, 450 – 461 (2002).



- [126] A. Bencini, F. Totti, C. A. Daul, K. Doclo, P. Fantucci, and V. Barone, *Density Functional Calculations of Magnetic Exchange Interactions in Polynuclear Transition Metal Complexes*, *Inorg. Chem.* **36**, 5022 – 5030 (1997).
- [127] F. Illas, I. de P. R. Moreira, J. M. Bofill, and M. Filatov, *Extent and limitations of density-functional theory in describing magnetic systems*, *Phys. Rev. B* **70**, 132414-1 – 4 (2004).
- [128] J.-M. Mouesca, *Quantitative harmonization of the three molecular orbital, valence bond, and broken symmetry approaches to the exchange coupling constant: Corrections and discussion*, *J. Chem. Phys.* **113**, 10505 – 10511 (2000).
- [129] R. Broer, and W. C. Nieuwpoort, *Broken orbital-symmetry and the description of hole states in the tetrahedral  $[\text{CrO}_4]^{2-}$  anion. I. Introductory considerations and calculations on oxygen 1s hole states*, *Chem. Phys.* **54**, 291 – 303 (1981).
- [130] R. Broer, and W. Nieuwpoort, *Broken orbital symmetry and the description of valence hole states in the tetrahedral  $[\text{CrO}_4]^{2-}$  anion*, *Theoret. Chim. Acta* **73**, 405 – 418 (1988).
- [131] L. Hozoi, A. H. de Vries ad R. Broer, C. de Graaf, and P. S. Bagus, *Ni 3s-hole states in NiO by non-orthogonal configuration interaction*, *Chem. Phys.* **331**, 178 – 185 (2006).
- [132] J. Miralles, J.-P. Daudey, and R. Caballol, *Variational calculation of small energy differences. The singlet-triplet gap in  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$* , *Chem. Phys. Lett.* **198**, 555 – 562 (1992).
- [133] A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, J. Jaud, and B. Raynaud, *Octahedral  $\mu$ -oxalato-nickel(II) dinuclear complexes with water and tridentate amines as blocking ligands: magnetostructural correlations*, *Inorg. Chim. Acta* **216**, 139 – 145 (1994).
- [134] P. Roman, C. Guzman-Miralles, A. Luque, J. I. Beitia, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, and S. Alvarez, *Influence of the Peripheral Ligand Atoms on the Exchange Interaction in Oxalato-Bridged Nickel(II) Complexes: An Orbital Model. Crystal Structures and Magnetic Properties of  $(\text{H}_3\text{dien})_2[\text{Ni}_2(\text{ox})_5]\Delta_{12}\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Ni}_2(\text{dien})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ox})]\text{Cl}_2$* , *Inorg. Chem.* **35**, 3741 – 3751 (1996).

- [135] T. fang Miao, S. Li, and J. hua Cai, *Theoretical study on magnetic and spectral properties of binuclear copper (II) complexes*, J. Mol. Struct.: THEOCHEM **855**, 45 – 51 (2008).
- [136] M. Verdaguer, O. Kahn, M. Julve, and A. Gleizes, *A way to increase the exchange interaction through multiatomic bridges - magnetic-properties of  $\mu$ -oxalato,  $\mu$ -oxamato,  $\mu$ -oxamido binuclear copper(II) complexes - X-ray structure of  $\mu$ -[oxamido (2)-o,n-o',n']-bis[(n,n,n',n'-tetramethylethylenediamine-n,n') aquo copper(II)] hexafluorophosphate*, Nouv. J. Chim. **9**, 325 – 334 (1985).
- [137] R. Vicente, J. Ribas, S. Alvarez, A. Segui, X. Solans, and M. Verdaguer, *Synthesis, x-ray diffraction structure, magnetic properties, and MO analysis of a binuclear ( $\mu$ -tetrathiooxalato)copper(II) complex*, (AsPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[(C<sub>3</sub>OS<sub>4</sub>)CuC<sub>2</sub>S<sub>4</sub>Cu(C<sub>3</sub>OS<sub>4</sub>)], Inorg. Chem. **26**, 4004 – 4009 (1987).
- [138] S. Alvarez, M. Julve, and M. Verdaguer, *Oxalato-bridged and related dinuclear copper(II) complexes: theoretical analysis of their structures and magnetic coupling*, Inorg. Chem. **29**, 4500 – 4507 (1990).
- [139] S. Bi, C. Liu, H. Hu, and C. Zhang, *Theoretical study on magnetic coupling interaction for Cu(II) binuclear systems with extended bridging groups*, Chem. Phys. Lett. **350**, 551 – 557 (2001).
- [140] H. Hu, X. Yang, and Z. Chen, *Theoretical study on the magnetic coupling mechanism in alkoxo-bridged Cu(II) dimers*, J. Mol. Struct.: THEOCHEM **618**, 41 – 46 (2002).
- [141] C. Mathoniere, O. Kahn, J. C. Daran, H. Hilbig, and F. H. Koehler, *Complementarity and internal consistency between magnetic and optical properties for the manganese(II) copper(II) heterodinuclear compound [Mn(Me<sub>6</sub>-[14]ane-N<sub>4</sub>)Cu(oxpn)](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Me<sub>6</sub>-[14]ane-N<sub>4</sub>) = (±)-5,7,7,12,14,14-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane; oxpn = N,N'-bis(3-aminopropyl)oxamide*, Inorg. Chem. **32**, 4057 – 4062 (1993).
- [142] B. H. Botch, T. H. Dunning Jr., and J. F. Harrison, *Valence correlation in the s<sup>2</sup>d<sup>n</sup>, sd<sup>n+1</sup>, and d<sup>n+2</sup> states of the first-row transition metal atoms*, J. Chem. Phys. **75**, 3466 – 3476 (1981).

- [143] T. H. Dunning Jr., B. H. Botch, and J. F. Harrison, *On the orbital description of the  $4s3d^{n+1}$  states of the transition metal atoms*, J. Chem. Phys. **72**, 3419 – 3420 (1980).
- [144] A. D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, J. Chem. Phys. **98**, 5648 – 5652 (1993).
- [145] R. Pou-Amérido, M. Merchán, I. Nebot-Gil, P.-O. Widmark, and B. O. Roos, *Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions .3. first row transition-metal atoms*, Theor. Chim. Acta **92**, 149 – 181 (1995).
- [146] P.-O. Widmark, P.-A. Malmqvist, and B. O. Roos, *Density matrix averaged atomic natural orbital (ANO) basis sets for correlated molecular wave functions .1. first row atoms*, Theor. Chim. Acta **77**, 291 – 306 (1990).
- [147] D. Muñoz, C. de Graaf, and F. Illas, *Putting error bars on the ab initio theoretical estimates of the magnetic coupling constants: the parent compounds of superconducting cuprates as a case study*, J. Comp. Chem. **25**, 1234 – 1241 (2004).
- [148] J. Casanovas, and F. Illas, *An ab initio cluster model study of the magnetic coupling in  $KNiF_3$* , J. Chem. Phys. **100**, 8257 – 8264 (1994).
- [149] J. Casanovas, J. Rubio, and F. Illas, *New Challenges in Computational Quantum Chemistry* (University of Groningen, Groningen) (1993), edited by R. Broer, P. J. C. Aerts and P. S. Bagus.
- [150] R. K. Nesbet, *Antiferromagnetic Superexchange Effect*, Phys. Rev. **119**, 658 – 662 (1960).
- [151] C. de Graaf, *Local excitations and magnetism in late transition metal oxides*, Ph.D. thesis, University of Groningen (1998).
- [152] S. Pillet, M. Souhassou, C. Mathoniere, and C. Lecomte, *Electron Density Distribution of an Oxamato Bridged Mn(II)-Cu(II) Bimetallic Chain and Correlation to Magnetic Properties*, J. Am. Chem. Soc. **126**, 1219 – 1228 (2004).

- [153] J. J. Girerd, S. Jeannin, Y. Jeannin, and O. Kahn, *Crystal structure and magnetic properties of catena- $\mu$ -sulfato-[N,N'-bis(2-hydroxyethyl)dithiooxamido(2-)-N,O,S:N',O',S']bis[aquacopper(II)]: a chain of copper(II) dinuclear units with a  $594\text{ cm}^{-1}$  singlet-triplet separation and a  $5.61\text{ \AA}$  copper-copper distance*, *Inorg. Chem.* **17**, 3034 – 3040 (1978).
- [154] M. Julve, M. Verdaguer, A. Gleizes, M. Philoche-Levisalles, and O. Kahn, *Design of  $\mu$ -oxalato copper(II) binuclear complexes exhibiting expected magnetic properties*, *Inorg. Chem.* **23**, 3808 – 3818 (1984).
- [155] M. Julve, J. Faus, M. Verdaguer, and A. Gleizes, *Copper(II), a chemical Janus: two different (oxalato)(bipyridyl)copper(II) complexes in one single crystal. Structure and magnetic properties*, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 8306 – 8308 (1984).
- [156] R. Veit, J. J. Girerd, O. Kahn, F. Robert, Y. Jeannin, and N. El Murr, *Amino acid amides of dithiooxalic acid: spectroscopic, electrochemical, and magnetic properties of copper(II) binuclear complexes and crystal structure of [N,N'-(1,2-dithioethane-1,2-diyl)bis(methyl methioninato)]bis(bromocopper(II))*, *Inorg. Chem.* **23**, 4448 – 4454 (1984).
- [157] Y. Journaux, J. Sletten, and O. Kahn, *Tunable interaction in ( $\mu$ -oxamido)copper(II) binuclear complexes*, *Inorg. Chem.* **24**, 4063 – 4069 (1985).
- [158] J. Glerup, P. A. Goodson, D. J. Hodgson, and K. Michelsen, *Magnetic Exchange through Oxalate Bridges: Synthesis and Characterization of ( $\mu$ -Oxalato)dimetal(II) Complexes of Manganese, Iron, Cobalt, Nickel, Copper, and Zinc*, *Inorg. Chem.* **34**, 6255 – 6264 (1995).
- [159] A. E. Pullen, S. Zeltner, R.-M. Olk, E. Hoyer, K. A. Abboud, and J. R. Reynolds, *Electrically Conducting Materials Based On  $\mu$ -Tetrathiooxalato-Bridged Bimetallic Ni(II) Anionic Complexes*, *Inorg. Chem.* **36**, 4163 – 4171 (1997).
- [160] T. Costa, J. R. Dorfman, K. S. Hagen, and R. H. Holm, *Synthesis and stereochemistry of mono-, bi-, and tetranuclear manganese thiolates*, *Inorg. Chem.* **22**, 4091 – 4099 (1983).

- [161] S. Alvarez, R. Vicente, and R. Hoffmann, *Dimerization and stacking in transition-metal bisdithiolenes and tetrathiulates*, J. Am. Chem. Soc. **107**, 6253 – 6277 (1985).
- [162] K. Greiwe, B. Krebs, and G. Henkel, *Preparation, structure, and properties of manganese toluene-3,4-dithiolate complexes in different oxidation states*, Inorg. Chem. **28**, 3713 – 3720 (1989).
- [163] H. Tamura, S. Tanaka, G. etsu Matsubayashi, and W. Mori, *Crystal structure and magnetic properties of  $[NMe_4]_4[Mn_2(C_3S_5)_4]$  ( $C_3S_5^{2-} = 4,5$ -dimercapto-1,3-dithiole-2-thionate)*, Inorg. Chim. Acta **232**, 51 – 55 (1995).
- [164] J. L. Seela, M. J. Knapp, K. S. Kolack, H.-R. Chang, J. C. Huffman, D. N. Hendrickson, and G. Christou, *Structural and Magnetochemical Properties of Mono-, Di-, and Trinuclear Manganese(III) Dithiolate Complexes*, Inorg. Chem. **37**, 516 – 525 (1998).
- [165] J. Cabrero, C. J. Calzado, D. Maynau, R. Caballol, and J. P. Malrieu, *Metal-Ligand Delocalization in Magnetic Orbitals of Binuclear Complexes*, J. Phys. Chem. A **106**, 8146 – 8155 (2002).
- [166] I. Negodaev, C. de Graaf, and R. Caballol, *On the Heisenberg behaviour of magnetic coupling in the manganese dimer*, Chem. Phys. Lett. **458**, 290 – 294 (2008).
- [167] C. Angeli, R. Cimiraglia, S. Evangelisti, T. Leininger, and J.-P. Malrieu, *Introduction of  $n$ -electron valence states for multireference perturbation theory*, J. Chem. Phys. **114**, 10 252 – 10 264 (2001).
- [168] C. Angeli, R. Cimiraglia, and J.-P. Malrieu,  *$n$ -electron valence state perturbation theory: A spinless formulation and an efficient implementation of the strongly contracted and of the partially contracted variants*, J. Chem. Phys. **117**, 9138 – 9153 (2002).
- [169] N. Queralt, D. Taratiel, C. de Graaf, R. Caballol, R. Cimiraglia, and C. Angeli, *On the applicability of multireference second-order perturbation theory to study weak magnetic coupling in molecular complexes*, J. Comp. Chem. **29**, 994 – 1003 (2008).

- [170] M.-M. Miao, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, and G.-L. Wang, *Syntheses and magnetism of trinuclear copper(II) 1,2-Ethylenebis(oxamido) complexes*, Polyhedron **14**, 1577 – 1580 (1995).
- [171] P. Kopel, F. Brezina, Z. Travnicek, Z. Sindelar, and J. Lasovsky, *Nickel complexes with sulphur and nitrogen donor ligands, crystal and molecular structure of  $[(PPh_3)_2Cu(DTA)Ni(DTA)Cu(PPh_3)_2]$  ( $H_2DTA = dithiooxamide$ )*, Polyhedron **14**, 991 – 996 (1995).
- [172] O. Cador, C. Mathoniere, O. Kahn, J.-P. Costes, M. Verelst, and P. Lecante, *Spectroscopic Determination of Magnetic Exchange Parameters and Structural Geometry for Trinuclear Compounds:  $(CuL)_2Mn \cdot xB$  ( $L=N-(4-Methyl-6-oxo-3-azahept-4-enyl)oxamato$  and  $B=(CH_3)_2SO$  ( $x=2$ ) or  $H_2O$  ( $x=5$ ))*, Inorg. Chem. **38**, 2643 – 2648 (1999).
- [173] J. Tercero, C. Diaz, M. S. El Fallah, J. Ribas, X. Solans, M. A. Maestro, and J. Mahia, *Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Self-assembled Compounds Based on Discrete Homotrinnuclear Complexes of Cu(II)*, Inorg. Chem. **40**, 3077 – 3083 (2001).
- [174] E.-Q. Gao, J.-K. Tang, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, and G.-L. Wang, *Oxamato-Bridged Trinuclear  $Ni^{II}Cu^{II}Ni^{II}$  Complexes with Irregular Spin State Structures and a Binuclear  $Ni^{II}Cu^{II}$  Complex with an Unusual Supramolecular Structure: Crystal Structure and Magnetic Properties*, Inorg. Chem. **40**, 3134 – 3140 (2001).
- [175] X.-Z. Li, B.-L. Liu, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, and S.-P. Yan, *Molecular and Supramolecular Structures of a Nickel(II)-Copper(II)-Nickel(II) Trinuclear Complex Containing a New Macrocyclic Oxamido Complex Ligand*, Struc. Chem. **15**, 547 – 551 (2004).
- [176] R. hong Zhang, Q. lun Wang, Z. quan Liu, and G. ming Yang, *Synthesis, structures and magnetic properties of oxamido-bridged trinuclear Cu(II)-Mn(II)-Cu(II) complexes*, Inorg. Chim. Acta **360**, 2835 – 2841 (2007).
- [177] R. hong Zhang, Q. lun Wang, and G. ming Yang, *Synthesis, structures and magnetic properties of oxamido-bridged trinuclear Cu-M-Cu macrocyclic complexes ( $M=Mn(II)$  and  $Co(II)$ )*, Inorg. Chim. Acta **360**, 3651 – 3657 (2007).

- [178] C. Angeli, R. Cimiraglia, and J.-P. Malrieu, *On the relative merits of non-orthogonal and orthogonal valence bond methods illustrated on the hydrogen molecule*, J. Chem. Educ. **85**, 150 – 158 (2008).
- [179] R. Costa, A. Garcia, J. Ribas, T. Mallah, Y. Journaux, J. Sletten, X. Solans, and V. Rodríguez, *Tailored magnetic properties in trinuclear copper(II) complexes: synthesis, structure, and magnetic properties of complexes derived from [1,3-Propanediylbis(oxamato)]cuprate(II) ([Cu(pba)]<sup>2-</sup>)*, Inorg. Chem. **32**, 3733 – 3742 (1993).
- [180] G. Karlström, R. Lindh, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogady, and L. Seijo, *MOLCAS: a program package for computational chemistry*, Comp. Mat. Sci. **28**, 222 – 239 (2003), proceedings of the Symposium on Software Development for Process and Materials Design.
- [181] A. Sadoc, R. Broer, and C. de Graaf, *Role of charge transfer configurations in LaMnO<sub>3</sub>, CaMnO<sub>3</sub> and CaFeO<sub>3</sub>*, J. Chem. Phys. **126**, 134709 – 134709-9 (2007).
- [182] R. Pauncz, *Spin eigenfunctions. Construction and use*. (Plenum Press, New York) (1979).
- [183] P. Chaudhuri, *Homo- and hetero-polymetallic exchange coupled metal-oximates*, Coord. Chem. Rev. **243**, 143 – 190 (2003).
- [184] R. E. Coffman, and G. R. Buettner, *General magnetic dipolar interaction of spin-spin coupled molecular dimers. Application to an EPR spectrum of xanthine oxidase*, J. Phys. Chem. **83**, 2392 – 2400 (1979).
- [185] E. Bordas-Casas, *Determinación ab initio de parámetros de estructura electrónica en óxidos de metales de transición*, Ph.D. thesis, Departament de Química Física i Inorgànica. Universitat Rovira i Virgili (2005).
- [186] M. Yu, R. fang Li, G. feng Xu, Q. lun Wang, Y. Song, G. ming Yang, and D. zheng Liao, *Syntheses, structure and magnetic properties of oxamido-bridged trinuclear Cu-M-Cu macrocyclic complexes (M=Cu, Co and Mn)*, Inorg. Chem. Comm. **9**, 1015 – 1018 (2006).

- [187] Z.-H. Jiang, D.-Z. Liao, S.-P. Yan, and G.-L. Wang, *Synthesis and magnetic properties of novel oxamido heterotrinnuclear complexes  $Cu^{II}-M^{II}-Cu^{II}$  ( $M=Mn$  and  $Cu$ )*, *Polyhedron* **14**, 373 – 376 (1995).
- [188] S. bin Wang, R. fang Li, G. ming Yang, D. zheng Liao, Z. hui Jiang, and S. ping Yan, *Three trinuclear  $Cu-M-Cu$  ( $M=Co, Ni$  and  $Zn$ ) complexes including macrocyclic oxamido bridge: Synthesis, structures and magnetic properties*, *Inorg. Chim. Acta* **358**, 2595 – 2601 (2005).
- [189] Y. Journaux, J. Sletten, and O. Kahn, *Interactions in  $Cu^{II}Cu^{II}Cu^{II}$ ,  $Cu^{II}Zn^{II}Cu^{II}$ , and  $Cu^{II}Ni^{II}Cu^{II}$  Trinuclear Species. Crystal Structure of Bis( $N,N'$ -bi(3-aminopropyl)oxamido)tricopper(II) Perchlorate*, *Inorg. Chem.* **25**, 439 – 447 (1986).
- [190] R. Cortés, M. K. Urtiaga, L. Lezama, M. I. Arriortua, and T. Rojo, *A Ferromagnetic  $Cu^{II}-V^{IV}O$   $\mu$ -oxalato Complex: Crystallographic Structure and Spectroscopic and Magnetic Properties*, *Inorg. Chem.* **33**, 829 – 832 (1994).
- [191] A. Bencini, C. Benelli, A. Dei, and D. Gatteschi, *EPR spectra of and exchange interactions in trinuclear complexes. 3. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of the oxovanadium(IV) adduct of a tetradentate Schiff base copper(II) complex*, *Inorg. Chem* **24**, 695 – 699 (1985).
- [192] O. Kahn, J. Galy, Y. Journaux, J. Jaud, and I. Morgenstern-Badarau, *Synthesis, crystal structure and molecular conformations, and magnetic properties of a copper-vanadyl ( $Cu^{II}-VO^{II}$ ) heterobinuclear complex: interaction between orthogonal magnetic orbitals*, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 2165 – 2176 (1982).
- [193] M. Ohba, H. Tamaki, N. Matsumoto, and H. Okawa, *Oxalate-bridged dinuclear chromium(III)- $M$ (II) ( $M = copper, nickel, cobalt, iron, manganese$ ) complexes: synthesis, structure, and magnetism*, *Inorg. Chem.* **32**, 5385 – 5390 (1993).
- [194] L. Zhang, S.-B. Wang, G.-M. Yang, J. kui Tang, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, and P. Cheng, *A Ferromagnetically Coupled  $CrCu_3$  Tetramer and  $GdCu_4$  Pentamer with a  $[15]N_4$  Macrocyclic Ligand Incorporating an Oxamido Bridge*, *Inorg. Chem.* **42**, 1462 – 1466 (2003).



## BIBLIOGRAFIA

193

- [195] S. Triki, J. Sala-Pala, F. Thétiot, C. J. Gómez-García, and J.-C. Daran, *New, Multi-Dimensional Cu(tn)-[M(CN)<sub>6</sub>]<sup>n-</sup> Cyano-Bridged, Bi-metallic Coordination Materials (M = Fe<sup>II</sup>, Co<sup>III</sup>, Cr<sup>III</sup> and tn = 1,3-Diaminopropane)*, Eur. J. Inorg. Chem. **2006**, 185 – 199 (2006).
- [196] O. Sereda, J. Ribas, and H. Stoeckli-Evans, *New 3D Chiral 1D Cu<sup>I</sup>Cr<sup>II</sup> Coordination Polymers Exhibiting Ferromagnetism*, Inorg. Chem. **47**, 5107 – 5113 (2008).
- [197] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. Martí-Gastaldo, J. C. Waerenborgh, and P. Gaczynski, *Oxalate-Based Soluble 2D Magnets: The Series [K(18-crown-6)]<sub>3</sub>[M<sub>3</sub><sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>M<sup>III</sup>(ox)<sub>3</sub>]* (M<sup>III</sup> = Cr, Fe; M<sup>II</sup> = Mn, Fe, Ni, Co, Cu; ox = C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>; 18-crown-6 = C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>), Inorg. Chem. **47**, 6829 – 6839 (2008).
- [198] Y.-H. Zhang, M. Yu, Q.-L. Wang, G.-F. Xu, M. Hu, G.-M. Yang, and D.-Z. Liao, *A macrocyclic oxamido vanadium(IV)-oxo ligand and its derivative VO<sub>2</sub><sup>IV</sup>M<sup>II</sup> (M=Cu, Mn) trinuclear complexes: synthesis, structures and magnetic properties*, Polyhedron **27**, 3371 – 3376 (2008).
- [199] J. B. Goodenough, *Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites [La, M(II)]MnO<sub>3</sub>*, Phys. Rev. **100**, 564 – 573 (1955).
- [200] J. B. Goodenough, *An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3-λ</sub>*, J. Phys. Chem. Solids **6**, 287 – 297 (1958).
- [201] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond* (Interscience, New York) (1963).
- [202] J. Kanamori, *Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals*, J. Phys. Chem. Solids **10**, 87 – 98 (1959).
- [203] van H. Crawford, H. Richardson, J. R. Wasson, D. J. Hodgson, and W. E. Hatfield, *Relationship between the singlet-triplet splitting and the Cu–O–Cu bridge angle in hydroxo-bridged copper dimers*, Inorg. Chem. **15**, 2107 – 2110 (1976).

- 
- [204] C. Chow, and R. D. Willett, *ESR spectrum and the theory of zero field splitting for the exchange coupled  $Cu_2Cl_6^{2-}$  dimers in  $\phi_4AsCuCl_3$* , J. Chem. Phys. **59**, 5903 – 5915 (1973).