

Canje magnético y transferencia electrónica en
polioxometalatos: Estudios mediante
dispersión inelástica de neutrones,
hamiltonianos modelo y cálculos *ab initio*

Alejandro Gaita Ariño

21 de abril de 2004

Índice general

I	Introducción y motivación del trabajo	19
0.1.	Motivación del trabajo	21
0.2.	Antecedentes	22
0.3.	Objetivos	25
0.3.1.	Obtener un conjunto de datos lo más informativo posible acerca de los sistemas Co_3W y NaCo_3	25
0.3.2.	Analizar los datos de difusión inelástica de neutrones para una mejor comprensión de los procesos de canje magnético	26
0.3.3.	Usar cálculos <i>ab initio</i> para racionalizar las propiedades magnéticas de la serie de polioxovanadatos V_{18}	27
0.3.4.	Correlaciones y analogías magneto-estructurales	28
0.4.	Organización del trabajo	29
0.5.	Artículos científicos	30
0.6.	Abreviaturas utilizadas en este trabajo	34

II	Interacciones de canje magnético en polioxometalatos	41
1.	Fundamentos teóricos	45
1.1.	Anisotropía en el canje magnético	45
1.1.1.	Algunos conceptos cuánticos: operadores, funciones de onda y hamiltonianos modelo	45
1.1.2.	Momento magnético	48
1.1.3.	Acoplamiento magnético	49
1.1.4.	Canje magnético isotrópico	51
1.1.5.	Canje magnético anisótropo	55
1.2.	Dispersión inelástica de neutrones	60
1.2.1.	Obtención y propiedades de los neutrones	60
1.2.2.	Neutrones e interacciones magnéticas	61
1.2.3.	Experimentos de dispersión inelástica de neutrones	62
1.2.4.	Espectros de dispersión inelástica de neutrones	63
2.	Estudio de polioxometalatos magnéticos	67
2.1.	Objetivos e interés	67
2.1.1.	Interés del estudio de la anisotropía magnética	67
2.1.2.	Los polioxometalatos son excelentes sistemas modelo	69
2.1.3.	Precedentes: Serie de Co(II)	78
2.2.	Polioxoaniones que contienen tríadas de Co ^{II}	84
2.2.1.	Relación de las estructuras con otras de la serie	84

2.2.2. Materiales y métodos experimentales: síntesis	85
2.2.3. caracterización física	89
2.2.4. Resultados y discusión: composición y estructura	91
2.2.5. estudios magnéticos	101
2.2.6. Conclusiones y perspectivas	123

III Deslocalización electrónica y acoplamiento magnético 131

3. Fundamentos teóricos 135

3.1. Valencia mixta y transferencia electrónica	135
3.1.1. El fenómeno de la valencia mixta	135
3.1.2. El proceso de la transferencia electrónica	137
3.1.3. La clasificación de Robin y Day	138
3.1.4. Planteamiento teórico y hamiltonianos efectivos	140
3.2. Cálculos <i>ab initio</i> frente a hamiltonianos modelo	142
142	
3.2.2. Complementariedad entre cálculos <i>ab initio</i> y modelos efec- tivos	147
3.3. Cálculos sobre fragmentos embebidos	148
3.3.1. ¿Qué son los cálculos sobre fragmentos embebidos?	148
3.3.2. Virtudes y limitaciones de los cálculos sobre fragmentos	149
3.3.3. Elección y construcción de los fragmentos	150
3.3.4. de un baño	150

3.3.5. Extracción de los parámetros	153
4. Estudios sobre deslocalización electrónica	157
4.1. Objetivos e interés	157
4.1.1. Interés del estudio de la deslocalización electrónica	157
4.1.2. Los polioxometalatos son esponjas de electrones	159
4.1.3. Espines que se cancelan a larga distancia	160
4.1.4. Precedentes: Anión de Keggin	160
4.2. Polioxovanadatos $V_{18}O_{42}^{n-}$	164
4.2.1. Propiedades e interés del sistema	164
4.2.2. Planteamiento del hamiltoniano modelo	169
4.2.3. Planteamiento del cálculo <i>ab initio</i>	172
4.2.4. Resultados de los cálculos <i>ab initio</i> sobre el modelo octadecanuclear	178
4.2.5. Análisis, discusión y primera integración con hamiltonianos modelo	180
4.2.6. Preparación de un modelo decanuclear	194
4.2.7. Resultados y discusión de los cálculos <i>ab initio</i> sobre el modelo decanuclear	199
4.2.8. Conclusiones y perspectivas	205
IV Conclusiones finales y perspectivas	211
4.3. Conclusiones finales	213

4.4. Perspectivas	215
4.4.1. Estudios de series de polioxometalatos por dispersión in-elástica de neutrones	215
4.4.2. Estudios combinando cálculos <i>ab initio</i> con hamiltonianos modelo: sistemas más complejos	216
4.4.3. sistemas más sencillos	217
V Apéndices técnicos	225
A. Dispositivos experimentales	227
A.1. Magnetometría con SQUID	227
A.2. Calorimetría	230
A.3. Espectrómetro de tiempo de vuelo	231
B. Programas de ordenador	235
B.1. Programa magpack	235
B.1.1. Elección de la base de funciones	235
B.1.2. De operadores de espín a Operadores Tensoriales Irreducibles	237
B.1.3. Hamiltoniano generalizado de espín	238
B.1.4. Evaluación de los elementos de matriz	239
B.1.5. Construcción y diagonalización de la matriz	240
B.1.6. Cálculo de las propiedades magnéticas	240
B.1.7. Cálculo de los espectros de INS	241

B.2. Programa andrei	242
B.2.1. Distribuciones de electrones, distribuciones de espines . . .	242
B.2.2. Interacciones tenidas en cuenta	242
B.2.3. Implementación computacional	243
B.2.4. Interacciones de canje	243
B.2.5. Transferencia electrónica	243
B.3. Paquetes de programas: MOLCAS y CASDI	243
B.3.1. Cálculo de las integrales	244
B.3.2. Cálculos de campo autoconsistente	247
B.3.3. Espacio activo completo y campo autoconsistente	248
B.3.4. Teoría de perturbaciones hasta segundo orden	250
B.3.5. Monoexcitaciones	251
B.3.6. Mono- y diexcitaciones	253
B.3.7. Interacción de configuraciones dedicada a diferencias de energía	255

ÍNDICE GENERAL	9
VI Artículo 1 (Co₃W)	259
VII Artículo 2 (NaCo₃)	271
VIII Artículo 3 (V₁₈)	281
IX Índices de figuras, de tablas y alfabético	321

Agradecimientos

“Keep thy friend Under thy own life’s key.”

William Shakespeare, en “All’s Well That Ends Well”, 1.1.65-6

- A Alejandro Soriano, idólatra de “el Atila”, por sus ilustrativos comentarios sobre química cuántica y por recomendarme el uso del gnuplot,
- a Alicia Forment, por su inestimable ayuda en el trabajo en el laboratorio, por sus consejos de experta, especialmente en relación con la línea de vacío, por haber abandonado un puesto de trabajo con ventana para ponerse en el puesto calculo.icmol.uv.es, a mi lado, por su continuo apoyo moral, y por ser lectora ‘betatester’,
- a Alicia Nuez, por ser un ejemplo de entereza en sus comunicaciones y de profesionalidad en su trabajo, y por aguantarme mis rollos ‘anarcorojos’ con una sonrisa,
- a Arnau Roselló, por recomendarme y ayudarme con el uso del Vim,
- a Boris Tsukerblat, por enseñarme las vías del trabajo meticulado (el ‘camino de Boris’),
- a Carlos Botella, por darme rudimentos de informática teórica (que digo yo que de algo me habrán servido),
- a Carlos Gómez, por las medidas y tratamiento de datos de magnetismo,
- a Carlos Giménez, por la determinación de estructuras cristalinas por rayos X,
- al Centro de Cálculo, por el uso de la estación de trabajo Cray-Silicon Graphics, tiberio.ci.uv.es,
- a César Cervera, por ser lector ‘betatester’,
- a mis compañeros de despacho, por soportarme en las épocas en las que me pongo música en el ordenador, por soportar mis latas sobre software libre. . . y, en general, por soportarme,

-
- a Eugenio Coronado, por transmitirme ilusión por el trabajo científico, por rodearme de tantas personas de gran valor humano y científico, y por dejarme trabajar bastante a mi aire,
 - a mi familia, por apoyarme (y especialmente a mis padres, por haberme dado esta vida),
 - a Felicidad Martínez, por el diseño de la portada,
 - a Fernando Dura, por su paciencia y sus ayudas con tiberio.ci.uv.es,
 - a Francisco Romero, por sus reflexiones en voz alta sobre temas variados,
 - a la Generalitat Valenciana, por su beca predoctoral, que, pese a lo errático de las fechas de pago y a lo pausado de las resoluciones, me han permitido cierta independencia económica. . . hasta el 31 de Diciembre de 2003,
 - a Gustavo Aranda, por ser mi ‘gurú’ local de Debian GNU/Linux y de Openssh,
 - a Hannu Mutka, Herma Büttner y Stefan Jannsen, por su apoyo técnico para las medidas en el
 - al Institut Max von Laue - Paul Langevin (**ILL**), por permitirme hacer uso de sus impresionantes instalaciones y por alojarme (casi siempre) en su cómoda *guest house*,
 - a José Fabregat, por recomendarme el uso del gawk,
 - a JR Galán, por sus buenos consejos en el campo experimental, y por su optimismo,
 - a Juanjo Borrás, por su ayuda y sus consejos, especialmente en mis primeros tiempos, y por poner a mi disposición su extensa biblioteca,
 - a los lectores potenciales, por su interés hacia un tema tan denso, y por su atención hacia un trabajo tan deficiente,
 - a Lorena Rosaleny, por todo,
 - a Maribel Lluna, por cuidar de que no se me pasen todos los plazos,

-
- a Mari Carmen Giménez, por sus ánimos, por sus consejos sobre “respirar con el estómago”, y por ser lectora ‘betatester’
 - a los miembros del tribunal que juzga esta tesis, sin cuyos comentarios y sugerencias esta no estaría completa,
 - a Miguel Clemente, por su sonrisa, y por sus buenos, optimistas y tranquilizadores consejos,
 - a Modesto Clemente, por ser un ‘jefe bueno’ y un extraordinario director y compañero, por enseñarme las vías del trabajo eficiente (el ‘camino de Modesto’), por su optimismo, por su inestimable ayuda y por su infinita paciencia ‘perdiendo el tiempo con tonterías’,
 - a Nicolás Suaud, por ser un extraordinario compañero, por abrirme los ojos al mundo del GNU/Linux (y del \LaTeX),
 - al todos mis amigos y amigas (incluidos los que hay aquí recogidos), por ser como son, y por su amistad,
 - a la SNCF, por las inolvidables noches que pasé en sus siempre sorprendentes trenes y en sus solitarias estaciones, hasta que descubrí las virtudes de Eurolines,
 - a toda la Unidad de Investigación de Materiales Moleculares, por acogerme con buen rollo, pese a mi manifiesta asocialidad en lo que a compartir ‘actividades de grupo’ se refiere, y por escuchar con atención (?) mis charlas de grupo, pese a lo espeso del tema,
 - a Piedachu Peris, por ser lectora ‘betatester’,
 - a la Universitat de València, por el uso de sus instalaciones, y por la beca de colaboración que me ha permitido terminar la tesis sin caer en la absoluta precariedad, y
 - a Xema Martínez, por haber estado ahí desde el principio de los tiempos, siempre dispuesto a echar una mano, y por las muchas y muy buenas medidas de magnetismo en el SQUID.

A mis seres queridos (a todos).

Parte I

Introducción y motivación del trabajo

0.1. Motivación del trabajo

“Die Schrift sagt, Sie steht still, und die Doktoren
beweisen, dass Sie still steht, noch und noch.
Der Heilige Vater nimmt Sie bei den Ohren
und hält Sie fest. Und Sie bewegt sich doch.”¹

Andrea Sarti en “Leben des Galileo Galilei”, de Bertold Brecht

En estos últimos años, la comunidad científica ha estado manejando una serie de expresiones como “nanotecnología” [1], “nanoelectrónica”, “nanofotónica” [2], “autoorganización” [3], “nanomáquinas” [4], “ingeniería cristalina” [5], “imanes moleculares” [6], “materiales moleculares multifuncionales” [7], “computación cuántica” [8],... Estos son temas que despiertan, indudablemente, un gran interés científico y técnico.

En ocasiones, se da un enfoque triunfalista a los avances de estas líneas de investigación, cuando está claro que aún queda mucho trabajo por hacer en todas ellas. Sin embargo, sí que es previsible que muchas de estas tecnologías lleguen a ver la luz, si no en esta década 2001–2010, sí en este siglo XXI, y, cuando lo hagan, podrán suponer una revolución para la Humanidad. Como otros grandes avances tecnológicos, las consecuencias de su implantación dependerán, naturalmente, del uso que se les dé: las nanomáquinas pueden ser nanocirujanos o nanosoldados, y la potencia de cálculo se puede usar tanto para cubrir la ‘brecha digital’ como para transformarla en abismo.

Los investigadores que se dedican a aplicaciones tecnológicas conocen, y, en cierta medida, pueden elegir, los usos inmediatos que tendrá el producto de su trabajo. Los científicos de base sólo podemos elegir trabajar con rigor, y disponer que nuestros resultados sean accesibles de forma libre para el público. Estas son pues, las motivaciones de este trabajo: obtener resultados válidos que en algún momento pasen a formar parte del cuerpo de conocimientos científico.

¹“Las escrituras dicen que está quieta, y los doctores \\ demuestran que quieta está, una y otra vez. \\ El Santo Padre la agarra de las orejas \\ y la sujeta. Y, aún así, se mueve.”

0.2. Antecedentes

“There is a lot of room at the bottom.”

Richard Feynmann, en su charla para la reunión anual de la *American Physical Society*, 1959

Para avanzar en campos como la nanotecnología o la computación cuántica, es necesario tener a nuestra disposición modelos que nos permitan describir, interpretar y, a ser posible, predecir, los procesos eléctricos, magnéticos, ópticos, mecánicos y térmicos de algunos sistemas de escala molecular. En este trabajo nos centraremos en las interacciones eléctricas y magnéticas. Dos fenómenos de gran interés en este campo son el *canje magnético* y la *transferencia electrónica*.

De la consideración de la repulsión electrostática de Coulomb entre dos electrones ‘desapareados’² dentro del marco de leyes de la mecánica cuántica se deriva, matemáticamente, lo que se ha dado en llamar interacción de *canje magnético* [9]. El canje magnético³ es uno de los agentes decisivos en la disposición relativa que toman los momentos magnéticos de dos electrones desapareados. Esta disposición relativa, por ejemplo, paralela o antiparalela, de los vectores de momento magnético, es lo que llamamos acoplamiento magnético. Llamamos *acoplamiento ferromagnético* al que hace que el momento magnético total sea igual a la suma de los momentos magnéticos, y *antiferromagnético* al que hace que el momento magnético total sea la diferencia de los momentos magnéticos. En ausencia de acoplamiento magnético, los momentos magnéticos de una sustancia están dispuestos de manera independiente, y tenemos lo que se conoce como *paramagneto*. El fenómeno del acoplamiento magnético es relevante para la ciencia de materiales, así como para el estudio y diseño de nuevos imanes moleculares o el futuro desarrollo de la espintrónica.

²Traducción más extendida de ‘unpaired electron’ (aquel cuyo momento magnético no se haya fuertemente acoplado al de otro electrón localizado en el mismo orbital), aunque la forma castellana más correcta sería, probablemente, ‘electrón desaparejado’. En este trabajo se usarán, indistintamente, apareado-desapareado, por su mayor extensión, y emparejado-desparejado, por su mayor corrección.

³En la sección 1.1.4 se da una definición más precisa de las diferentes acepciones de “canje magnético”.

La *transferencia electrónica* puede entenderse como el proceso a través del cual un electrón pasa de un orbital Ψ_A centrado en un átomo A a un orbital Ψ_B centrado en un átomo B. De forma algo más rigurosa, se ve como una interacción entre los orbitales Ψ_A y Ψ_B , que da lugar a orbitales Ψ_+ ('enlazante') y Ψ_- ('antienlazante'). Si la combinación simétrica es el estado fundamental, el efecto es esencialmente el de un enlace entre los átomos A y B, con las salvedades de que será un enlace mucho más débil de los acostumbrados, y que será un enlace monoelectrónico, frente a los habituales, que son bielectrónicos. Si la combinación de orbitales antisimétrica es la de menor energía, tenemos el fenómeno opuesto, un antienlace, (débil y monoelectrónico).

Además de tener una gran influencia sobre el acoplamiento magnético, la transferencia electrónica es un fenómeno interesante por sí mismo, ya que su estudio nos permitirá entender, y, algún día, controlar, los movimientos electrónicos a escala nanoscópica. Está en el fundamento de procesos como el transporte eléctrico a escala molecular, la separación de cargas en las células fotoeléctricas o las cadenas de reacciones de reducción-oxidación en el metabolismo celular [10].

Para el estudio de interacciones de canje y transferencias electrónicas, resulta muy conveniente tener un sistema químico *real* del que obtener información experimental para cotejarla con los modelos teóricos. De esta forma se pueden validar los modelos que reproduzcan los valores medidos. Sin embargo, para racionalizar sistemas complejos es frecuente tener que recurrir a modelos con muchos parámetros. En estos casos, es muy útil disponer de toda una serie de compuestos que presenten analogías químicas, magnéticas y estructurales. La existencia de estas series, cuyos miembros presentan similitudes evidentes en estructura y composición, hace posible el aprovechamiento tanto de las técnicas puestas a punto como de los resultados obtenidos en el estudio de uno de los miembros de la serie a la hora de estudiar los demás, mitigando así problemas de sobreparametrización.

Las moléculas son una elección obvia para obtener series con este tipo de analogías. Los complejos polinucleares de metales de transición y, dentro de estos, los **poli-oxometalatos**, son los que se eligieron en este trabajo como objetos de estudio, por ser una familia de compuestos con excelentes características para nuestros propósitos, y por tener amplia experiencia en su síntesis y caracterización en el grupo de trabajo en el que esta Tesis se llevó a cabo.

Los polioxometalatos⁴, también llamados polioxoaniones y polioxocomplejos, son oxocomplejos polinucleares, mayoritariamente de W, Mo y V en sus estados de oxidación más alto, con una rica variedad estructural y con la posibilidad de sintetizar series de nuclearidad creciente en diversos metales de transición, y también obtener sistemas isoestructurales en los que se intercambia un elemento metálico por otro. Precisamente la primera parte de este trabajo, el capítulo 2, se dedica a sendos estudios de dos complejos trinucleares de Co^{II} , Co_3W y NaCo_3 , que presentan diferente conectividad magnética (lineal-angular frente a triangular).

La posibilidad de obtener polioxometalatos de valencia mixta es otra propiedad que los hace de gran interés. Efectivamente, se puede alterar controladamente su estado de oxidación a través de reacciones electroquímicas de diferente naturaleza. En muchos casos, el compuesto de partida puede aceptar un número variable de electrones, que se encuentran deslocalizados entre las posiciones metálicas para dar lugar a especies de valencia mixta. El capítulo 4 se dedica al estudio de una serie de este tipo de moléculas que así se obtienen, V_{18}^{n-} .

⁴Al final de esta introducción, en la página 33 se representan los tres polioxometalatos estudiados en este trabajo, Co_3W , NaCo_3 y V_{18}^{n-} . En el apartado 2.1.2, a partir de la página 2.1.2, hay una descripción más detallada de las propiedades de los polioxometalatos.

0.3. Objetivos

A manager asked a programmer how long it would take him to finish the program on which he was working. "It will be finished tomorrow," the programmer promptly replied.

"I think you are being unrealistic," said the manager, "Truthfully, how long will it take?"

The programmer thought for a moment. "I have some features that I wish to add. This will take at least two weeks," he finally said.

"Even that is too much to expect," insisted the manager, "I will be satisfied if you simply tell me when the program is complete."

The programmer agreed to this.

Several years later, the manager retired. On the way to his retirement luncheon, he discovered the programmer asleep at his terminal. He had been programming all night.

The Tao of Programming, 5.2

0.3.1. Obtener un conjunto de datos lo más informativo posible acerca de los sistemas Co_3W y NaCo_3

Las técnicas *termodinámicas* nos permiten obtener datos sobre el comportamiento macroscópico del sistema, y sólo de forma indirecta nos informan sobre el comportamiento microscópico del mismo. La información termodinámica se relaciona con el conjunto de la muestra, ya que es el resultado de la suma -o, en un caso más general, de la interacción- de las aportaciones de las diferentes partículas que lo componen. Por una parte, así conocemos las propiedades del material en estudio, que es lo que puede tener interés técnico, lo cual es de un indudable valor. Como inconveniente, este tipo de estudios sólo pueden dar lugar a modelos fenomenológicos. En este trabajo, se utilizan como técnicas termodinámicas la *magnetometría* (medida de la inducción magnética de la muestra según el campo magnético externo y la temperatura) y la *calorimetría* (medida del calor absorbido por la muestra al ir aumentando su temperatura).

Las técnicas *espectroscópicas*, en cambio, nos informan sobre el comportamiento microscópico: los parámetros observables se relacionan con las propiedades de

cada molécula del sistema, o incluso con partes de la molécula, pero no con la totalidad de la muestra. De este modo, no nos dan a conocer cómo se comporta el material en su conjunto, pero sí que nos facilitan desentrañar el por qué de ese comportamiento. En este trabajo, en este apartado se incluye la *dispersión inelástica de neutrones*.

La complementariedad entre los diferentes tipos de información que nos ofrecen unas y otras medidas, así como la independencia de unos datos con respecto a otros son lo que nos mueve a usar tanto las primeras como las segundas en este trabajo.

En este trabajo se busca, por combinación de técnicas espectroscópicas y termodinámicas, **obtener un conjunto de datos lo más informativo posible acerca de los sistemas estudiados**, con el fin de dilucidar la naturaleza de la interacción magnética entre iones con degeneración orbital, como el Co(II).

0.3.2. Analizar los datos de difusión inelástica de neutrones para una mejor comprensión de los procesos de canje magnético

Los datos obtenidos a través de medidas directas sobre las muestras podrían quizá ser de utilidad inmediata para aplicaciones técnicas, pero sólo pueden ser de utilidad científica si se interpretan a través de modelos teóricos. Los modelos son una guía imprescindible para atajar el largo camino del ensayo-y-error en el progreso continuo de perfeccionamiento de las propiedades de los materiales.

Por otra parte, sólo se revela como necesario el desarrollo de nuevos modelos, o, en casos extremos, un cambio de paradigma, cuando la comunidad científica se encuentra con la imposibilidad de interpretar los datos experimentales disponibles con los modelos vigentes.

Algunos modelos son fundamentalmente fenomenológicos o descriptivos. Dentro de estos los hay de una gran sencillez y utilidad, como la división de los materiales en ferromagnéticos, antiferromagnéticos, paramagnéticos y diamagnéti-

cos [11].

Por otra parte, es posible ir mucho más allá, indagando en las interacciones microscópicas entre electrones para dar justificaciones e interpretaciones a las propiedades observadas experimentalmente. Así, fue posible hacer estudios empíricos magneto-estructurales, o incluso llegar a modelos como el de Anderson [12, 13], que fue la primera racionalización del canje en términos que describen el enlace químico entre los centros interaccionantes. Mas tarde, se desarrollaron algunos modelos que trataron de traducir la aproximación de Anderson a un lenguaje de orbitales moleculares [13] (mucho más familiar para los químicos y mucho más cuantitativo). Como éxito en este campo, se pueden señalar las reglas de Goodenough-Kanamori [14], que se basaron en el modelo de Anderson, y que son útiles para sólidos 3D aislantes (para los que fueron formulados), y también para complejos con ligandos puente simples, como el anión oxo de los polioxometalatos. Estas reglas intentan dar indicaciones sobre los mejores ángulos metal-ligando-metal para conseguir interacciones ferro- o antiferromagnéticas.

Es objetivo de este trabajo aprovechar el cuerpo de datos experimentales (espectroscópicos y termodinámicos) obtenidos sobre los polioxometalatos que estudiamos, para perfeccionar los modelos correspondientes, y así **llegar a una mayor comprensión de los procesos que tienen lugar**, y que son el origen de las propiedades magnéticas que se nos revelan experimentalmente.

0.3.3. Usar cálculos *ab initio* para racionalizar las propiedades magnéticas de la serie de polioxovanadatos V_{18}

Como fuente adicional de información, es posible hacer cálculos *ab initio*, también llamados 'de primeros principios', partiendo únicamente de la estructura cristalina del compuesto, de cierto conocimiento de la magnetoquímica del mismo (orbitales implicados en el canje...) y de los principios fundamentales de la mecánica cuántica. De esta forma, se pueden obtener datos complementarios para sistemas de gran complejidad, que no se pueden resolver con los datos disponibles experimentalmente, o incluso se pueden hacer cálculos predictivos sobre compuestos que aún no han podido ser obtenidos en el laboratorio.

En este apartado, el objetivo de este trabajo es complementar la información experimental con datos teóricos obtenidos a través de cálculos *ab initio*, para llegar a **racionalizar las propiedades magnéticas de algunos sistemas de elevada complejidad estructural y/o electrónica**, así como mostrar las posibilidades de este tipo de cálculos para obtener información independiente y de gran calidad en este tipo de sistemas.

0.3.4. Aprovechamiento de correlaciones y establecimiento de analogías magneto-estructurales

Los dos tipos de compuestos estudiados en este trabajo, polioxotungstos de Co(II) y polioxovanadatos de valencia mixta, se integran en sendas extensas familias, y las interacciones en las que se centra esta investigación, canje magnético y transferencia electrónica, tienen lugar en una variedad de áreas de la química. Las conclusiones que se extraigan de nuestros estudios podrán, pues, arrojar algo de luz sobre otros compuestos similares, o incluso sobre sistemas muy diferentes, pero con el mismo tipo de interacciones.

En el transcurso de este trabajo, se buscó **usar las conclusiones extraídas en el estudio de algunos de los compuestos para poder resolver otros del mismo tipo.**

0.4. Organización del trabajo

“Jesus not only saves, but also makes nightly off-site backups.”

Leído en <http://slashdot.org>

Más allá de esta “Introducción y motivación del trabajo”, esta tesis trata dos temas, “Interacciones de canje magnético en polioxometalatos” y “Deslocalización electrónica y acoplamiento magnético”. Cada uno de estas partes se ha dividido en dos capítulos,

- uno de fundamentos teóricos, en el que se presentan las bases teóricas del trabajo, y
- otro en el que se recogen de forma algo más detallada los procedimientos seguidos, y se discuten los logros más significativos obtenidos.

Se ha tratado de mostrar de forma clara la manera en que se ha trabajado, así como exponer, dentro de su contexto, las conclusiones más relevantes alcanzadas como resultado de este trabajo de Tesis.

En forma de apéndice, se recogen detalles más técnicos, acerca de la instrumentación experimental y los programas de ordenador utilizados.

En otro apéndice, se incluye una recopilación de aquellos artículos que se han derivado directamente de este trabajo de Tesis. En ellos se puede encontrar material adicional que no ha sido incluido en este texto.

0.5. Artículos científicos relacionados con este trabajo

“Information should be free”

Peter Samson, TMRC-MIT, 1959

El trabajo científico es una tarea colectiva y, como tal, los resultados obtenidos son fruto del esfuerzo de toda una comunidad. En los apéndices de esta Tesis se recogen exclusivamente los artículos en los que he tenido una participación predominante. Aquí se listan todos los artículos en los que he tomado parte (los que se presentan explícitamente en este trabajo están señalados con una flecha →):

Artículos y capítulos de libros publicados:

— Clusters magnéticos de alta nuclearidad. Modelos en clusters de Valencia mixta

J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Gaita-Ariño

Los Materiales Moleculares en el Umbral del siglo XXI 725-727 (2001)

→ Magnetism in Polyoxometalates: Anisotropic Exchange Interactions in the Co_3^{II} Moiety of $[Co_3W(H_2O)_2(ZnW_9O_{34})_2]$ -A Magnetic and Inelastic Neutron Scattering Study

Juan M. Clemente-Juan, Eugenio Coronado, Alejandro Gaita-Ariño, Carlos Giménez-Saiz, Gregory Chaboussant, Hans-Ulrich Güdel, Ramón Burriel and Hannu Mutka

Chem. Eur. J. **2002**, 8, nº 24

(artículo completo en: <http://www.uv.es/~gaita/Co3Zn2.pdf>)

— Electron Delocalization in Mixed-Valence Keggin Polyoxometalates. Ab Initio Calculation of the Local Effective Transfer Integrals and Its Consequences on the Spin Coupling

Nicolas Suaud, Alejandro Gaita-Ariño, Juan-Modesto Clemente-Juan, José Sánchez-Marín, Eugenio Coronado

J. Am. Chem. Soc **2002**, *124*, 15134.

— Polyoxometalates: From magnetic models to multifunctional materials

J. M. Clemente-Juan, M. Clemente-León, E. Coronado, A. Forment, A. Gaita, C.J. Gómez-García, E. Martínez-Ferrero

Polyoxometalate chemistry for nano-composite design, 157-168 (**2002**) (Eds.T. Yamase, M. T. Pope). Kluwer Academic/Plenum Publishers

— Ab initio calculations of the transfer parameters and coulombic repulsion and estimation of their effects on the electron delocalization and magnetic coupling in mixed-valence Keggin polyoxotungstates

Nicolas Suaud, Alejandro Gaita-Ariño, Juan M. Clemente-Juan, José Sánchez-Marín and Eugenio Coronado

Polyhedron **2003**, 2331–2337, Vol. 22, Issues 14–17

(abstract en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TH848TM7YV-2/2/5d3f9cd0e4824ab4be9df83f75015526>)

— Magnetic Polyoxometalates

Juan Modesto Clemente-Juan, Eugenio Coronado and Alejandro Gaita-Ariño

Polyoxometalate Molecular Science, 273-295 **2003** (Eds. J.J. Borrás-Almenar et al.). Kluwer Academic Publishers.

— Electron Delocalization and Electrostatic Repulsion at the Origin of the Strong Spin Coupling in Mixed-Valence Polyoxometalates. Ab initio Calculations of the One and Two Electron Processes.

Nicolas Suaud, Alejandro Gaita-Ariño, Juan Modesto Clemente-Juan and Eugenio Coronado

Chem. Eur. J., en prensa

Artículos en fase final de preparación:

→ Magnetism in Polyoxometalates: Anisotropic Exchange Interactions in the Co_3^{II} Moiety of $\text{Na}_{17}[(\text{NaOH}_2)\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]$

Juan-Modesto Clemente-Juan, Eugenio Coronado, Alejandro Gaita Ariño, Hans-Ulrich Güdel, Andreas Sieber, Roland Bircher and Hannu Mutka

→ Ab initio calculations-model hamiltonian study of mixed-valence polioxovanadate $\text{V}_{18}\text{O}_{42}$. Origin of antiferromagnetic behaviour and magnetostructural studies based on electron delocalization, electrostatic repulsion and magnetic

Carmen Calzado, Alejandro Gaita-Ariño, Nicolas Suaud, Juan Modesto Clemente-Juan and Eugenio Coronado

→ Ab initio calculations-model hamiltonian study of mixed-valence polioxotungstate $\text{W}_{10}\text{O}_{32}$. Origin of diamagnetic behaviour and magnetostructural studies based on electron delocalization, electrostatic repulsion and magnetic exchange.

Nicolas Suaud, Alejandro Gaita-Ariño, Juan Modesto Clemente-Juan and Eugenio Coronado

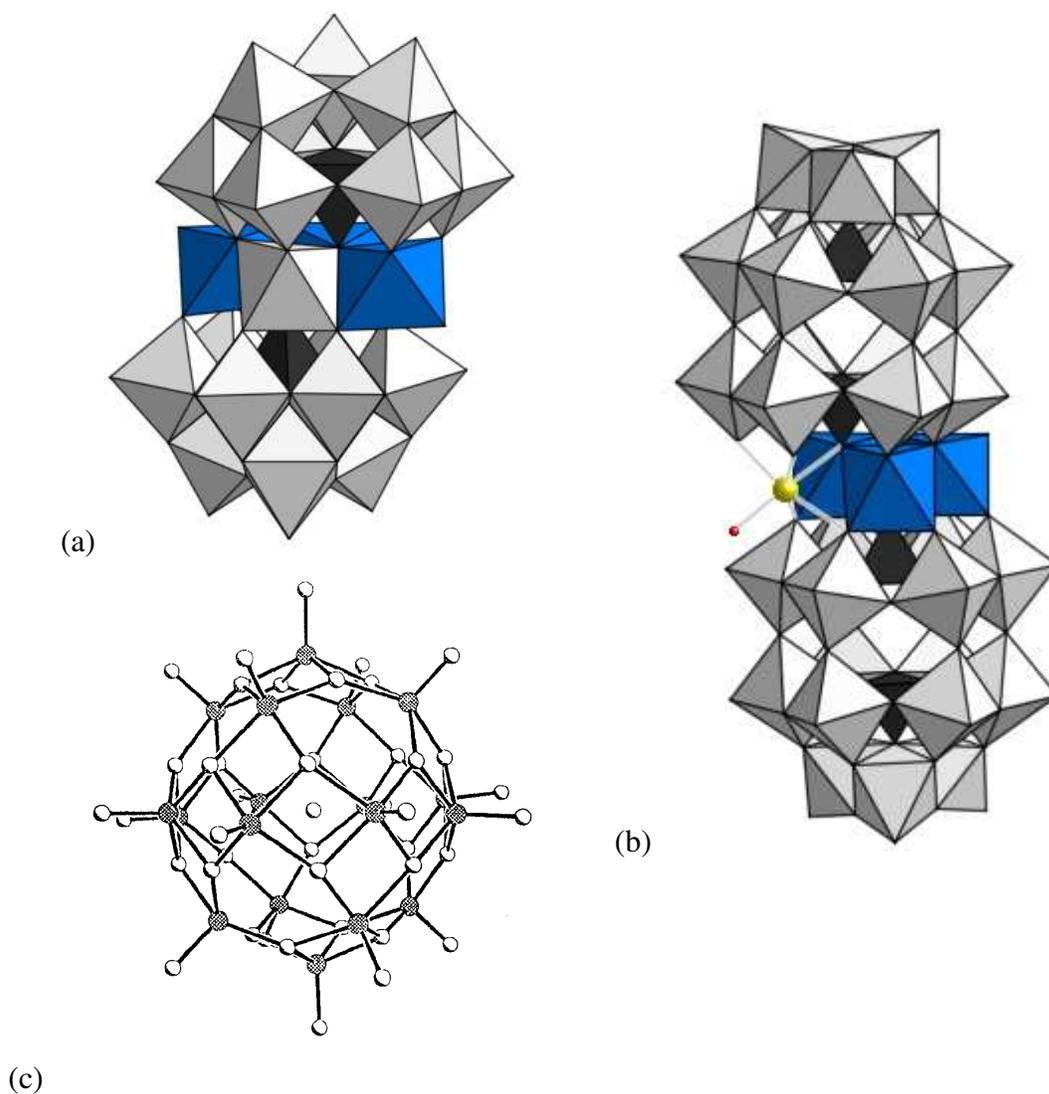


Figura 1: Polioxometalatos estudiados en este trabajo (a) Co_3W y (b) NaCo_3 se estudiaron por diversas técnicas experimentales, incluyendo magnetometría y difusión inelástica de neutrones, y se determinaron sus parámetros de canje magnético anisótropo; (c) V_{18} (con distintas poblaciones electrónicas) se modeló teóricamente, combinando cálculos *ab initio* y hamiltonianos modelo, y se justificaron sus propiedades magnéticas.

0.6. Abreviaturas y acrónimos utilizados en este trabajo

“Gnu is Not Unix!”

Richard Stallman, 1984

CAS	Complete Active Space, espacio activo completo
CASSCF	Complete Active Space - Self Consistent Field, espacio activo completo en un campo autoconsistente
CASPT2	Complete Active Space - Perturbation Theory to order 2, espacio activo completo, expandido por teoría de perturbaciones de segundo orden
Co₂	Co ₂ W ₁₁ O ₄₀
ZnCo₂W	[Co ₂ ZnW(H ₂ O) ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻
Co₃W	[Co ₃ W(H ₂ O) ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻
Co₄	[Co ₄ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁶⁻
Co₅	[Co ₃ W(H ₂ O) ₂ (CoW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻
Co₇	[Co ₇ (H ₂ O) ₂ (OH) ₂ P ₂ W ₂₅ O ₉₄] ¹⁶⁻
Co₉	[(H ₂ O) ₆ Co ₉ (OH) ₃ (HPO ₄) ₂ (PW ₉ O ₃₄) ₃] ¹⁶⁻
DDCI	Difference-Dedicated Configuration Interaction
DDCI2	Difference-Dedicated Configuration Interaction, up to second order
INS	Inelastic Neutron Scattering, dispersión inelástica de neutrones

NaCo₃	$[(\text{NaOH}_3)\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$
Na₂Co₂	$[(\text{NaOH}_2)_2\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{18-}$
Na₁₂Co₃W	Na ₁₂ Co ₃ W·40 D ₂ O
Na₁₂Zn₅W	Na ₁₂ Zn ₅ W·40 H ₂ O
Na₁₇NaCo₃	Na ₁₇ NaCo ₃ ·?H ₂ O
Na₁₈Na₂Co₂	Na ₁₈ Na ₂ Co ₂ ·14 H ₂ O
Ni₃Ni	$[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{16-}$
Ni₃+Ni	Ni[(H ₂ O)Ni ₃ PW ₉ O ₃₉ H ₂ O] ¹¹⁻
Ni₃+W	$[(\text{H}_2\text{O})\text{Ni}_3\text{PW}_{10}\text{O}_{39}\text{H}_2\text{O}]^{7-}$
Ni₉	$[(\text{H}_2\text{O})_6\text{Ni}_9(\text{OH})_3(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$
OTI	Operador Tensorial Irreducible
V₁₈	V ₁₈ O ₄₂ ⁿ⁻ (n = 4, 12), Cs ₁₂ [V ₁₈ O ₄₂ (H ₂ O)]·14H ₂ O, (NEt ₄) ₅ [V ₁₈ O ₄₂ (I)]
V₁₀	Modelo de 10 centros con conectividad similar al V ₁₈
Zn₅W	$[\text{Co}_3\text{W}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CoW}_9\text{O}_{34})_2]$

Bibliografía

- [1] (a) Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology H.S. Nalwa, Ed., American Scientific Publishers, **2004**
(b) *Science Issues in nanotechnology* **2000**
- [2] (a) T.S.Talaban, G.-J. Boender, A.R. Holzwarth, K. Schaffner, H.J.M. de Groot, *Biochemistry*, **1995**, 34, 15259-15266;
(b) B.J. van Rossum, D.B. Steensgard, F.M. Mulder, G.-J. Boender, A.R. Holzwarth, K. Schaffner, H.J.M. de Groot, *Biochemistry*, **2001**, 40, 1587-1595
- [3] Jean-Marie Lehn, Discurso del Nobel, 8 de diciembre 1987,
<http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1987/lehn-lecture.pdf>
- [4] K. E. Drexler, *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation*, Wiley, New York, **1992**
- [5] Moulton, B., Zaworotko, M.J., *Chem. Rev.*, **101**, 1629–1658 **2001**
- [6] (a) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, **365** (1993) p.141
(b) S. M. J. Aubin, Z. Sun, L. Pardi, J. Krzystek, K. Folting, L.-C. Brunel, A. L. Rheingold, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **38** (1999) p. 5329
(c) G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson, R. Sessoli, *MRS-BULLETIN* Nov. **2000** 25(II):66–71

- (d) D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2003**, 42, 268-297
- [7] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, Carlos Gómez-García, V. Laukhin, *Nature*, 408, **2000**, 447-449
- [8] John Preskill, *arXiv:quant-ph/9705032 v3*, **1997**
- [9] E. Coronado, P. Delhaés, D. Gatteschi and J. S. Miller, NATO ASI Series E-351, 1996,
- [10] En este campo, encontramos trabajos a partir de los años 60, como J.S. Rieske, R.E. Hansen, W.S. Zaugg, *J. Biol. Chem.*, 239, 3017-3022 **1964**
- <http://www.jbc.org/cgi/reprint/sidebar/239/9/3017>
- [11] R.L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag **1986**
- [12] (a) P. W. Anderson, *Phys. Rev.*, 115, 2, **1959**;
(b) P. W. Anderson, *Solid State phys.* 14, 99, **1963**;
(c) *Magnetism*, Eds. G. T. Rado, H. Suhl. Academic Press **1963**
- [13] (a) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24, 834, **1985**;
(b) *Magneto-Structural Correlations in Exchange-Coupled Systems* Eds. R. D. Willet, D. Gatteschi, O Kahn. Reidel-Dordrecht **1985**
- [14] (a) J. B. Goodenough, *Phys. Rev.* 100, 564, **1955**;
(b) J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids*, 6, 287, **1958**;
(c) J. J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids*, 10, 87, **1959**
(d) A. P. Ginsberg, *Inorg. Chem. Acta Review*, 5, 45, **1971**

Parte II

**Polioxometalatos magnéticos: estudio
de las interacciones de canje en
complejos con anisotropía magnética**

Introducción y objetivos de esta parte

El objetivo de esta segunda parte es el estudio de las interacciones de canje magnético en polioxometalatos con alta anisotropía magnética. Esta parte se estructura en dos capítulos: uno de fundamentos teóricos y otro de estudios.

En el capítulo 1 se presentan los fundamentos teóricos y algunos conceptos fundamentales para el estudio del canje magnético anisótropo mediante dispersión inelástica de neutrones. Se introducen varios conceptos cuánticos, como son los operadores, las funciones de onda y los hamiltonianos modelo, y algunos conceptos de magnetoquímica, como el momento magnético, el acoplamiento magnético, el canje magnético isótropo y el anisótropo. También se presentan los fundamentos de la dispersión inelástica de neutrones, desde las propiedades y obtención de los neutrones, pasando por los experimentos de dispersión inelástica, hasta la interpretación de los espectros obtenidos.

En el capítulo 2 se recogen los estudios a dos polioxotungstatos estructuralmente relacionados: el Co_3W y el NaCo_3 . Este trabajo se integra en toda una serie de estudios de polioxotungstos de Co(II), y tratan de refinar el modelo asumido habitualmente, para obtener más detalles de la estructura magnética de los compuestos. Un objetivo importante para trabajar con series de compuestos que presentan analogías estructurales es establecer relaciones entre los parámetros obtenidos para los distintos sistemas.

Capítulo 1

Fundamentos teóricos y conceptos fundamentales para el estudio del canje magnético anisótropo mediante dispersión inelástica de neutrones

1.1. Anisotropía en el canje magnético

1.1.1. Algunos conceptos cuánticos: operadores, funciones de onda y hamiltonianos modelo

Operadores, funciones de onda y hamiltonianos

En mecánica clásica, para cada cualidad observable podemos medir una cantidad, de forma que es posible conocer las cantidades asociadas a todas y cada una de las cualidades de un sistema, en principio de forma simultánea y con precisión arbitraria, limitada únicamente por los instrumentos de medida. Estas cantidades, además, pueden tomar valores continuos, arbitrariamente cercanos entre sí.

En mecánica cuántica, la situación es algo diferente. Cada propiedad observable va asociada a un *operador cuántico* \hat{O} , esto es, a un conjunto de operaciones matemáticas. Cada cantidad, como veremos, va asociada a un *valor propio*. Las ecuaciones mecanocuánticas que asocian estados del sistema, cualidades observables y cantidades asociadas tienen la forma de un “problema de valor propio”:

$$\hat{O}(f) = a \cdot f \quad (1.1)$$

, de manera que, “un operador \hat{O} actuando sobre una función f es igual a una constante a (que es un número escalar) multiplicado por esa misma función”. El operador representa a una propiedad observable, la función describe un estado del sistema para el que esta cualidad está bien definida, y el número escalar es el valor o cantidad que presenta el estado del sistema en relación a la propiedad en cuestión.

La función que hemos llamado f es, generalmente, la función de onda Ψ , que es la expresión matemática de un sistema físico (o químico), y que contiene toda la información posible sobre este sistema, de forma que, al aplicarle los operadores cuánticos adecuados, se obtienen como resultado los mismos valores que se obtendrían al realizar medidas físicas sobre el sistema real.

Cada operador cuántico tiene su propio conjunto de estados definidos (*eigenstates*, *estados propios* o *eigenvectors*, *vectores propios*) y su propio conjunto de valores posibles (*eigenvalues*, *valores propios*) permitidos, y, si un sistema está en cualquier otro estado, no presenta un valor definido para la cualidad asociada a este operador.

De especial interés resulta el ‘operador energía’, o *hamiltoniano*, para el que se escribe la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}(\Psi_n) = E_n \cdot \Psi_n \quad (1.2)$$

donde Ψ_n es la función de onda que describe al n -ésimo estado y E_n es la energía del sistema en el estado Ψ_n .

Las funciones de onda que se manejan en este trabajo son fundamentalmente orbitales atómicos, combinados entre sí para formar orbitales moleculares. Los orbitales atómicos de tipo d de metales de transición son de especial relevancia, ya que participan decisivamente en la descripción de complejos magnéticos

Hamiltonianos modelo

El planteamiento cuántico, partiendo sólo de los principios fundamentales, sin introducir datos externos, es lo que llamamos “cálculos *ab initio*”, y los veremos con mayor detalle a partir de la sección 3.2.1, pág. 142.

Cuando tenemos una muestra real, ‘química’, del sistema, no es necesario conocer los detalles de la función de onda Ψ para estudiarlo. En vez de extraer información de la función de onda, que es la expresión matemática del sistema, podemos ‘interrogar’ al sistema por medidas termodinámicas o espectroscópicas. En estos casos, basta con conocer las *energías relativas* de los diferentes estados excitados y la *contribución efectiva* de cada uno de estos estados a la propiedad que estamos midiendo.

Estos modelos efectivos, que buscan racionalizar las propiedades de los materiales y los fenómenos físicos responsables de estas propiedades, se basan en *hamiltonianos modelo* o *hamiltonianos efectivos*¹. Estos hamiltonianos parametrizan los diferentes efectos que estudian, de forma que es necesario recurrir a información exterior (generalmente, datos experimentales) para asignar los parámetros. Cuando las propiedades predichas por el hamiltoniano efectivo coinciden con las medidas experimentalmente, se puede sostener que el conjunto de parámetros introducidos en el hamiltoniano es razonable.

Desde luego, es necesario tener una cantidad suficiente de información externa para asignar los parámetros sin ambigüedad. En el caso contrario, cuando podemos reproducir los datos disponibles con un gran número de conjuntos de parámetros, no es posible extraer ninguna información útil de estos modelos. Se habla entonces de un problema de *sobreparametrización*.

¹Entre la comunidad de magnetoquímicos, se denominan comúnmente ‘hamiltonianos efectivos’. Sin embargo, entre los físico-químicos los ‘hamiltonianos efectivos’ son otro tipo - relacionado - de hamiltonianos, mientras que éstos se llaman ‘hamiltonianos modelo’. Para no crear confusión, en este trabajo se escogió la segunda denominación.

1.1.2. Momento magnético

Un movimiento arbitrario, expresado en coordenadas esféricas, puede descomponerse en sus componentes angular y radial (ver figura 1.1). El movimiento rotacional instantáneo de una partícula, a una distancia r de un centro arbitrario de rotación, por ejemplo, de un electrón alrededor de un núcleo atómico, viene descrito por un *momento angular* \vec{l} alrededor de ese centro.

Cuando una partícula con carga presenta un momento angular, también tiene un *momento magnético angular* asociado. En general, los electrones en ‘capas cerradas’ (s^2 , p^6 , d^{10} , ...) y en muchas de las ‘capas abiertas’ (s^1 , d^3 en campo Oh^2 , ...) se disponen de forma que sus momentos angulares se cancelan.

Sin embargo, en ciertas disposiciones orbitales, un electrón puede presentar un momento angular neto, y, como partícula cargada eléctricamente, esto conlleva también un *momento magnético orbital*³.

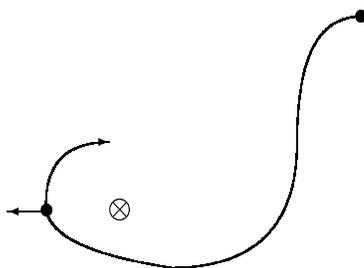


Figura 1.1: Dado un centro arbitrario de rotación (\otimes), todo movimiento arbitrario de una partícula (\bullet) se puede descomponer en una componente radial (\leftarrow) y una angular (\curvearrowright).

Cada electrón, además de masa y carga, tiene un *momento magnético de espín* asociado. A semejanza del momento magnético orbital, el espín de la mayoría de

² Oh , grupo de simetría octaédrica. Un d^3 en campo tetraédrico, débil, sí presentaría momento magnético orbital no cancelado.

³Por ejemplo, los orbitales triplemente degenerados, como los t_{2g} que se dan en los compuestos de coordinación octaédricos, son isomórficos a los orbitales p , y presentan un momento magnético orbital $L = 1$.

los electrones se encuentra ‘emparejado’ con el de otro electrón, de igual magnitud y signo opuesto, de forma que se cancelan globalmente. Los compuestos que no tienen un momento magnético neto se denominan *diamagnéticos*.

En los sistemas de ‘capa abierta’ -generalmente, radicales orgánicos o complejos de metales de transición- tenemos electrones desaparejados. Los átomos, iones o moléculas de los que forman parte estos electrones son, pues, los que tienen mayor interés para los estudios sobre magnetismo. Los compuestos que tienen momentos magnéticos independientes, es decir, sin acoplamiento entre ellos, se llaman *paramagnéticos*.

En la sección anterior se destacaba la utilidad del ‘operador energía’ o *hamiltoniano*. Es conveniente mencionar aquí la importancia de los ‘operadores momento angular total’ y proyección del ‘momento angular sobre un eje’, que se definen como

$$\hat{l}^2(\Psi) = l \cdot (l + 1) \cdot h^2 \cdot \Psi \quad (1.3)$$

$$\hat{l}_z(\Psi) = m_l \cdot \Psi \quad (1.4)$$

, donde l es el valor total del momento angular, que en este trabajo será un momento magnético de espín (o de espín efectivo) S , h es la constante de Planck y m_l será la proyección sobre un eje (convencionalmente, el eje z), de este momento angular.

1.1.3. Acoplamiento magnético

Los electrones desaparejados de diferentes átomos, iones o moléculas también pueden interactuar entre sí -y a este fenómeno lo llamamos *acoplamiento magnético*- de forma que sus momentos magnéticos bien se sumen, bien se resten, pudiendo llegar a cancelarse, si se restan y son de la misma magnitud. La suma de estas interacciones es, entonces, la responsable de las propiedades magnéticas macroscópicas de las sustancias.

La naturaleza del acoplamiento magnético es eminentemente orbital, dado que depende fundamentalmente de las coordenadas orbitales de los electrones. No obstante, es interesante tener en cuenta que las coordenadas de espín son extremadamente útiles para tratar con los estados implicados, ya que permiten una descripción

más sencilla y manejable, y, en cualquier caso, están ligadas a las coordenadas orbitales.

En un caso sencillo, esto se puede ver por la aplicación simple del principio de antisimetría de Pauli aplicado a fermiones, que implica que la función de onda total ha de ser antisimétrica (cambiar de signo) frente al intercambio de dos electrones. Esto significa que el producto total de la función que exprese el estado electrónica ha de ser antisimétrica: si la función orbital es simétrica, la de espín será antisimétrica, y viceversa. De esta forma, en un sistema bielectrónico, la función “enlazante”, que es simétrica, estará asociada al acoplamiento antiferromagnético, antisimétrico, mientras que la función “antienlazante”, antisimétrica, estará asociada al acoplamiento ferromagnético, simétrico.

Podemos distinguir un par de tipos de acoplamiento opuestos entre momentos magnéticos, denominados, por motivos históricos, ferro- y antiferromagnético⁴, respectivamente.

Se llama acoplamiento ferromagnético entre dos centros (1,2) al que hace que el momento magnético total S_{tot} sea igual a la suma de sus momentos magnéticos S_1 y S_2 .

En contraposición, se llama acoplamiento antiferromagnético al que hace que el momento magnético total sea el valor absoluto de la diferencia de los momentos magnéticos.

En sistemas sencillos, con dos momentos magnéticos acoplados por canje isótropo, tendremos siempre un estado ferromagnético y otro antiferromagnético, separados por cierta energía (en sistemas más complejos, como vemos más abajo, podemos encontrar estados de espín intermedio entre los de espín máximo y espín mínimo). Si el estado antiferromagnético (o de mínimo momento magnético) es el nivel energético fundamental, diremos que la interacción es antiferromagnética; a baja temperatura, cuando únicamente esté poblado el estado antiferromagnético, el compuesto será diamagnético.⁵ Si, por el contrario, el nivel fundamental es el ferromagnético (o de máximo momento magnético), diremos que la interacción es

⁴El hierro metálico es el primer sistema en el que se estudiaron las propiedades magnéticas. Por extensión, los compuestos con el mismo tipo de acoplamiento magnético del hierro, se denominaron “ferromagnéticos”.

⁵Si los momentos magnéticos son iguales, $S_1 - S_2 = 0$.

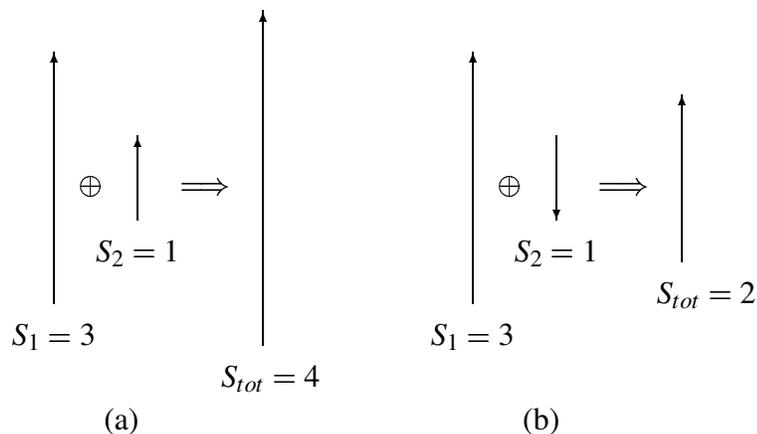


Figura 1.2: Modelo ‘clásico’ de acoplamiento (a) ferro- o (b) antiferromagnético, como suma de vectores paralelos o antiparalelos, respectivamente.

ferromagnética; a baja temperatura, el compuesto se comportará como si fuera paramagnético (con un momento magnético elevado), o, si la interacción se extiende a todo el sólido, como un imán.

En sistemas complejos, bien porque haya más de dos momentos magnéticos acoplados, bien porque la interacción entre ellos se exprese en diferentes componentes,⁶ nos encontraremos con esquemas más complicados. Por ejemplo, cuando en un sistema de varios centros coexisten interacciones ferro- y antiferromagnéticas, o haya interacciones antiferromagnéticas que compitan entre sí, el estado fundamental será, generalmente, uno de los estados de espín intermedio.

Veremos más adelante la importancia de otro tipo de acoplamiento: la del momento magnético orbital con el momento magnético de espín *dentro de un mismo átomo*, conocido como *acoplamiento espín-órbita*.

1.1.4. Canje magnético isótropo

Los términos ‘canje’ y ‘canje magnético’ se usan en diferentes contextos dentro de este campo:

⁶La interacción de canje anisótropo se puede descomponer en J_x, J_y, J_z . En otros casos, encontramos una combinación de canje isótropo y canje antisimétrico.

fenomenológicamente: El canje magnético es proporcional a la diferencia de energía entre los estados ferromagnético y antiferromagnético.

interacción: El canje magnético es una de las interacciones o procesos fundamentales en compuestos magnéticos, como lo son también la transferencia electrónica o la interacción espín-órbita.

ruta: Según la interacción magnética tenga lugar por solapamiento directo entre los orbitales magnéticos o a través de un ligando puente, distinguimos entre canje y supercanje, respectivamente.

modelos efectivos: Se racionaliza la interacción magnética dividiéndola en diferentes contribuciones de “canje”, atribuibles a diferentes excitaciones de electrones a orbitales (canje isótropo, anisótropo, bicuadrático, antisimétrico, interacción bipolar y ‘exchange transfer’).

integrales: En un tratamiento *ab initio* de la interacción entre dos átomos, encontramos diferentes integrales, algunas de las cuales llamamos “de transferencia”, “de Coulomb” o “de canje” (o canje potencial), que no corresponden exactamente con el sentido de estos términos en otros contextos. En este contexto, $J_{12} = \langle \phi_A(1)\phi_B(2) | \frac{e^2}{r_{12}} | \phi_A(2)\phi_B(1) \rangle$ es la integral de canje que estabiliza el triplete de acuerdo con la regla de Hund.

El canje magnético [9], para los propósitos de este trabajo, es una interacción entre electrones desaparejados. En muchos sistemas que no son de valencia mixta (ver capítulo 4, página 157), únicamente por la consideración de esta interacción es posible la reproducción el esquema de niveles de energía y sus momentos magnéticos, de forma que es posible calcular las propiedades magnéticas macroscópicas que de ellos se derivan.

La interacción de canje magnético entre dos electrones desaparejados se debe principalmente a la repulsión de Coulomb entre sus cargas eléctricas, funcionando bajo las leyes de la mecánica cuántica. La contribución de la interacción magnética ‘directa’, ‘dipolar’ o ‘a través del espacio’ es comparativamente muy débil, y puede ser despreciada de forma casi general⁷.

⁷En los casos de interacciones entre un gran número de espines, como es el caso de planos ferromagnéticos, con un momento magnético muy grande, la interacción ‘a través del espacio’ toma

En la sección 1.1.1 se bosquejan los hamiltonianos efectivos, que facilitan la relación de propiedades y parámetros microscópicos con propiedades macroscópicas. En el caso de las propiedades magnéticas, relacionadas con el canje magnético entre iones metálicos de transición, la propiedad microscópica es el espín de cada estado.

Conociendo el esquema de niveles de energía y el espín de cada estado, como en la figura 1.7(a) (pág. 64), se tiene toda la información necesaria para predecir (o racionalizar) las medidas experimentales, como la dependencia de la susceptibilidad magnética molar χ_m con la temperatura T , a diferentes campos H^8 ; la dependencia de la magnetización M con el campo, a diferentes temperaturas; el espectro de Resonancia de Espín Electrónico (**E**lectron **P**aramagnetic **R**esonance, **EPR**) o el de dispersión inelástica de neutrones (**I**nelastic **N**eutron **S**cattering, **INS**).

En este sentido, y para el caso sencillo de la interacción entre dos momentos magnéticos $S_i = 1/2$, podemos representar al acoplamiento ferromagnético como

$$\{\uparrow\uparrow \ ; \ \uparrow\downarrow + \downarrow\uparrow \ ; \ \downarrow\downarrow\}$$

o, en términos (S_{tot}, M_s) , como $\{(1, +1)(1, 0)(1, -1)\}$, y al acoplamiento antiferromagnético como

$$\{\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\}$$

o $\{(0, 0)\}$. Se usa con frecuencia una representación simplificada, $\{\uparrow\uparrow\}$ para el ferromagnético, y $\{\uparrow\downarrow\}$ para el antiferro, que dan una falsa relevancia a la proyección sobre el eje \vec{z} del momento magnético, M_s . Es interesante tener en cuenta que el parámetro importante en lo que respecta al canje magnético es la longitud total del momento magnético, de forma que $S = 1$ comprende a las tres proyecciones $M_s = \{+1, 0, -1\}$ que, en ausencia de campo magnético constituyen un triplete⁹.

En la figura 1.3 tenemos una representación esquemática de la interacción magnética en el caso simple de un dímero antiferromagnético de cobre, como es el

importancia.

⁸Estrictamente, el campo magnético es B , la inducción magnética es H , y están relacionados por: $B = H \cdot (1 + \chi) = H + \chi \cdot H = H + M$ pero en magnetoquímica se usa el término “campo magnético” y el símbolo “ H ”, para referirse, indistintamente, al campo magnético y a la inducción magnética.

⁹Podemos definir términos electrónicos que contengan un sólo estado (singulete), dos (doblete), tres (triplete),...

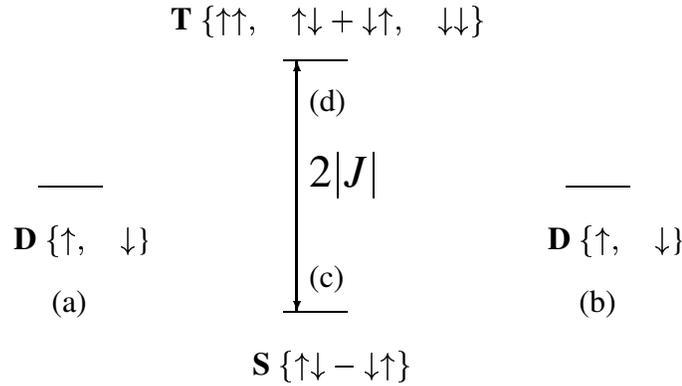


Figura 1.3: Modelo “cuántico” del esquema de la interacción de canje entre dos iones Cu(II), cada uno con un electrón desapareado, y, de forma general, entre dos momentos magnéticos. (a) y (b) son estados con degeneración dos o ‘dobletes’ \mathbf{D} con momentos magnéticos isótropos $S = 1/2$, con proyecciones $M_s = +1/2(\uparrow)$ o $M_s = -1/2(\downarrow)$, (c) es el estado fundamental antiferromagnético $S = 0$ resultante de la interacción, que es un singulete \mathbf{S} , (d) es el estado ferromagnético $S = 1$ excitado, que es un triplete \mathbf{T} .

acetato de cobre $\text{Cu}_2\text{Ac}_4(\text{H}_2\text{O})_2$. En este compuesto, dos iones cobre(II), de configuración d^9 , con un electrón desapareado cada uno, están enlazados por cuatro puentes acetato. Un modelo de canje simétrico, con el hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-van-Vleck:

$$\hat{H}_{HDvV} = -2J^{ij} \cdot \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (1.5)$$

describe bien al sistema, que sólo tiene dos niveles magnéticos, $S = 1$ (ferromagnético) y $S = 0$ (antiferro), separados por una energía que definimos como $2|J|$. La generalización de este sistema a otros de un número arbitrario de centros n es trivial:

$$\hat{H}_{HDvV} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n -2J^{ij} \cdot \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (1.6)$$

Si el sistema isótropo se encuentra además en un campo magnético, al hamiltoniano descrito por la ecuación 1.6, se le ha de añadir el llamado hamiltoniano de Zeeman, que tiene en cuenta la interacción de los momentos magnéticos con el campo externo:

$$\hat{H}_{Zeeman} = g \cdot \beta \hat{S}_{zi} \vec{H} \quad (1.7)$$

Veremos en la siguiente sección cómo en algunos casos esta descripción sencilla, con hamiltonianos isótropos, no es la más adecuada.

1.1.5. Canje magnético anisótropo: el ion Co^{II}

La consideración del canje magnético como una interacción isótropa entre momentos magnéticos isótropos no siempre es suficiente. En algunos sistemas, con esta consideración no es posible reproducir ni el esquema de niveles de energía, determinado por técnicas espectroscópicas, ni, en consecuencia, las propiedades macroscópicas, medidas por técnicas termodinámicas.

Algunos de estos sistemas son especialmente interesantes, precisamente por su anisotropía magnética. Cierta anisotropía magnética hace que aparezca, a lo largo de una dirección privilegiada, el llamado ‘eje fácil de imantación’, a lo largo del cual es energéticamente favorable la alineación del momento magnético. Este eje facilita la existencia de la histéresis magnética, que es la base de la utilidad de los imanes como dispositivos de almacenamiento de información, por ejemplo en los discos duros de nuestros ordenadores.

Se ha de tener en cuenta que la interacción de canje, siendo una interacción de repulsión coulombiana, es, por definición, isótropa. Sin embargo, los momentos magnéticos implicados no lo son necesariamente.

La causa principal de anisotropía en el momento magnético es la mezcla del momento magnético de espín con un momento magnético orbital, como describe el hamiltoniano de interacción espín-órbita:

$$\hat{L}S = \lambda \cdot \hat{L}_i \cdot \hat{S}_i \quad (1.8)$$

En consecuencia, lo lógico sería calcular la interacción isótropa de momentos magnéticos anisótropos. Se da el caso, en cambio, de que es operativamente más sencillo el tratar a los momentos magnéticos como si fueran isótropos, e introducir la anisotropía de forma ‘efectiva’ en la interacción de canje, que proceder de forma inversa, y así se hace habitualmente. Éste es el origen del llamado ‘canje anisótropo’.

En este trabajo, tratamos con diferentes polioxocomplejos de Co^{II} . En estos complejos, el ión Co^{II} está en un entorno octaédrico, lo que resulta en un momento magnético del estado fundamental equivalente a un espín ‘efectivo’ $S = 1/2$.

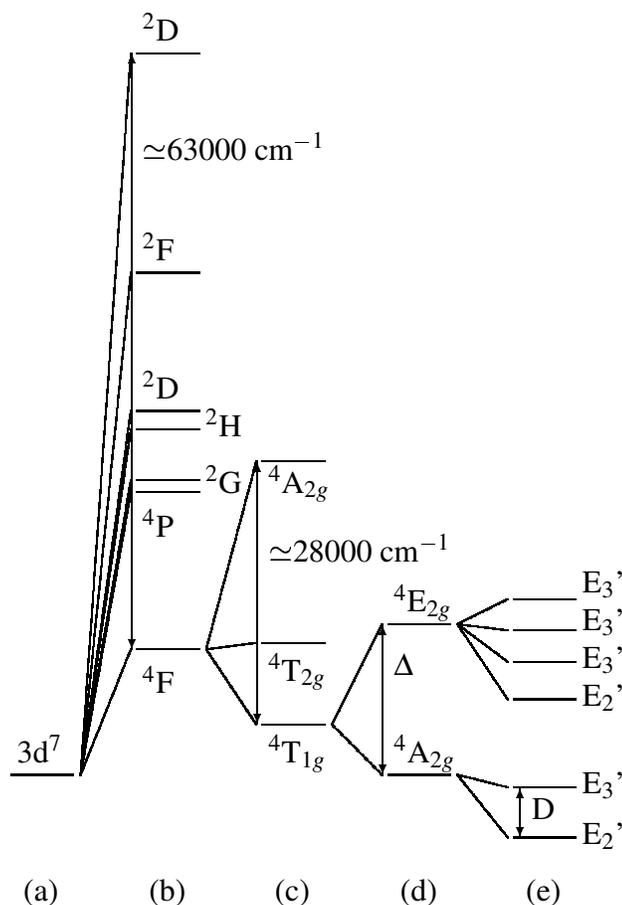


Figura 1.4: Niveles de energía de un catión $\text{Co}(\text{II})$, (a) antes de tener en cuenta ninguna interacción, (b) teniendo en cuenta únicamente la interacción electrón-electrón, (c) añadiendo las interacciones con un entorno de coordinación perfectamente octaédrico, (d) añadiendo una distorsión axial al octaedro, y (e) teniendo en cuenta el acoplamiento espín-órbita.

Se llega a esta conclusión tras un desarrollo perturbativo¹⁰. Podemos ver un

¹⁰El desarrollo perturbativo considera independientemente las diferentes interacciones de un sistema, simplificando considerablemente su resolución. En el caso de que las interacciones estén en diferentes rangos de energía, es una aproximación válida.

esquema de los desdoblamientos entre la consideración de siete electrones descritos por cinco orbitales $3d$ ($3d^7$) hasta que queda como estado fundamental un espín efectivo $S = 1/2$ en la figura 1.4:

- (a) Como definición del sistema, tenemos siete electrones descritos por cinco orbitales de tipo d . En este punto, ni siquiera estamos teniendo en cuenta las más elementales interacciones entre los electrones. Así pues, tenemos todos los estados degenerados.
- (b) Al tener en cuenta la interacción de los electrones descritos por los orbitales d , ya obtenemos una gran dispersión de niveles. Salvo el estado fundamental 4F , los demás se encuentran a energías demasiado altas, del orden de decenas de miles de cm^{-1} , como para que sean de nuestro interés.
- (c) El ión se encuentra en un campo eléctrico (de coordinación) de simetría aproximadamente octaédrica. La localización de las cargas a partir de un campo perfectamente esférico hasta una simetría perfectamente octaédrica rompe la degeneración del estado 4F en $^4T_{1g}$ (fundamental), $^4T_{2g}$ y $^4A_{2g}$.
- (d) En los compuestos reales, la simetría no es perfectamente octaédrica. Incluso una pequeña distorsión axial rompe apreciablemente la degeneración del estado $^4T_{1g}$ en $^4A_{2g}$ (fundamental) y 4E_g .
- (e) Finalmente, la interacción entre el momento magnético de espín y el momento magnético orbital, descrita por un hamiltoniano como 1.8, en un entorno de simetría (aproximadamente) octaédrica da lugar a una separación en los llamados *dobletes de Kramers*. En términos de simetría esta es la interacción de un triplete orbital $\{d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}\} \Gamma_4$, isomórfico a los orbitales $\{p_x, p_y, p_z\}$, con un cuádruplete de espín Γ_8 . El estado resultante es reducible, por métodos estándar de la teoría de grupos, a 6 dobletes $\Gamma_2, \Gamma_2, \Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_3, \Gamma_3$. El doblete fundamental se puede tratar como un espín $S = 1/2$ anisótropo, y es el único poblado a temperaturas bajas (por debajo de 30 K).

Este desarrollo, que debe tomarse como una aproximación bajo el criterio perturbacional, concluye en que el estado fundamental puede tratarse como un estado

O'	E	R	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_4$	$3C_4$	$3C_4^3$	$3C_2'$	
			$4C_3^2R$	$4C_3R$	$3C_4^2R$	$3C_4^3R$	$3C_4R$	$3C_2'R$	
$A_1' \Gamma_1$	1	1	1	1	1	1	1	1	
$A_2' \Gamma_2$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	
$E' \Gamma_3$	2	2	-1	-1	2	0	0	0	
$T_1' \Gamma_4$	3	3	0	0	-1	1	1	-1	$x,y,z,$ L_x,L_y,L_z
$T_2' \Gamma_5$	3	3	0	0	-1	-1	-1	1	
$(E_1') E_{1/2}' \Gamma_6$	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	
$(E_2') E_{3/2}' \Gamma_7$	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	
$(G') G_{3/2}' \Gamma_8$	4	-4	-1	1	0	0	0	0	

Tabla 1.1: Representaciones irreducibles y operaciones del grupo doble de simetría O' . El resultado de la interacción del $L = 1$ y el $S = 3/2$ del Co^{II} se traduce, en un campo octaédrico, a una interacción entre Γ_8 y Γ_4 (ver más detalles en el texto).

de espín “efectivo” $S = 1/2$. La experiencia nos dice que esta aproximación da resultados satisfactorios bajo ciertas consideraciones:

- Solamente debe considerarse a baja temperatura (por debajo de 30 K aproximadamente). A temperaturas más altas, la población de otros niveles no puede despreciarse, y el modelo debería complicarse sensiblemente.
- En términos de estados posibles, el espín se puede considerar como $1/2$. Sin embargo, su contribución al momento magnético es muy superior. El valor del parámetro medio g de Landé es cercano a 4,33.
- Por la influencia del momento magnético orbital, altamente anisótropo, que participa en el momento magnético de espín efectivo, **es necesario considerar el canje magnético entre estos espines como canje anisótropo.**

El hamiltoniano correspondiente a este canje anisótropo, que distingue entre canje en las direcciones \vec{x} , \vec{y} y \vec{z} como J_x , J_y , J_z es el siguiente:

$$\hat{H} = \sum_{r=x,y,z} -2J_r^{ij} \cdot \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (1.9)$$

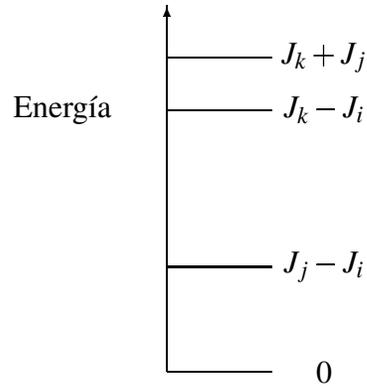


Figura 1.5: Interacción de canje magnético entre dos iones Co(II) con $J_i \leq J_j \leq J_k$, y los niveles energéticos que resultan.

, y es un caso particular del más general:

$$\hat{H} = \sum_{r=x,y,z} \sum_{s=x,y,z} -2J_{rs}^{ij} \cdot \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (1.10)$$

, que incluye todo el tensor de anisotropía:

$$\begin{pmatrix} J_{xx} & J_{xy} & J_{xz} \\ J_{yx} & J_{yy} & J_{yz} \\ J_{zx} & J_{zy} & J_{zz} \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

Dependiendo de la disposición espacial de los ligandos, la anisotropía puede ser:

- axial, cuando es relevante sólo en una dirección frente a las otras dos (eje privilegiado frente a plano, $J_z \neq J_x = J_y$) o
- rómbica, cuando es relevante en las tres direcciones, $J_x \neq J_y \neq J_z$.

Los casos extremos de anisotropía axial son modelos clásicos, llamados

modelo de Ising, en el que $J_z \neq 0$ y $J_x = J_y = 0$, con una interacción puramente axial, y el

modelo “xy”, en el que $J_z = 0$ y $J_x \neq J_y \neq 0$, con la interacción únicamente en el plano.

1.2. Dispersión inelástica de neutrones

1.2.1. Obtención y propiedades de los neutrones

Los neutrones son nucleones, es decir, partículas que componen los núcleos atómicos, como los protones. Las partículas nucleares son típicamente resonancias entre neutrones y protones, que se transforman uno en otro por emisión y absorción de piones. Dentro del grupo de los hadrones (esto es, las partículas compuestas de quarks y gluones), los neutrones, al igual que los protones, se clasifican como bariones. A diferencia de éstos, se componen de dos quarks “abajo” y uno “arriba”.

Los neutrones carecen de carga eléctrica neta, lo que, históricamente, retrasó su descubrimiento, y, como consecuencia práctica, los hace muy penetrantes. Sí que tienen, en cambio, una masa de 940 MeV (ligeramente mayor que la del protón), así como espín. Precisamente el tener espín, a diferencia de los fotones, es lo que los hace de interés para la espectroscopía de dispersión inelástica de neutrones, que se detalla más abajo.

Los neutrones, además de formar parte de los núcleos atómicos, también se pueden encontrar ocasionalmente ‘libres’, generalmente como resultado de una desintegración nuclear. Fuera del núcleo, los neutrones son inestables, y tienen una vida media de aproximadamente 15 minutos, para emitir un electrón y un antineutrino, y resultar en un protón.

La electroneutralidad de los neutrones los hace difíciles de controlar. Las partículas cargadas pueden ser aceleradas, deceleradas o desviadas por campos eléctricos o magnéticos, pero éstos no tienen efecto sobre los neutrones. El único mecanismo para el control de la trayectoria de un chorro de neutrones libres es interponer núcleos en su camino, de forma que, por colisiones elásticas, se deceleren o desvíen¹¹.

¹¹El único mecanismo *efectivo* de interacción con los neutrones es su choque con los núcleos. Sin embargo, en la dispersión inelástica de neutrones, la interacción de los neutrones se produce mayoritariamente con el subsistema de espín electrónico.

1.2.2. Neutrones e interacciones magnéticas

Un neutrón ‘libre’ tiene cierta probabilidad de interacción con la materia que se interpone en su camino, tomando o cediendo energía. De esta forma, puede ser utilizado, como los fotones, para realizar estudios espectroscópicos. Concretamente, en este trabajo se usan para estudios espectroscópicos sobre sistemas magnéticos en polioxometalatos.

Los neutrones presentan dos características que los hacen de gran utilidad para este tipo de estudios:

- presentan un *momento magnético* de $\frac{1}{2}$, que permite su interacción magnética con los electrones desapareados del sistema, que estaría prohibida usando fotones ¹², y
- su longitud de onda puede ser seleccionada, con el montaje experimental adecuado, para obtener haces de neutrones ‘monocromáticos’ con energías en el rango de las excitaciones magnéticas de nuestros sistemas (1–100 cm⁻¹).

La coincidencia de estas dos propiedades hace posible observar las excitaciones entre los niveles de energía que resultan de las interacciones de canje en *clusters* magnéticos ¹³ de metales de transición.

Adicionalmente, los neutrones que interaccionan con el sistema magnético experimentan una desviación sobre su trayectoria original (ver Figura 1.6). En el ángulo de esta desviación influyen las formas geométricas de los estados implicados $\Psi_{fundamental}$ y $\Psi_{excitado}$, y todos sus números cuánticos, incluyendo sus momentos

¹²Por la ley de conservación del momento magnético, sólo puede cambiar el espín del electrón desapareado de nuestro interés, si se produce un cambio igual pero de sentido opuesto en la partícula que interacciona con él. El neutrón puede, entonces, tomar o ceder energía y momento magnético, mientras que el fotón, por no tenerlo, sólo puede tomar o ceder energía, de forma que sólo participa en excitaciones no-magnéticas.

¹³En la los libros y artículos científicos sobre química inorgánica se usa el término ‘cluster’ para denotar a grupos o ‘cúmulos’ de metales con enlace directo metal-metal. En magnetoquímica se usa habitualmente el mismo término al referirse a cúmulos de metales magnéticos de transición unidos por ligandos. En este trabajo me referiré siempre a los segundos y en ningún caso a los primeros.

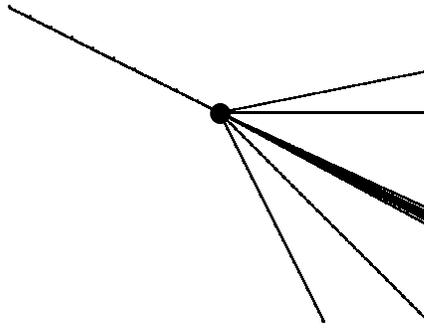


Figura 1.6: Esquema de la trayectoria del haz de neutrones, ilustrando las desviaciones que experimentan los neutrones (·) al interactuar con la muestra, en la cápsula que la contiene (●). La mayoría de los neutrones prosiguen sin interacción apreciable, y una minoría toma o cede energía, y se desvía un cierto ángulo.

magnéticos $\vec{S}_{fundamental}$ ¹⁴ y $\vec{S}_{excitado}$, las proyecciones de los mismos sobre el eje \vec{z} , $\vec{S}_{z,fundamental}$ y $\vec{S}_{z,excitado}$, y los estados de espín intermedio.

1.2.3. Experimentos de dispersión inelástica de neutrones

En el apéndice A.3, pág 231, se describe con más detalle el espectrómetro de tiempo de vuelo que se usó (el instrumento IN6, en el Instituto Max von Laue–Paul Langevin). En el presente apartado sólo se hará mención de aquellos aspectos que tuvieron una relevancia práctica en desarrollo de este trabajo de Tesis.

Hay una serie características de los neutrones que hacen que estos experimentos supongan un esfuerzo extraordinario, en comparación con otras técnicas analíticas:

- La obtención y manejo de neutrones sólo es posible, como se ha explicado, por medio de instalaciones especializadas. Así pues, es inviable la realización

¹⁴ \vec{J} es el símbolo usado comúnmente para representar al momento magnético de forma general, siendo \vec{S} y \vec{L} utilizados para el momento magnético de espín y el orbital, respectivamente. A lo largo de este trabajo, se reserva J para el parámetro de canje magnético, ya que se tratará con momentos magnéticos de espín puros, o ‘efectivos’, no se tratará explícitamente con momentos magnéticos orbitales.

de experimentos de dispersión inelástica de neutrones en un laboratorio universitario corriente. Es necesario, por tanto, solicitar tiempo de uso en alguno de los pocos centros que dispone de estas instalaciones, y desplazarse hasta allí con la muestra.

- La interacción de un neutrón con un momento magnético es muy improbable, de forma que la inmensa mayoría atraviesa la muestra en vano. Como aumentar la potencia del haz tiene un gran coste, pues ésta depende del reactor nuclear y de la guía especial que conduce a los neutrones, la opción más viable para mejorar la relación señal/ruido es utilizar una gran cantidad de muestra. En la práctica, se usa una masa del orden de 2–20 g.
- Por la misma causa, es preciso recoger datos durante varias horas para cada muestra, ya que, de otro modo, la relación señal–ruido es insuficiente para extraer conclusiones. Usualmente, se toman entre 3 y 6 horas de datos para cada temperatura (por ejemplo, 2, 10 y 30 K) y para cada longitud de onda (por ejemplo, 4.1 y 5.9 Å).
- Como complicación adicional, la interacción de los neutrones con los protones (núcleos del ^1H) es muy intensa, de forma que las muestras que contienen cantidades apreciables de ^1H dispersan muy intensamente el haz de neutrones, perdiendo mucha calidad el espectro. Esto, en la práctica, nos obliga al uso de muestras completamente deuteradas, en las que la proporción de átomos de ^1H sea mínima.

1.2.4. Espectros de dispersión inelástica de neutrones

La Dispersión Inelástica de Neutrones **INS** es una técnica de gran valor en el estudio de los sistemas magnéticos. Al ser una técnica *espectroscópica*, permite obtener directamente las energías $E_{1\rightarrow 2}, E_{2\rightarrow 1}, E_{1\rightarrow 3}, \dots$ de las transiciones (Figura 1.7(a)). Éstas se observan en forma de bandas de absorción (Figura 1.7(b)), que se pueden igualar a las diferencias de energía entre estados propios del sistema $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3 \dots$

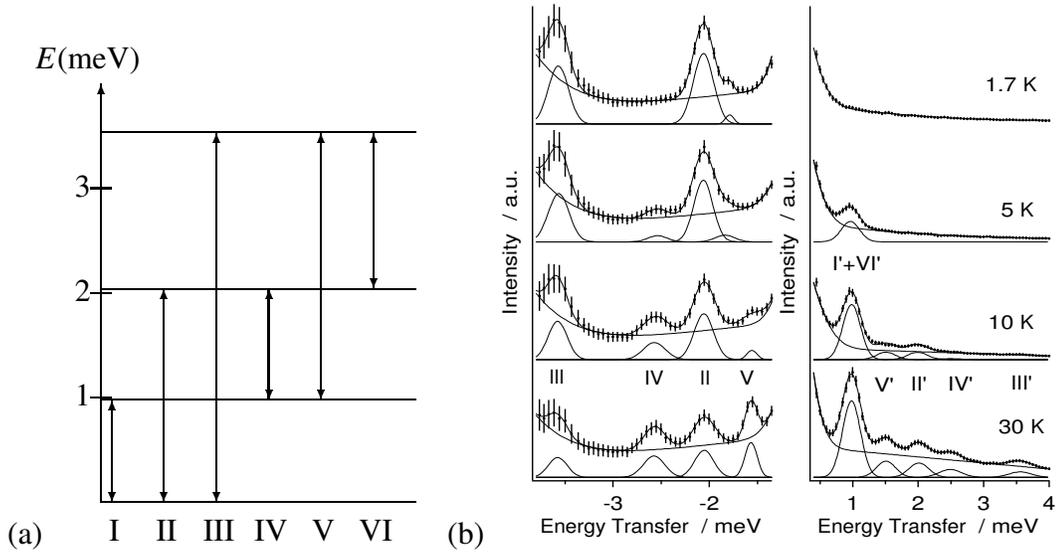


Figura 1.7: (a) Esquema de transiciones en un sistema magnético. Se señalan las transiciones que podrían observarse. (b) Bandas de absorción correspondientes en un experimento de **INS**. El pico central (del que sólo se muestra la falda) corresponde a la mayoría de los neutrones, que no interactúan con la muestra.

Un espectro típico se muestra en la figura 1.7(b). A 0 meV, esto es, correspondiendo a neutrones que no han intercambiado energía con la muestra, siempre se detecta un pico, denominado “elástico”, que presenta típicamente una intensidad dos o tres órdenes de magnitud superior a la del resto de los picos. Este pico no aporta información sobre el sistema, y su utilidad se limita al ajuste, ya que su anchura se puede determinar con facilidad, y la anchura de los picos ajustados debe ser muy similar. Así, si una banda es demasiado ancha como para ser ajustada por una sola gaussiana de la anchura del elástico, procede ajustarlo con dos gaussianas.

A energías positivas, se representan los llamados picos de ganancia, correspondientes a transiciones en las que el neutrón ha ganado energía en su interacción con la muestra. A energías negativas, por contra, se representan los llamados picos de pérdida, correspondientes a transiciones en las que el neutrón ha perdido energía en su interacción con la muestra. A baja temperatura, sólo es posible detectar picos de pérdida, ya que la muestra está en el estado fundamental. Al aumentar la

temperatura, van apareciendo los picos de ganancia.

Del análisis de la dependencia térmica de cada pico, en la zona de ganancia y de pérdida, se obtiene una información valiosa para comprobar el esquema de niveles de energía. Así, mientras que generalmente es posible asignar diferentes esquemas de niveles atendiendo únicamente a las energías de los picos observados, en la mayor parte de los casos sólo uno de los esquemas es coherente con la dependencia térmica observada.

Adicionalmente, es posible analizar la dependencia de la desviación que experimentan los neutrones con las funciones de onda implicadas en la transición. De esta forma, la transición que se observa a cada energía presenta distinta intensidad según se mida a distintos ángulos de desviación. Analizando esta dependencia de la intensidad de las transiciones con respecto al ángulo de dispersión podemos, pues, obtener una información adicional muy valiosa, que nos puede confirmar o desmentir el modelo de canje que reproduce el esquema de energías observado.

En conclusión, los experimentos de dispersión inelástica de neutrones nos ofrecen datos espectroscópicos de gran calidad sobre las diferencias de energía implicadas en las transiciones magnéticas. Además, dan información complementaria sobre las funciones de onda implicadas en las transiciones, algo que no sería accesible a través de otros métodos. Por otra parte, tienen un coste de síntesis superior a otras técnicas, ya que exigen que la muestra a medir se obtenga en grandes cantidades, y con un alto grado de deuteración; y la medida sólo puede realizarse en un centro de investigación en el que dispongan de los dispositivos necesarios, entre ellos, un reactor nuclear.

Capítulo 2

Estudios de interacciones magnéticas en polioxometalatos

2.1. Objetivos e interés

2.1.1. Interés del estudio de la anisotropía magnética

La consideración explícita de la anisotropía magnética en un estudio lo hace más complejo. Sin embargo, es interesante, y, a veces, imprescindible, introducir estas interacciones en los cálculos. Podemos encontrar dos motivos básicos:

Extensión: Una gran proporción de los sistemas magnéticos ‘reales’ presentan cierto grado de anisotropía magnética, dando lugar a todo un espectro de casos:

- Podemos encontrar ejemplos como los compuestos estudiados en este capítulo, que contienen iones Co(II) (d^7) en un entorno aproximadamente octaédrico, y que presentan una anisotropía magnética muy importante, de forma que no es posible entender sus propiedades sin su consideración.

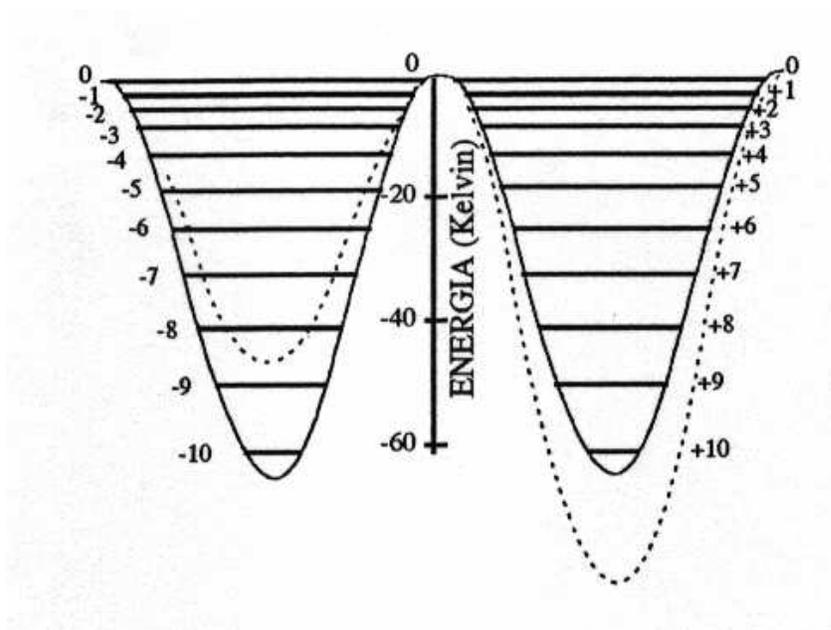


Figura 2.1: Niveles de energía magnéticos para el espín fundamental $S = 10$ de la molécula $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}\text{Ac}_{16}$. Los diferentes M_s se encuentran a diferentes energías, de forma que los $M_s = \pm 10$ son los estados fundamentales, degenerados en ausencia de campo, y el $M_s = 0$ es el más excitado.

- Los polioxovanadatos estudiados en la segunda parte de este trabajo, son casos intermedios. En estos hay efectos magnéticos más importantes que la anisotropía, de forma que ésta puede despreciarse en primera aproximación.
- En el otro extremo del espectro, hay compuestos como los de Mn(II) (d^5) en entorno octaédrico, en los que la anisotropía habitualmente se considera despreciable.

Pero, aún incluso el caso en el que los iones magnéticos constituyentes fueran totalmente isótropos, su organización en forma de cristal, que no puede tener simetría esférica, induce direcciones privilegiadas. Los casos totalmente isótropos son, generalmente, situaciones idealizadas o aproximaciones.

Así pues, estudiar y mejorar la comprensión de la anisotropía magnética es necesario si se quiere llegar a conocer con detalle la naturaleza de las propiedades e interacciones magnéticas de cualquier sistema real.

Imanes: La anisotropía magnética es un requisito fundamental para la imanación de un compuesto. Tanto los imanes tradicionales como los de base molecular se caracterizan por presentar un gran momento magnético orientado en una dirección ‘privilegiada’. En ausencia de campo magnético, la magnetización se orientará preferentemente en cualquiera de los dos sentidos de esa dirección privilegiada, mientras que la orientación transversal se dará en un estado de mayor energía (ver, por ejemplo, los niveles de energía en los imanes moleculares como el Mn_{12} , en la figura 2.1). De esta forma, a la hora de invertir el sentido de la magnetización habrá que salvar esa barrera de energía potencial, lo que ocasiona la aparición de ciclos de histéresis.

Si el vector momento magnético, por grande que fuera, se encontrase en un entorno perfectamente isótropo, podría fluir libremente de una orientación a la opuesta. Al no haber barrera energética, sería imposible observar en este caso una histéresis magnética.

2.1.2. Los polioxometalatos son excelentes sistemas modelo

Características estructurales de los polioxometalatos

Los polioxometalatos, también llamados polioxoaniones o polioxocomplejos, son cúmulos de cationes metálicos y aniones oxo, dispuestos en estructuras de alta simetría. Se pueden concebir como fragmentos mínimos de óxidos metálicos, o, más adecuadamente, como el resultado de la condensación de oxocomplejos, de forma que se alcanza una nuclearidad elevada¹ a partir de bloques discretos, generalmente octaedros, tetraedros o pirámides de base cuadrada.

Los polioxometalatos constituyen una extensa clase de óxidos metálicos moleculares con una amplia versatilidad electrónica y una rica variedad estructural, tanto de tamaño como de forma.

Se conocen dos tipos de polioxoaniones según la clase de elemento consti-

¹En el presente trabajo se estudian compuestos de entre 10 y 22 centros metálicos, pero es posible sintetizar polioxometalatos de varios centenares de metales [1].

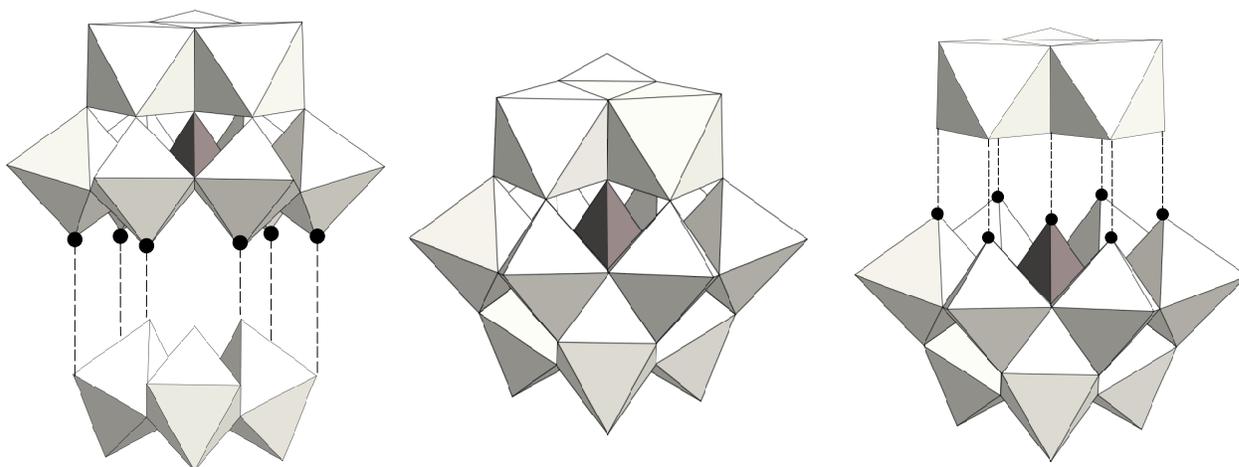


Figura 2.2: Estructuras de polioxoaniones. En el centro de cada octaedro hay un ion W(VI), y en el centro del tetraedro hay un ion P(V). Los vértices de los poliedros son aniones oxo. Anión de Keggin $XW_{12}O_{40}$ (centro) y esquema de la eliminación de una tríada de octaedros, dando lugar al ligando hexacoordinante $A-[XW_9O_{34}]^{n-}$ (izquierda) y al heptacoordinante $B-[XW_9O_{34}]^{n-}$ (derecha).

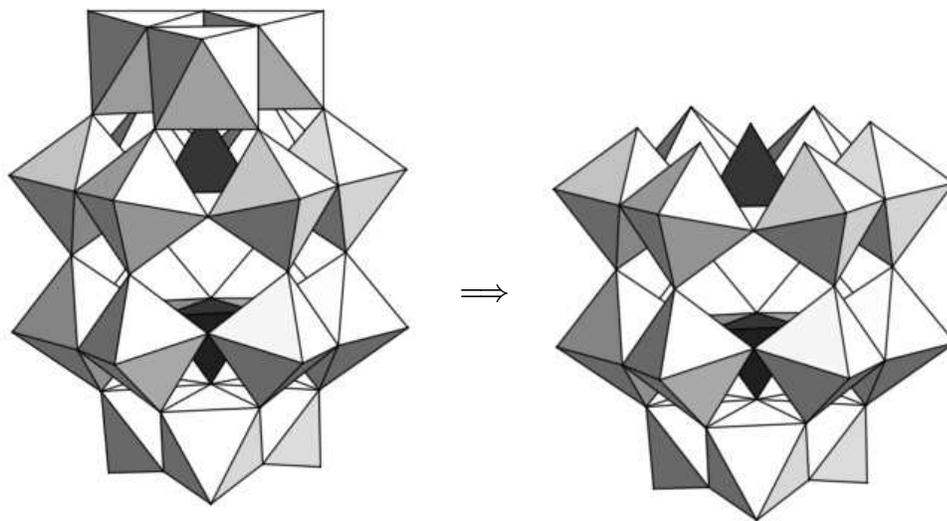


Figura 2.3: Estructuras del anión de Dawson-Wells $P_2W_{18}O_{58}$ (izquierda), y su derivado 'trivacante' (derecha), que actúa como ligando quelato heptadentado en el compuesto $NaCo_3$.

tuyente:

- los representados por los silicatos y oxoaniones de elementos (semimetálicos o no metálicos) vecinos (B, P, S, Ge, As, Se, Sb, Te y I) y
- los formados por metales de transición de los grupos 5 y 6, (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W).

Ambos tipos de polianiones se construyen por la unión de poliedros MO_n ($n = 4-6$). Los constituidos por elementos del grupo 13 al 17, especialmente los fosfatos y silicatos, presentan estructuras abiertas o poliméricas basadas en tetraedros MO_4 enlazados. Los del segundo grupo, que podemos llamar propiamente polioxometalatos (por estar basados en metales), sin embargo, se forman predominantemente por octaedros MO_6 ya que los elementos que los componen son capaces de cambiar su coordinación de 4 a 6 cuando condensan al acidificar la disolución y poseen una relación $\frac{\text{carga}}{\text{radio}}$ favorable para ocupar el hueco octaédrico dejado por los oxígenos. Estos octaedros tienen enlaces terminales $M=O$ ($p\pi-d\pi$) que originan estructuras discretas con esos dobles enlaces dirigidos hacia el exterior.

Los polioxometalatos que únicamente contienen átomos constituyentes y oxígenos recibe el nombre de isopolianiones, que presentann la fórmula general $[M_mO_y]^{n-}$. Los que incluyen otro tipo de átomos en estado de oxidación positivo, en menor proporción (heteroátomos), se denominan heteropolianiones, y se formulan como $[X_xM_mO_y]^{n-}$ ($m > x$). Hay más de 60 elementos, incluyendo no metales y metales de transición, que pueden actuar como heteroátomos.

La estructura de la mayoría de los polioxometalatos obedece a dos principios estructurales:

1. Cada átomo metálico ocupa un poliedro de coordinación MO_x (generalmente octaedros, tetraedros o pirámides de base cuadrada) en el cual el átomo metálico se encuentra desplazado, a causa de los enlaces $\pi M-O$, hacia los vértices que forman la superficie de la estructura del anión;
2. Los octaedros se sitúan compartiendo vértices, aristas o caras de manera que no queden dos o más átomos de oxígeno sin compartir en cada octaedro. Este

es el llamado principio de Lipscomb. La existencia de compuestos conocidos como polioxometalatos 'antiLipscomb' en los que un octaedro MO_6 tiene tres oxígenos terminales se han visto sólo como casos excepcionales.

Existen dos factores fuertemente sinérgicos que son los que producen el desplazamiento del átomo M desde el centro del octaedro MO_6 hacia el átomo de oxígeno exterior no compartido, terminal:

1. La unión con doble enlace (más fuerte, más corto) del átomo constituyente a los oxígenos no compartidos y
2. la gran polarización de estos enlaces hacia los oxígenos, más electronegativos.

Esta situación no sólo explica la mayoría de las propiedades de los polioxometalatos, sino que también justifica su existencia como especies discretas.

En general, la superficie de los polioxometalatos contiene tanto oxígenos terminales ($M=O$) como oxígenos puente ($O-M-O$), y aunque se ha argumentado a veces lo contrario, todas las evidencias experimentales y los cálculos recientes de funciones de densidad están de acuerdo en que los oxígenos puente tienen mayor carga negativa y se protonan preferentemente frente a los terminales.

Los polioxometalatos se forman por la oligomerización de metalatos constituyentes, proceso que se inicia con la protonación de los grupos oxo. El aumento de la nuclearidad continúa hasta que la fuerte polarización interior de la capa exterior de oxígenos terminales lo impide. Esto permite la existencia de pequeños complejos discretos en lugar de matrices insolubles de sólidos extendidos. Existen dos mecanismos básicos a considerar para el aumento de la nuclearidad de los polioxoaniones: el mecanismo de adición y el de condensación. La existencia de múltiples especies en disolución hace muy difícil el control y la racionalización de la síntesis de este tipo de compuestos.

Síntesis y química de los polioxometalatos

Los polioxometalatos suelen ser especies solubles en agua, por su alta carga, aunque también se disuelven en algunos disolventes orgánicos, especialmente si se acompañan de contracationes voluminosos. En los equilibrios de formación interviene decisivamente la acidez / basicidad del medio, por lo que el pH juega un papel determinante en las especies presentes en disolución y en la síntesis de los mismos.

Gracias a su solubilidad, con frecuencia se pueden obtener de forma sencilla por síntesis en disolución acuosa, en condiciones suaves.

Son, generalmente, aniones de gran carga y tamaño, estables térmicamente y frente a agentes oxidantes y la mayor parte de ellos conservan sus estructuras en disolución, y, una vez precipitados o cristalizados, tienen una buena estabilidad química, lo que facilita su caracterización. En los casos más extremos, puede ser necesaria la síntesis hidrotermal, por tener que vencer energías de activación altas, o la síntesis en atmósfera inerte, por obtenerse productos sensibles a la oxidación al aire.

Los polioxometalatos pueden participar en dos tipos de reacciones que son de nuestro interés:

las **reacciones redox**, ya que muchos de ellos son lábiles a la captación de electrones, dando lugar a especies de valencia mixta, como los ‘heteropoliazules’ y ‘heteropolimarrones’,² y

las **reacciones en disolución acuosa**. Los polianiones se encuentran inmersos en un complejo conjunto de equilibrios entre un vasto número de complejos de diversas nuclearidades y topologías.

Su rica química redox es generalmente una ventaja, ya que permite la obtención de derivados de valencia mixta con diferentes grados de oxidación. Generalmente, estos derivados precisan conservación y procesamiento bajo atmósfera inerte.

²Traducción de “heteropolyblues” y “heteropolybrowns”.

Su rica y compleja química acuosa es, por una parte, el origen de la gran variedad de compuestos que es posible aislar y, por otra, el motivo de la gran dificultad para racionalizar sus rutas de reacción³.

El LUMO de los polioxometalatos que sólo tienen un enlace M-O terminal por metal, es de carácter no enlazante. Por ello estos compuestos pueden ser fácilmente reducidos dando lugar a especies de valencia mixta ('heteropoliazules' con estados de oxidación M(V)-M(VI) y 'heteropolimarrones' con estados de oxidación M(VI)-M(IV)) que poseen su estructura original y se caracterizan por su intenso color azul o marrón. Los polioxometalatos en los que existen dos enlaces M-O cis terminales por metal, poseen como LUMO un orbital antienlazante; este hecho hace que sean reducidos con dificultad y de manera irreversible a especies todavía sin identificar. El primer tipo de polioxometalatos pueden ser reducidos dependiendo de las condiciones de acidez del medio y de la carga del anión por un solo electrón, o bien, por pares de éstos (estas reducciones implican la inserción de uno o varios protones para neutralizar la carga). En los casos en que se produce la reducción por un solo electrón, éste sufre una débil localización a bajas temperaturas, para deslocalizarse por todo el anión a temperatura ambiente.

También poseen gran capacidad para actuar como ligandos ofreciendo dos posibles formas de coordinación: utilizando los átomos de oxígeno terminales y puentes situados en la superficie del anión (produciendo una interacción enlazante bien definida entre el catión y el polianión), o bien encerrando al catión en las estructuras vacantes, sin que se establezcan interacciones enlazantes fuertes, lo que permite la obtención de criptatos y clatratos.

Algunas aplicaciones de los polioxometalatos

Los polioxometalatos tienen muchas aplicaciones interesantes [2],

— como **catalizadores** [3] (homogéneos y heterogéneos), se utilizan amplia-

³Se ha comparado la síntesis de nuevos polioxometalatos con el arte de la pesca con caña: se eligen las condiciones y los reactivos, por una mezcla de experiencia e intuición, y la habilidad hace posible recoger el fruto de la espera, . . . pero muy rara vez es posible elegir lo que se *pesc*a.

mente, tanto en reacciones redox, por su flexibilidad y capacidad para aceptar y devolver electrones, como en catálisis ácido-base, por su carácter de ácido fuerte,

- en **biomedicina**, por su gran tamaño y carga, su capacidad redox y su estabilidad a pH fisiológico, donde han mostrado actividad en la inhibición enzimática [4], para el tratamiento de tumores [5] y contra virus y retrovirus [6, 7, 8],
- como **agentes precipitadores de proteínas** [9], por ejemplo en la detección del colesterol de alta densidad en humanos o en aplicaciones alimentarias [10] o de la industria del tabaco [11],
- en algunos procedimientos de **química analítica** [12], al ofrecer la posibilidad de formar compuestos con una gran variedad de elementos, y posteriormente utilizar la solubilidad o las propiedades espectroscópicas de estos heteropolioxometalatos para determinaciones cuantitativas o cualitativas,
- en **membranas y sensores** [13, 14], aprovechando la alta conductividad iónica de los polioxometalatos, su capacidad para formar sales con diversos cationes y su capacidad para sufrir procesos redox (afectados por los cationes que los acompañan) bajo diversas condiciones,
- en el **diseño de nuevos materiales**, ya que los avances recientes sobre procesos de transferencia electrónica e interacciones de canje magnético en polioxometalatos de nuclearidad y complejidad topológica crecientes, capaces de combinar diferentes iones metálicos y/o partes orgánicas en el mismo sistema, han abierto la posibilidad del diseño de nanomateriales compuestos con POMs, [15] y
- en el diseño y **estudio de clusters magnéticos**.

Esta última aplicación es la que resulta de interés para el presente trabajo.

Estudios de magnetoquímica por medio de polioxometalatos

Aprovechando la riqueza de su química acuosa, es posible aislar una gran cantidad y variedad de polioxoaniones basados en octaedros $[\text{WO}_6]^{6-}$ diamagnéticos que comparten aristas o vértices, para formar estructuras complejas, y que encapsulan a cationes magnéticos de metales de transición. Vemos una muestra idealizada de esto en la figura 2.4.

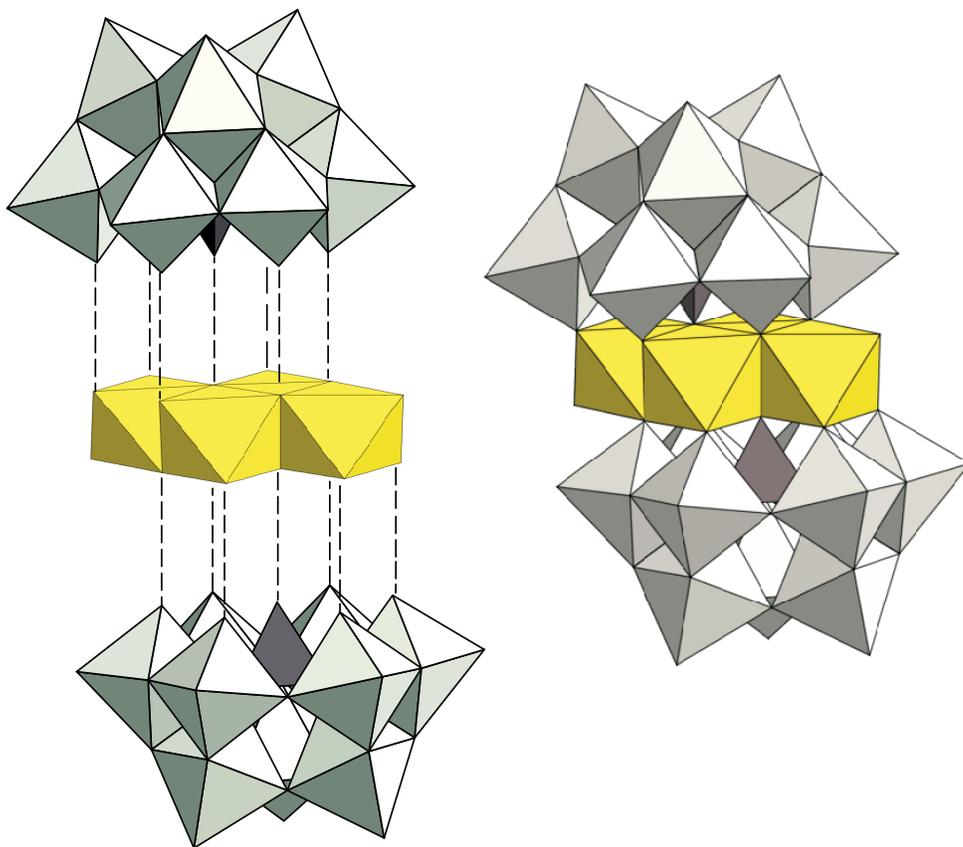


Figura 2.4: Anión de Keggin trivacante encapsulando como ligando heptadentado a un grupo de cuatro metales dispuestos en forma de rombo. Dos moléculas de agua, en los extremos del rombo, completan la coordinación octaédrica de los metales.

Cuando una cubierta voluminosa y diamagnética, como el anión de Keggin o de Dawson-Wells trivacante (figura 2.2 y 2.3, página 70), actúa como ligando quelante sobre una serie de iones magnéticos, los encapsula y los aísla de forma muy eficaz frente al resto de iones magnéticos del cristal.

De esta forma, son posibles las interacciones magnéticas intramoleculares, a través de puentes oxo, pero no las intermoleculares, ya que no existe una ruta de canje entre las moléculas, y las distancias entre los centros magnéticos es demasiado grande como para que la interacción directa sea significativa⁴. Como consecuencia, las propiedades magnéticas que se miden en todo el sólido son equivalentes a las que se medirían por la suma (no-interactiva) de sus moléculas constituyentes. Esto implica que se pueden construir modelos relativamente manejables, que sólo tengan en cuenta las interacciones locales (dentro de una molécula) y que describan adecuadamente la totalidad del sistema. Esto hace que estas moléculas sean objetos ideales para la aplicación y refinamiento de este tipo de modelos.

Además del aislamiento magnético del cúmulo de iones magnéticos, otra característica de los polioxometalatos que los hace especialmente adecuados para estos estudios es la facilidad con la que se pueden encontrar familias de compuestos, de estructuras muy similares, con un número creciente de iones magnéticos. Dos de estas familias son la serie de Ni^{II} , $\{\text{Ni}_3\text{W}, \text{Ni}_3\text{Ni}, \text{Ni}_3+\text{Ni}, \text{Ni}_4, \text{Ni}_9\}$, [16] o la análoga de Co^{II} , $\{\text{Co}_2, \text{Co}_2\text{ZnW}, \text{Co}_3\text{W}, \text{Co}_4, \text{Co}_5, \text{Co}_7, \text{Co}_9\}$ (figura 2.5(a)). El estudio de este tipo de series permite la revisión de la validez de los modelos, posibilita la extrapolación de parámetros de unos sistemas a otros, y, en general, facilita la extracción de información contrastada y de conclusiones fiables.

Hay que señalar, sin embargo, que este tipo de estudios es relativamente reciente [17, 18]. Hasta hace poco más de diez años, los estudios en este campo eran escasos y fragmentados.

⁴Como se ha comentado (sección 1.1.4, página 51), la interacción de canje magnético es primariamente electrostática. La interacción magnética, llamada “directa”, “dipolar” o “a través del espacio”, es mucho más débil.

2.1.3. Precedentes: Serie de Co(II)

Objeto del estudio

En los últimos años, se han llevado a cabo estudios [1, 2, 3, 18] de algunos de los componentes de una serie de polioxoaniones de Co^{II} : $\{\text{Co}_2, \text{Co}_4, \text{Co}_5, \text{Co}_9\}$ ⁵, que podemos ver en la figura 2.5.

En la mayor parte de los casos, se trata de polioxoaniones basados en derivados trivacantes del anión de Keggin, que, actuando como ligandos heptadentados, encapsulan a cuatro átomos metálicos coplanares, de tal forma que éstos quedan coordinados octaédricamente en una disposición compacta. Los cationes Co(II) así encapsulados que quedan en una coordinación aproximadamente octaédrica, mientras que si están como clatratos en el interior del Keggin trivacante se encuentran en coordinación tetraédrica.

Los metales magnéticos quedan, pues, enlazados entre sí en grupos pequeños, a través de puentes oxo, y aislados del resto de la red cristalina gracias a la cubierta diamagnética de los otros grupos.

Hay que señalar una estructura que ha dado lugar a varios derivados ((b), (c) y (f), en la figura 2.5). Tourné [24] diseñaron una serie de síntesis en las que se obtenía esta misma estructura, bien con cinco cationes de Zn(II) o con 5 cationes de Co(II), o, a partir de estos, se sustituían algunos de los metales encapsulados por otros metales magnéticos.

La estructura general de seis centros $\text{MM}'_2\text{M}''\text{X}_2$ (verde-azul₂-morado-rojo₂), que podemos ver esquematizada en la figura 2.6 consiste en:

- cuatro posiciones de entorno octaédrico $\text{MM}'_2\text{M}''$, dispuestas en forma de rombo: dos de ellas (verde-azul), en ángulos agudos, bisectados por la diagonal larga del rombo y las otras dos (azul-morado), en ángulos obtusos, bisectados por la diagonal corta del rombo, y

⁵Para referirnos indistintamente al núcleo de iones magnéticos o al polioxoanión, usaremos la nomenclatura 'reducida' tipo NaCo_3 o Co_3W . Cuando se haga referencia explícita a la sal sódica del compuesto, se expresará como $\text{Na}_{17}\text{NaCo}_3$ o $\text{Na}_{12}\text{Co}_3\text{W}$.

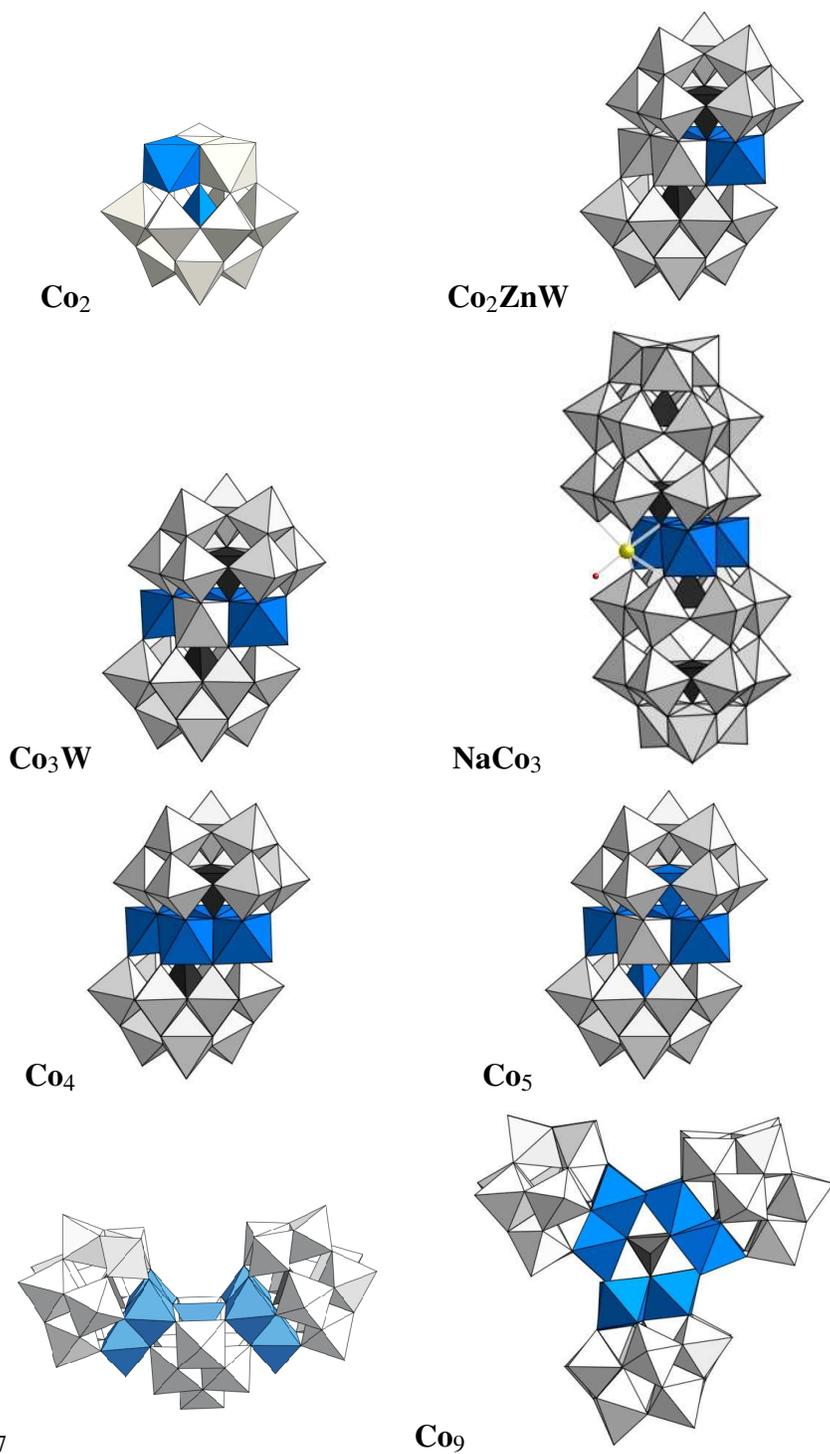


Figura 2.5: Estructuras de la serie de polioxotungstatos que encapsulan a iones Co^{II} .

- dos posiciones X_2 de entorno tetraédrico en el centro de los aniones de Keggin.

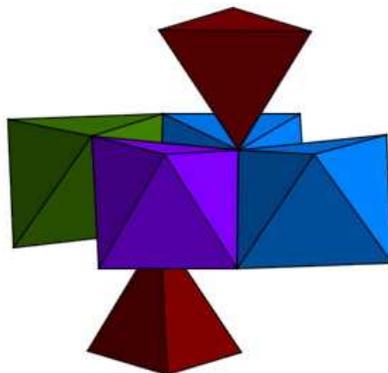


Figura 2.6: Detalle de la estructura de seis centros $MM'_2M''X_2$ (verde-azul₂-morado-rojo₂), que puede corresponder a Zn_3WZn_2 (Zn_5W), $ZnCo_2WZn_2$ ($ZnCo_2W$), Co_3WZn_2 (Co_3W), Co_4P_2 (Co_4), Co_3WCo_2 (Co_5) o $NaCo_3P_2$ ($NaCo_3$).

Dentro del esquema de interacciones magnéticas de esta estructura, podemos clasificar, con grado creciente de detalle, ciertos grupos de interacciones:

- interacción ‘*octaedro–octaedro* (dentro del rombo) frente a *octaedro–tetraedro*’ (entre un metal del rombo encapsulado y el metal central del polioxometalato que lo encapsula),
- dentro del rombo, interacciones *a lo largo de la diagonal corta* (entre metales en ángulos obtusos) frente a interacciones *a lo largo de un lado del rombo* (entre un metal en ángulo agudo y uno en ángulo obtuso), o incluso
- relaciones más refinadas, que tienen en cuenta relaciones de simetría, para agrupar interacciones por su anisotropía, del tipo $J_x^{12} \simeq J_y^{13}$

Para los diferentes miembros de la serie de complejos se pueden esperar pequeñas variaciones dentro de cada uno de estos grupos de interacciones, pero es de esperar que se encuentren resultados similares en disposiciones similares.

Método de trabajo: Esquema general

Las investigaciones estuvieron basadas en:

medidas magnéticas detalladas (susceptibilidad desde temperatura ambiente hasta 2 K, a campos magnéticos entre 0,1 y 5 T; y magnetización hasta 5 T, a temperaturas entre 2 y 5 K),

experimentos de dispersión inelástica de neutrones **INS** entre 2 y 30 K, con longitud de onda entre 4.1 Å y 5.9 Å, que permiten acceder a una ventana de energías de 0.5-4 meV y 0.2-1.5 meV, respectivamente, e

interpretación teórica con la ayuda de aplicación de *hamiltonianos modelo*, con consideración de la anisotropía de canje entre espines ‘efectivos’ $S = \frac{1}{2}$ para el Co^{II} en entorno octaédrico.

Método de trabajo: Medidas experimentales

Las medidas de dependencia térmica de la susceptibilidad se usaron como punto de partida para identificar el tipo de interacción, y obtener un conjunto preliminar de parámetros de canje.

Sin embargo, para los sistemas complejos como los cúmulos de Co^{II} , con la consideración de anisotropía de canje, aparecía el problema de la *sobreparametrización*. Era necesario un gran conjunto de parámetros para describir a los sistemas. El modelo tenía demasiados grados de libertad. Generalmente, en estos casos, existía un vasto número de conjuntos de parámetros que reproducían los datos experimentales disponibles. En estas circunstancias, no se puede confiar en el sentido físico de los conjuntos de parámetros obtenidos, por lo que se hizo necesario tener el mayor número posible de fuentes de información experimental independientes entre sí.

Por este motivo, se fue más allá de los estudios convencionales, basados en métodos termodinámicos como la calorimetría o la susceptometría, y se hicieron experimentos de difusión inelástica de neutrones.

Las medidas magnéticas se usaban para conocer el signo de las interacciones magnéticas, y para predecir el rango de energías para el que se espera absorción de energía en un experimento de **INS**. Estos se utilizaron para obtener la máxima información sobre el sistema, haciendo posible el planteamiento de un modelo y la extracción de los parámetros de canje pertinentes.

Finalmente, se hicieron medidas magnéticas más detalladas: dependencia térmica de la susceptibilidad, magnetización a campos crecientes o variación de la capacidad calorífica con la temperatura. Manteniendo los parámetros extraídos espectroscópicamente, el ajuste de estos datos termodinámicos independientes sirvió para confirmar los resultados.

Método de trabajo: Planteamiento teórico

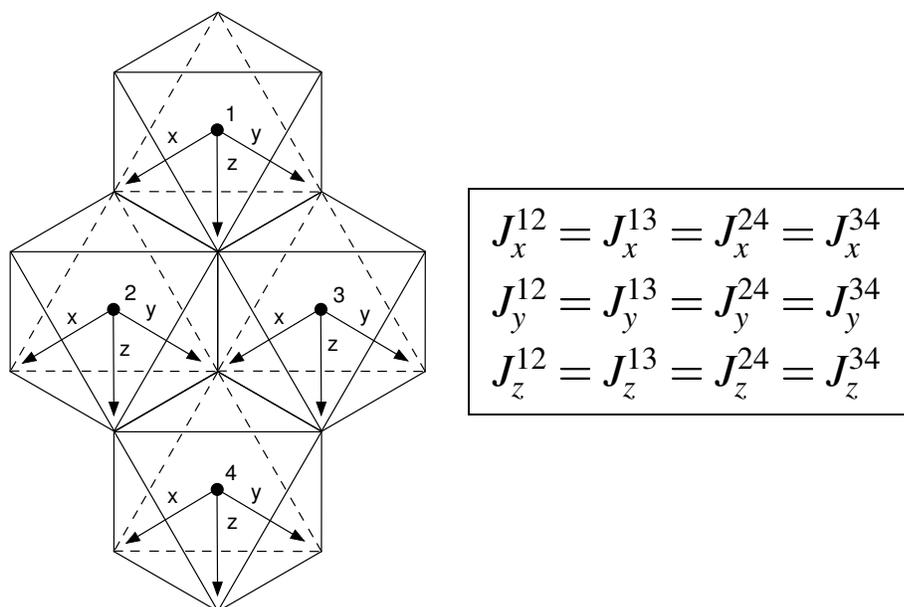


Figura 2.7: Disposición de los vectores de anisotropía en el estudio original del Co_4 , y restricciones impuestas a las relaciones entre los parámetros de canje.

Para el tratamiento de este tipo de sistemas, en estos estudios [18, 1, 2, 3] se aplicó un modelo de canje anisótropo, en el que se partía de las siguientes bases:

1. El Co^{II} a bajas temperaturas se comporta como un espín efectivo $S = \frac{1}{2}$ (ver la sección 1.1.5, página 57).
2. La interacción entre cationes Co(II) se describe como de canje anisótropo, suponiendo una anisotropía axial $J_x = J_y \neq J_z$, y, si esto es insuficiente, una anisotropía rómbica $J_x \neq J_y \neq J_z$.
3. Los tensores de anisotropía son todos paralelos entre sí y paralelos al eje principal de la molécula. De esta forma, si las interacciones J^{12} y J^{23} se consideran equivalentes, $J_x^{12} = J_x^{23}, J_y^{12} = J_y^{23}, J_z^{12} = J_z^{23}$.

Este esquema de hamiltonianos modelo en principio es de aplicación general y con él puede resolverse cualquier sistema magnético molecular (los sólidos extendidos, con un número ‘infinito’ de centros, quedan fuera de este esquema).

Para la interpretación integrada de todos los experimentos, se desarrolló y utilizó el programa **magpack** [5, 6], cuyos fundamentos se presentan en el apéndice B.1. En teoría, el programa sólo se ve limitado por la potencia del ordenador que lo ejecuta y puede trabajar con sistemas de talla arbitraria. En la práctica, encontrar una solución con sentido físico depende de la información experimental disponible.

Resultados obtenidos y cuestiones pendientes

Estos estudios dieron como resultado la racionalización de los resultados obtenidos en los experimentos de difusión inelástica de neutrones y en las susceptometrías y magnetometrías, así como la determinación de parámetros de canje magnético anisótropos.

Como cuestión pendiente, queda la generalización de un único modelo para describir todos los casos, incluyendo anisotropía rómbica para aquellos sistemas en los que no se llegó a poder determinar, y la posibilidad de que los tensores de anisotropía de las diferentes interacciones entre primeros vecinos no sean paralelos entre sí.

2.2. Polioxoaniones que contienen tríadas de Co^{II}

2.2.1. Relaciones estructurales

Como parte de los estudios sobre polioxotungstatos de Co^{II} de diferente nuclearidad, se abordó la síntesis y caracterización de dos compuestos que contienen bloques Co_3^{II} con dos diferentes conectividades magnéticas: lineal (angular) y triangular (isósceles).

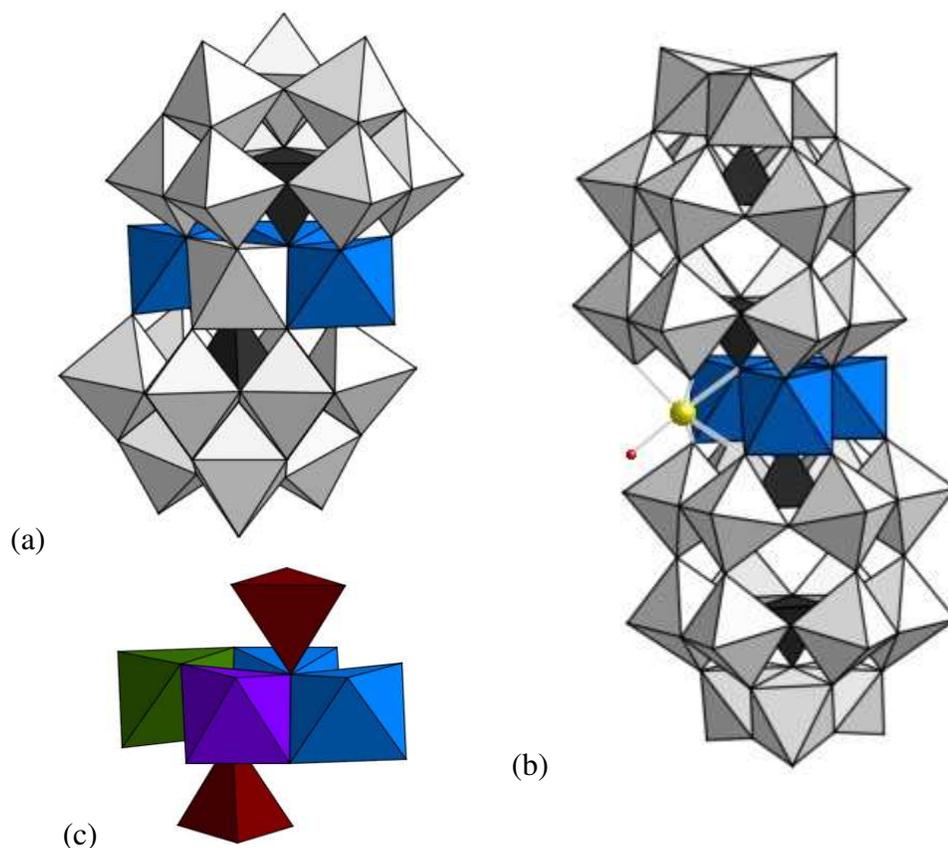


Figura 2.8: Estructura de los polioxowolframatos de Co^{II} estudiados, NaCo_3P_2 (NaCo_3 , (a)) y Co_3WP_2 (Co_3W (b)), y (c) detalle de la estructura metálica encapsulada, $\text{MM}'_2\text{M}''\text{X}_2$ (verde-azul₂-morado-rojo)

Estos dos trímeros de cationes Co^{II} coordinados octaédricamente por aniones oxo están íntimamente relacionados con otros miembros de la serie, como se puede

ver por las estructuras en la figuras 2.5 y 2.8. Como el resto de la serie, se trata de polioxocomplejos en los que varios octaedros CoO_6 comparten aristas, y están encapsulados por polioxotungstos heptadentados, bien derivados del anión de Keggin, bien del de Dawson-Wells.

La **tríada lineal angular** de cationes cobalto(II) en el polianión $[\text{Co}_3\text{W}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ (Co_3W) se puede ver como una subestructura de otros dos sistemas ya estudiados en trabajos anteriores, el Co_4 y el Co_5 . La relación entre estas estructuras queda patente en la figura de la serie, 2.5. El *cluster* magnético en el Co_3W tiene simetría C_{2v} , con una conectividad lineal (angular) de forma que las interacciones $\text{Co}(1)\text{-Co}(3)$ y $\text{Co}(3)\text{-Co}(4)$ son equivalentes, mientras que la interacción $\text{Co}(1)\text{-Co}(4)$ es despreciable.

La **tríada triangular isósceles** de cationes cobalto(II) en el polianión $[(\text{NaOH})_2\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]^{17-}$, NaCo_3 , también se puede ver como una subestructura del Co_4 , o como casi isoestructural a las tríadas del Co_7 o las del Co_9 . El cúmulo de iones $\text{Co}(\text{II})$ en el NaCo_3 tiene simetría C_{2v} , con una conectividad triangular (isósceles) de forma que las interacciones $\text{Co}(1)\text{-Co}(2)$ y $\text{Co}(1)\text{-Co}(3)$ son equivalentes entre sí, y en principio similares a las del Co_3W , mientras que la interacción $\text{Co}(2)\text{-Co}(3)$ puede ser diferente. En el apartado 2.2.5 (página 106) entraremos en un análisis más detallado sobre las relaciones entre los parámetros de canje de estos compuestos.

2.2.2. Materiales y métodos experimentales: síntesis

Las síntesis de las muestras destinadas a medidas de difusión inelástica de neutrones se llevaron a cabo en disolución de agua deuterada, con un montaje en línea de vacío para asegurar la atmósfera de Ar, libre de H_2O , durante la mayor parte del procedimiento.

Síntesis del Co_3W

Para el estudio del sistema magnético embebido en el polioxoanión Co_3W , se trabajó con su sal sódica $\text{Na}_{12}[\text{Co}_3\text{W}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_{12}\text{Co}_3\text{W}$). Se obtuvieron aproximadamente 15g de $\text{Na}_{12}\text{Co}_3\text{W}$ siguiendo el método descrito por Tourné [24]:

En primer lugar, se obtuvo el precursor, la sal sódica de Zn_5W , de la forma descrita en la misma referencia:

Una disolución de 63,5 g (0,19 mol) en 175 mL de agua se calentó a 85-90°C. Con agitación vigorosa, se añadieron 12,5 mL (0,17 mol) de ácido nítrico 14 M. Se agitó hasta la completa disolución del precipitado verde gomoso que aparece inicialmente. A esta disolución se añadió otra de nitrato de zinc hexahidrato (14,9 g, 0,05 mol en 50 mL de agua), con agitación continua y calentando a 90-95°C, pero sin alcanzar la ebullición. La adición se llevó a cabo primero en pequeñas alícuotas (3 o 4 cm³), obteniéndose un precipitado blanco que se redisuelve rápidamente, y luego gota a gota, durante 2-3 h, tratando de que la disolución permanezca clara hasta el final. Quedó una ligera turbidez, muy fina, que no se pudo filtrar en papel ni en placa filtrante corriente.

Al dejarse enfriar hasta aproximadamente 40°C, ocurrió una primera cristalización en forma de agujas finas. Se filtró, y la disolución se evaporó hasta reducir el volumen a la mitad, y se dejó, cubierta y sin agitación, en un baño a 50°C.

Al cabo de unos días, crecieron abundantes agujas. Al separarlas por filtración, se obtuvieron 30-35 g de precursor $\text{Na}_{12}[\text{Zn}_3\text{W}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_{12}\text{Zn}_5\text{W}$).

A partir del precursor, se llevó a cabo la síntesis del polioxocomplejo magnético $\text{Na}_{12}[\text{Co}_3\text{W}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 40\text{D}_2\text{O}$ ($\text{Na}_{12}\text{Co}_3\text{W}$):

Se añadieron 10 g de $\text{Na}_{12}\text{Zn}_5\text{W}$ en 40 mL de agua, y se agitó y calentó vigorosamente hasta disolución. Se disolvieron, en otro vaso, 4,2 g de acetato de cobalto hexahidrato en 20 mL de agua. Se añadió la disolución de Co(II) sobre la de precursor de Zn(II), y se dejó calentando y agitando a 90-95°C.⁶

⁶Los autores indican un único método para la síntesis de dos compuestos isoestructurales a partir del $\text{Zn}_2\text{Zn}_3\text{W}$. Uno de estos compuestos, ($\text{Zn}_2\text{Co}_3\text{W}$) es el de nuestro interés, y en él se han sustituido tres de los iones Zn^{II} por Co^{II} . En el otro solamente se sustituyen dos de los iones, de forma que queda ($\text{Zn}_2\text{Co}_2\text{ZnW}$). La diferencia en tiempo y temperatura en este reflujo desplaza la

Al cabo de al menos 20 h, la reacción de sustitución se dió finalizada (no se apreció una mejora sustancial del rendimiento al dejarlo 40 h frente a 20). Se disolvieron 50 g de nitrato de sodio en 200 mL de agua deuterada, bajo argón. Se filtró la mezcla de reacción, y se añadió el sólido obtenido, esencialmente Co_3W empapado de acetato de cobalto, sobre la disolución de nitrato de sodio. Se calentó al borde de la ebullición durante 15 minutos, y la disolución coloreada resultante se filtró y se dejó enfriar bajo argón.

Al cabo de unas horas comenzó la precipitación, que al cabo de 2-3 días se consideró completa (la disolución quedó prácticamente incolora). Se filtró, se secó en papel de filtro y bajo corriente de argón, y se guardó bajo argón, obteniendo finalmente los cristales secos.

Síntesis del precursor del NaCo_3

Se obtuvieron aproximadamente 10 g de NaCo_3 siguiendo una variación del método descrito en la bibliografía ([25, 26]).

El precursor, una sal del anión de Dawson trivacante $\alpha\text{-Na}_{12}\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ se obtuvo siguiendo la receta descrita en [26]:

En un vaso de precipitados de dos litros, se disolvieron 250 g (0,76 mol) de $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 500 mL de agua destilada, y se añadieron 210 mL de ácido ortofostórico (85 %). La disolución se calentó a reflujo durante 4 h. Una ligera coloración verdosa, por reducción parcial, se eliminó añadiendo unas gotas de H_2O_2 concentrado. Tras el enfriamiento, se añadieron 100 g de cloruro de amonio, y la disolución se agitó durante 10 min. Precipitó una gran cantidad de sal amarilla pálida, que se filtró por gravedad. Se redisolvió en 600 mL de agua y se reprecipitó con 100 g de cloruro de amonio. Tras agitar durante 10 min, se filtró en placa porosa, se secó por succión y se redisolvió en 250 mL de agua templada ($\simeq 45^\circ\text{C}$).

Al cabo de 5 días, la cristalización de la sal de amonio del isómero β se supuso prácticamente completa, y se filtró por gravedad para eliminarlo. Al filtrado se le

mezcla en uno u otro sentido, de forma que temperaturas más bajas (50°C) y tiempos de reflujo más cortos (4 h) hacen que predomine el $\text{Zn}_2\text{Co}_2\text{ZnW}$, frente a las condiciones elegidas para nuestra síntesis, que hacen que predomine el $\text{Zn}_2\text{Co}_3\text{W}$. Sin embargo, es imposible lograr una pureza del 100 % por este procedimiento.

añadieron 40 g (0,54 mol) de cloruro de potasio, se filtró el precipitado que apareció inmediatamente, y se redisolvió en 250 mL de agua caliente ($\approx 80^\circ\text{C}$). Por enfriamiento lento hasta 20°C , aparecieron agujas blancas de $\text{K}_{14}\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, que se eliminaron por filtración tras 4-5 h. La disolución se calentó a ebullición y se dejó enfriar de nuevo. Se añadieron 25 g de cloruro de potasio al filtrado para precipitar $\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}$, que se filtró por gravedad y se secó al aire durante dos días. Para purificarlo, se disolvió en 200 mL de agua caliente se acidificó a pH 2 con ácido clorhídrico y se dejó a temperatura ambiente.

Al cabo de unos días, se recogió la sal potásica de Dawson, $\text{K}_6[\alpha\text{-P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ en forma de cristales amarillos. En un vaso de 600 mL, se disolvió una muestra de 38,5 g de la sal potásica de Dawson, en 125 mL de agua destilada, y se añadieron 35 g de $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Tras agitación vigorosa durante 20 min, la mezcla se enfrió en un baño de hielo, y, tras 3 h, el perclorato de potasio sobrante se eliminó por filtración por gravedad. Se añadió una disolución de 10,6 g (0,1 mol) de Na_2CO_3 en 100 mL de agua destilada al filtrado, lo que causó un precipitado blanco fino al cabo de unos segundos. Este filtrado, tras unos minutos de reposo, se decantó, y luego se filtró en placa porosa, donde se secó por succión durante 3 h. El precipitado se lavó durante 2 min con una disolución de 4 g de cloruro de sodio en 25 mL de agua destilada, se filtró en placa y secó por succión durante 3 h. Finalmente, se repitió dos veces más el ciclo de lavado durante 2 min, filtrado y secado por succión durante 3 h, usando en cada ciclo 25 mL de etanol, y se dejó secar la sal sódica de Dawson trivacante $\alpha\text{-Na}_{12}\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (P_2W_{15}) al menos 3 días al aire.

Síntesis del NaCo_3

Al no lograrse la reproducción del procedimiento experimental descrito en [25] para la síntesis del NaCo_3 a partir del P_2W_{15} , se siguió la siguiente variación: Se disolvió $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,68 g, 2,34 mmol) en 500 mL de disolución 2M NaCl en agua deuterada. La disolución se calentó a 90°C . Se añadió sal sódica de Dawson trivacante $\alpha\text{-Na}_{12}\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (10,00 g, 2,26 mmol) con agitación vigorosa. La calefacción continuó a 90°C durante 20 minutos o hasta disolución completa. En las primeras 5 horas, se obtuvo un compuesto relacionado: $\text{Na}_{17}\text{-}[(\text{NaOH}_2)_2\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \text{Na}_2\text{Co}_2$, que se filtró, dejando que continuase

la cristalización. En las siguientes 5 horas, siguió precipitando Na_2Co_2 , mezclado con NaCo_3 , de forma que fué necesario volver a filtrar. En 2 o 3 días, se formaron agujas violetas marrones doradas de NaCo_3 .

El compuesto Na_2Co_2 es isoestructural al NaCo_3 , salvo por la sustitución de uno de los cationes cobalto(II) por sodio(I).

2.2.3. Materiales y métodos experimentales: caracterización física

Espectroscopia infrarroja

Las medidas de espectroscopia infrarroja se han realizado sobre pastillas prensadas del producto diluido en KBr, en un espectrofotómetro Nicolet Avatar 320 FT-IR en el intervalo $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

Resolución de las estructuras por cristalografía de rayos X

En el caso del Co_3W , los datos cristalográficos se recogieron en un difractor de tres círculos Bruker Smart CCD, con detector CCD. Se corrigieron los efectos Lorentzianos y de polarización en las intensidades. Se aplicó una corrección empírica de absorción mediante el uso del programa SADABS, basándose en la simetría de Laue del espacio recíproco. La estructura se resolvió por métodos directos (SIR97 [27]) y se refinó frente a F^2 con un algoritmo de mínimos cuadrados de matriz completa, usando el SHELX-97 [28] y el paquete de programas WinGX(1.64).

En el caso del NaCo_3 , se extrajo un cristal de dimensiones $0,1 \times 0,1 \times 0,25\text{ mm}$ de la disolución madre, y se enfrió inmediatamente bajo chorro de nitrógeno hasta $225(2)\text{ K}$ en un difractor Nonius KappaCCD con fuente de radiación ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$) de MoK_α monocromada por grafito. Se usaron programas de Denzo y Scalepack [29] para la reducción de datos y el refinamiento de la celda. La estructura se resolvió por métodos directos usando el programa SIR97 [27] con la

interfaz gráfica de usuario WinGX [30]. Los refinamientos de la estructura se llevaron a cabo con SHELX-97 [28]. Se aplicaron correcciones de absorción multi-escán, basadas en reflexiones equivalentes, con el programa SORTAV [31]. Todos los átomos se refinaron anisótricamente, excepto algunos átomos de oxígeno de agua distantes, con ocupación de 0,5. No se localizaron los átomos de hidrógeno.

Medidas de propiedades magnéticas

Se midió la susceptibilidad de una pastilla compactada de 3 mm de diámetro moldeada a partir muestras cristalinas de Co_3W o NaCo_3 en el intervalo de temperaturas 2–300 K en un magnetómetro equipado con un sensor SQUID (Quantum Design MPMS-XL-5). Se corrigió la contribución diamagnética, estimada por las tablas de Pascal. Las medidas de magnetización isotérmica a baja temperatura (2 K y 5 K) se llevaron a cabo hasta un campo de 5 T en el mismo aparato.

Calorimetría

La capacidad calorífica específica de la muestra se midió en un calorímetro adiabático [32] de 4,5 a 120 K. 1.5g de granos bien cristalizados de $\text{Na}_{12}\text{Co}_3\text{W}$ fueron sellados en un contenedor de muestras de 1 cm^3 , bajo 45 mm de gas helio, para asegurar el intercambio de calor y el equilibrio de temperaturas. Las medidas se hicieron con escalones de temperatura entre 0,5 y 2 K. Se usaron termómetros de carbón vítreo y de Rh-Fe en el contenedor de la muestra y en el escudo adiabático que lo protege, que se mantuvo a la temperatura de la muestra para conservar condiciones adiabáticas. El calor específico de la muestra se obtuvo sustrayendo la contribución del contenedor de muestra vacío, medido en un experimento separado. Se llevaron a cabo medidas similares sobre 2 g de la sal isoestructural $\text{Na}_{12}\text{Zn}_5$ para deducir el calor específico de la red no magnética.

Experimentos de difusión inelástica de neutrones

Los espectros de dispersión inelástica de neutrones con neutrones fríos fueron obtenidos en el espectrómetro de tiempo de vuelo IN6 en el Instituto Max von Laue - Paul Langevin (ILL) en Grenoble. Las medidas para el Co_3W se hicieron a 1,7, a 10 y a 30 K con una longitud de onda de neutrones incidentes de $\lambda = 4,1 \text{ \AA}$, y a 1,7, a 10 y a 30 K con $\lambda = 5,9 \text{ \AA}$. El NaCo_3 se midió a 2, a 10 y a 30 K con una longitud de onda de neutrones incidentes de $\lambda = 5,1 \text{ \AA}$.

El procesamiento de los datos incluyó la sustracción de un espectro de fondo medido en un contenedor de aluminio, vacío y del mismo tamaño, y se calibraron los detectores con un espectro de metal vanadio. La conversión de tiempo de vuelo a energía y la reducción de los datos se hizo con el programa estándar INX en el ILL. Los datos del Co_3W se continuaron tratando con el programa comercial IgorPro 3.14 (WaveMetrics), los del NaCo_3 se trataron con los programas libres gawk 3.1.1 y gnuplot 3.7.

2.2.4. Resultados y discusión: composición y estructura

Determinación de las estructuras molecular y cristalina de los aniones por difracción de rayos X sobre monocristal

• Estructura molecular del Co_3W

La estructura de la sal sódica de Co_3W , $\text{Na}_{12}[\text{Co}_3\text{W}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 40 \text{ D}_2\text{O}$ ($\text{Na}_{12}\text{Co}_3\text{W}$) fue determinada por primera vez en este trabajo. Se logró esta determinación mediante difracción de rayos X sobre un monocristal. El polianión resultó ser isomorfo a su análogo con cinco iones, $\text{Na}_{12}[\text{Zn}_3\text{W}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 40 \text{ D}_2\text{O}$ (Zn_5), que sí había sido resuelto previamente por Tourné *et al.* [24]. Como este polioxoanión, el Co_3W contiene fragmentos $\beta\text{-}[\text{ZnW}_9\text{O}_{34}]^{6-}$ (ZnW_9), de estructura como la que se ve en la figura 2.2. Estos fragmentos de “Keggin trivacantes”, resultan formalmente de eliminar una tríada de octaedros que comparten vértices del polioxometalato de Keggin $[\text{ZnW}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$. Dos de las cuatro posiciones metálicas están relacionadas por un centro de inversión y rodeadas por

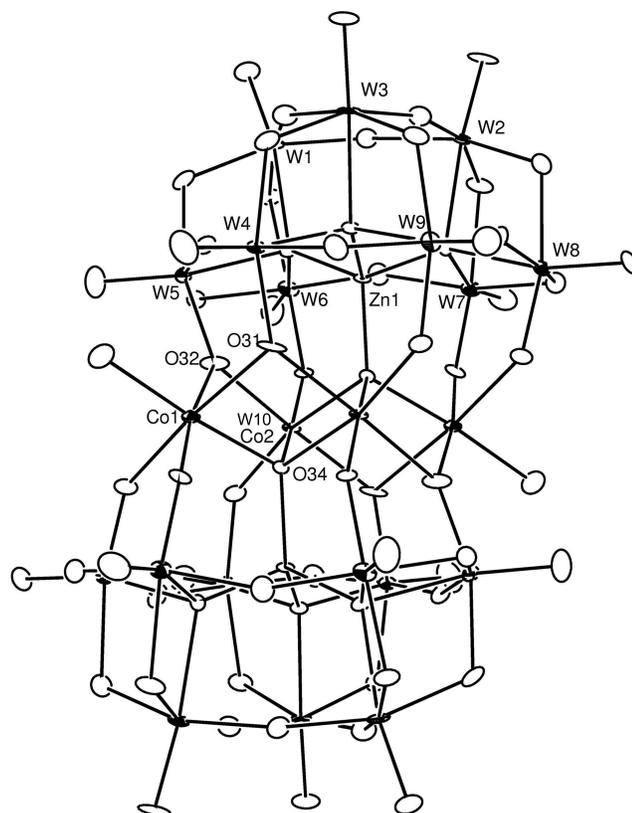


Figura 2.9: Representación ORTEP de la estructura molecular del anión Co_3W , resuelta por difracción de rayos X con elipsoides al 60%. Para lograr mayor claridad, sólo se han etiquetado los átomos metálicos cristalográficamente independientes y los aniones oxo directamente involucrados en el canje magnético. Los átomos metálicos no etiquetados se generaron mediante un centro de inversión. “Co2” denota ocupación aleatoria por “W10” o “Co2”.

seis átomos de oxígeno de los fragmentos ZnW₉. Estas posiciones, las de la diagonal corta del rombo que forman los cuatro metales, están ocupadas aleatoriamente por un átomo de W y uno de Co. Las otras dos posiciones, en la diagonal larga del rombo, son equivalentes y contienen cada una a un átomo de Co rodeado de cinco átomos de oxígeno de los fragmentos ZnW₉ y un átomo de oxígeno de una molécula de D₂O. Así pues, el *cluster* magnético está definido por tres átomos de Co coordinados octaédricamente, como se muestra en la figura 2.9

Los cuatro átomos metálicos ocupan las cuatro esquinas de un polígono casi rómbico, dos de cuyos lados son ligeramente más largos que los otros dos (3.170(2) frente a 3.1827(19)Å). La tabla 2.1 recoge los valores promedio para los ángulos Co1-O-Co2, los ángulos diedros Co1-O-O-Co2 y las distancias Co-O y Co1-Co2. Para nuestros propósitos, es importante notar que los átomos de oxígeno O31 y O32 son **casi químicamente equivalentes**, aunque no lo sean cristalográficamente. De esta forma, los ángulos y las distancias en los que están involucrados estos átomos difieren menos de un 0,4 % y un 2 %, respectivamente, y será razonable el suponer que sus interacciones magnéticas son muy similares, de forma que se considerarán iguales en el modelo.

Co ₃ W		
distancias (Å)	Co(1)-Co(2)	3,170(2)
	Co(1)-Co(2)	3,1828(19)
	Co(2)-Co(2)	3,1728(14)
ángulos (°)	Co(1)-O(32)-Co(2)	96,5(4)
	Co(2)-O(34)-Co(2)	101,9(4)
	Co(1)-O(34)-Co(2)	101,6(4)
	Co(1)-O(31)-Co(2)	96,6(4)
ángulos diedros (°)	Co1-O32-O34-Co2	168,3(5)
	Co2-O34-O34-Co2_\$5	180,00
	Co1-O31-O34-Co2_\$5	-166,9(4)

Tabla 2.1: Distancias relevantes (Å) ángulos de enlace (°) y ángulos diedros (°) en el compuesto Co₃W.

•Estructura molecular del NaCo_3

La estructura de la sal $\text{Na}_{17}[(\text{NaOH}_3)\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2] \text{NaCo}_3$ se determinó por primera vez en este trabajo por cristalografía de rayos X. Ésta es también la primera resolución cristalográfica de una estructura de este tipo, basada en aniones Dawson-Wells trivacantes. El compuesto tiene una estructura similar a la de la serie de Tourné, que incluye al Co_3W , pero con un caparazón diamagnético de Dawson trivacante, en vez de Keggin trivacante. Los valores promedio de los principales parámetros estructurales se listan en la tabla 2.2.

NaCo_3		
distancias (Å)	Co(1)-Co(2)	3,201(5)
	Co(2)-Co(3)	3,188(5)
	Co(1)-Co(3)	3,184(5)
ángulos (°)	Co(1)-O(58)-Co(2)	99,0(7)
	Co(1)-O(50)-Co(2)	93,7(8)
	Co(2)-O(57)-Co(3)	96,4(7)
	Co(2)-O(50)-Co(3)	94,3(7)
	Co(1)-O(63)-Co(3)	98,2(9)
ángulos diedros (°)	Co(1)-O(58)-O(50)-Co(2)	-175(1)
	Co(1)-O(63)-O(50)-Co(3)	172(1)
	Co(2)-O(57)-O(50)-Co(3)	-178,4(8)

Tabla 2.2: Distancias relevantes (Å) ángulos de enlace (°) y ángulos diedros (°) en el compuesto NaCo_3 .

La estructura del rombo encapsulado que contiene a los tres cationes Co(II) es totalmente análoga a la del Co_3W . En el caso del NaCo_3 , los iones magnéticos están dispuestos en un triángulo equilátero, ocupando las dos posiciones a lo largo de la diagonal corta ($\text{Co}_{\text{obtusos}}$) y una de las extremas (Co_{agudo}), mientras que en el caso del Co_3W , los iones magnéticos están dispuestos en un triángulo isósceles, ocupando las dos posiciones a lo largo de la diagonal larga (Co_{agudo}) y una de las intermedias ($\text{Co}_{\text{obtusos}}$).

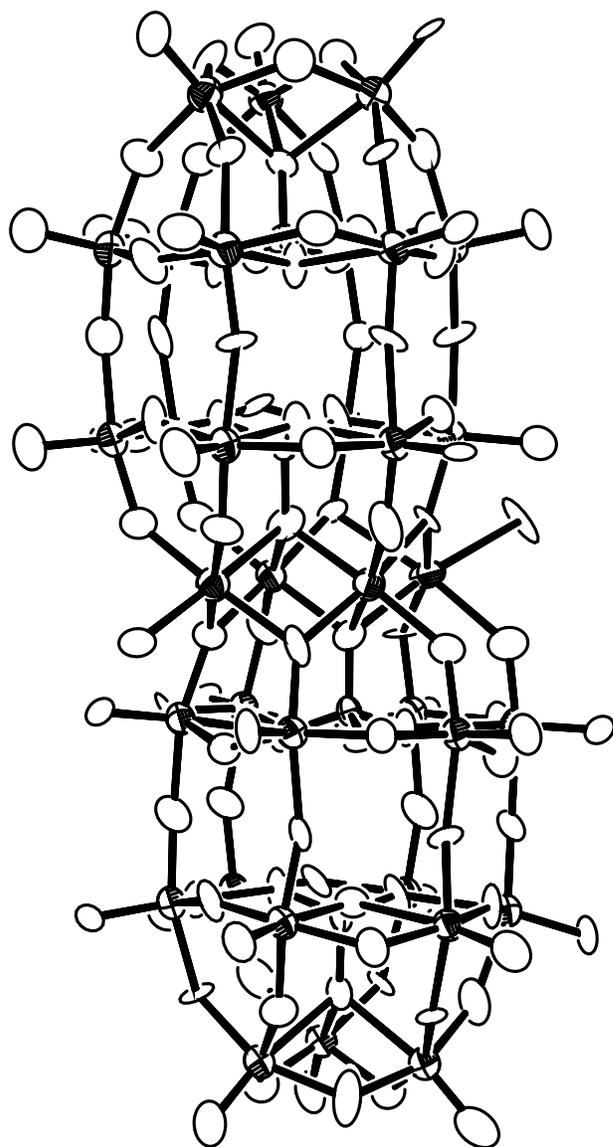


Figura 2.10: Representación ORTEP de la estructura molecular del anión Co_3W , resuelta por difracción de rayos X. Se muestran elipsoides al 60 % de probabilidad.

Topología magnética de los compuestos

Las diferencias estructurales entre el Co_3W y el NaCo_3 se encuentran fundamentalmente en la disposición de los polioxoaniones en el cristal, y en la estructura de la coraza diamagnética, que en el caso del Co_3W consiste en aniones de Keggin trivacantes ($\text{ZnW}_9\text{O}_{34}$), mientras que para el NaCo_3 consisten en aniones de Dawson trivacantes ($\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56}$).

Tanto el anión de Keggin trivacante como su análogo de Dawson constituyen ligandos heptadentados que, como se ha comentado más arriba, aíslan magnéticamente de forma muy efectiva a las tríadas de cationes Co^{II} , de forma que la única interacción apreciable es la intramolecular por puentes oxo.

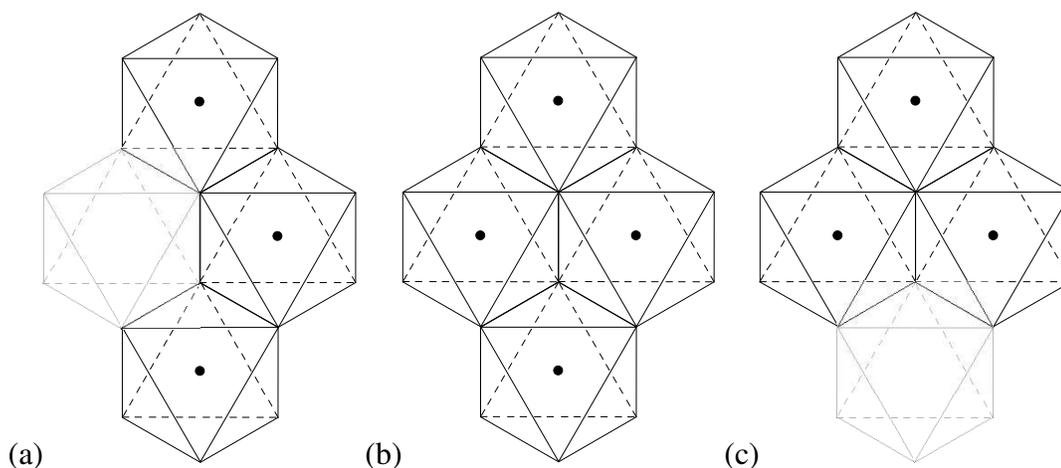


Figura 2.11: Comparación de las estructuras de los compuestos Co_3W (a) y NaCo_3 (c) y semejanza con el compuesto Co_4 (b).

La estructura del rombo encapsulado por los ligandos heptadentados es muy similar para ambos complejos, de forma que podemos describir la estructura magnética de los dos compuestos basándonos en el esquema de la figura 2.11.

• Topología magnética del Co_3W

Como se ha descrito más arriba, el subsistema magnético está formado por tres octaedros CoO_6 que comparten aristas, en una simetría prácticamente C_{2v} ⁷. Todos los ligandos son oxos de la estructura de keggin trivacante, salvo dos moléculas de agua en los extremos.

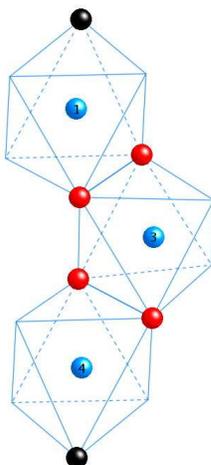


Figura 2.12: Estructura de la tríada de cobaltos en el Co_3W . Los cobaltos se representan en azul, los oxo implicados en el canje en rojo, los oxígenos de las aguas en negro.

El catión central $\text{Co}(3)$ comparte, pues, aristas con el $\text{Co}(1)$ y el $\text{Co}(4)$, de forma que es posible un supercanje por dos vías W-O-W , con ángulos cercanos a los 90° . Estas dos relaciones son químicamente equivalentes, y casi idénticas desde el punto de vista estructural.

El $\text{Co}(1)$ y el $\text{Co}(4)$, por su parte, solamente están conectados a través de un camino Co-O-O-Co , de forma que se puede estimar que la influencia en el sistema magnético de su interacción de canje será despreciable.

⁷Las desviaciones con respecto a esta simetría resultaron ser del orden del 1-2 %, de forma que se estimó que su influencia en los parámetros de canje magnético será muy pequeña.

• Topología magnética del NaCo_3

La estructura del Co_3W está íntimamente relacionada con la del NaCo_3 . Mientras que en el compuesto anterior los cationes Co(II) están dispuestos a lo largo de la diagonal larga del rombo, $\text{Co}_{\text{agudo}}-\text{Co}_{\text{obtuso}}-\text{Co}_{\text{agudo}}$, en éste la disposición es en la diagonal corta, $\text{Co}_{\text{obtuso}}-\text{Co}_{\text{agudo}}-\text{Co}_{\text{obtuso}}$.

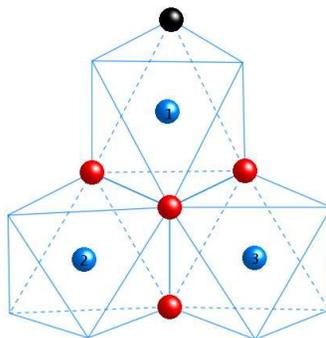


Figura 2.13: Estructura de la tríada de cobaltos en el NaCo_3 . Los cobaltos se representan en azul, los oxo implicados en el canje en rojo, el oxígeno del agua en negro.

Las conexiones entre los tres pares de Co(II) son a través de dobles puentes oxo, con ángulos cercanos a los 90° . Las relaciones Co(1)-Co(2) y Co(1)-Co(3) son químicamente equivalentes y prácticamente idénticas desde el punto de vista de los parámetros estructurales, mientras que la relación Co(2)-Co(3) es diferente.

Verificación de la pureza de la muestra por espectroscopia de radiación infrarroja

Los estudios cristalográficos nos confirman la estructura de los polioxoaniones de nuestro interés. Sin embargo, para los experimentos de dispersión inelástica de neutrones se precisan grandes cantidades de muestra. Esto nos obliga a aprovechar no sólo monocristales, sino también polvo microcristalino.

En el caso del Co_3W , se consigue una pureza suficiente en la síntesis, ya que la precipitación del principal subproducto está bien separada en el tiempo. Se obtienen, además, cristales de mayor tamaño, con lo que es obvia la calidad de la separación. Así pues, en este caso no fue necesario realizar estudios adicionales.

En cambio, la síntesis del NaCo_3 está menos depurada, y hay riesgo de sufrir una contaminación importante de Na_2Co_2 . Se utilizó la espectroscopia por radiación infrarroja para verificar la pureza de esta muestra, ya que la diferencia entre NaCo_3 y Na_2Co_2 es evidente en el espectro infrarrojo, como vemos en la figura 2.14.

La figura 2.14 recoge las medidas de espectroscopía por radiación infrarroja a las muestras obtenidas en la síntesis de NaCo_3 , incluyendo el subproducto que se supuso Na_2Co_2 .

Podemos ver en la figura 2.14 que la correspondencia con los espectros de los artículos originales es totalmente satisfactoria. Se puede distinguir con claridad NaCo_3 de la impureza Na_2Co_2 . A este respecto, los picos alrededor de 1000 cm^{-1} son especialmente significativos, por ser característicos de estos compuestos y diagnósticos de la diferencia entre ellos. En esta zona vemos que el pico a 1032 cm^{-1} es simple en el caso del Na_2Co_2 y doble en el caso del NaCo_3 , de forma que se puede asignar a una vibración dentro del rombo. Como huella de reconocimiento adicional, el hombro que aparece justo por debajo de 1030 cm^{-1} está sobre el pico izquierdo en un caso, y sobre el derecho en el otro.

Este procedimiento nos ha permitido verificar la pureza de la muestra de NaCo_3 . Para realizar las medidas magnéticas, se han utilizado muestras consideradas “puras” (con menos del 5 % de impureza estimada de Na_2Co_2).

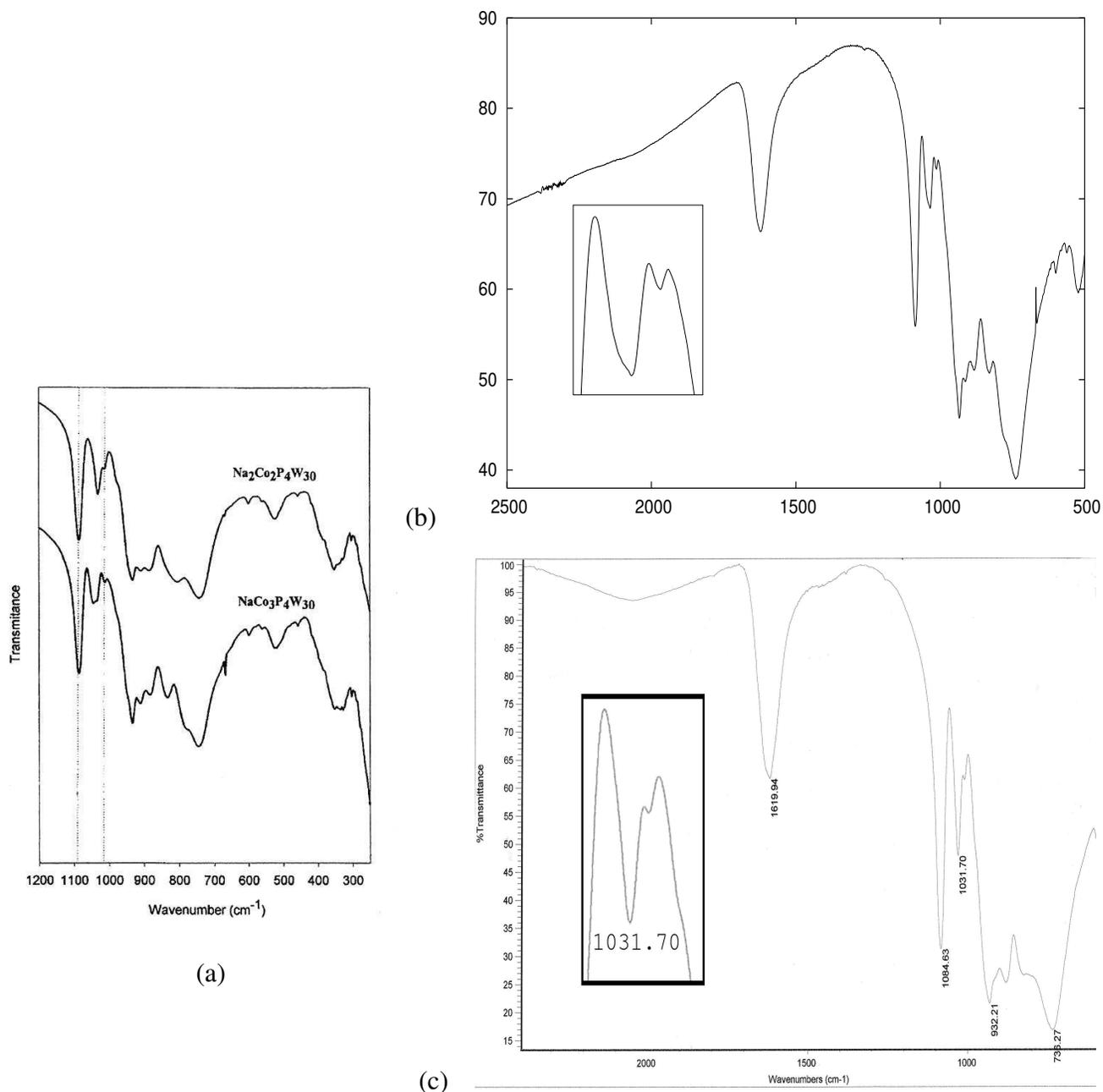


Figura 2.14: Espectros infrarrojos de NaCo_3 y Na_2Co_2 . (a) Espectros tomados del artículo original [25]. Espectros de NaCo_3 (b) y Na_2Co_2 (c) obtenidos en este trabajo; en las ampliaciones, la zona más sensible al diagnóstico.

2.2.5. Resultados y discusión: estudios magnéticos

Determinación de los niveles de energía por dispersión inelástica de neutrones

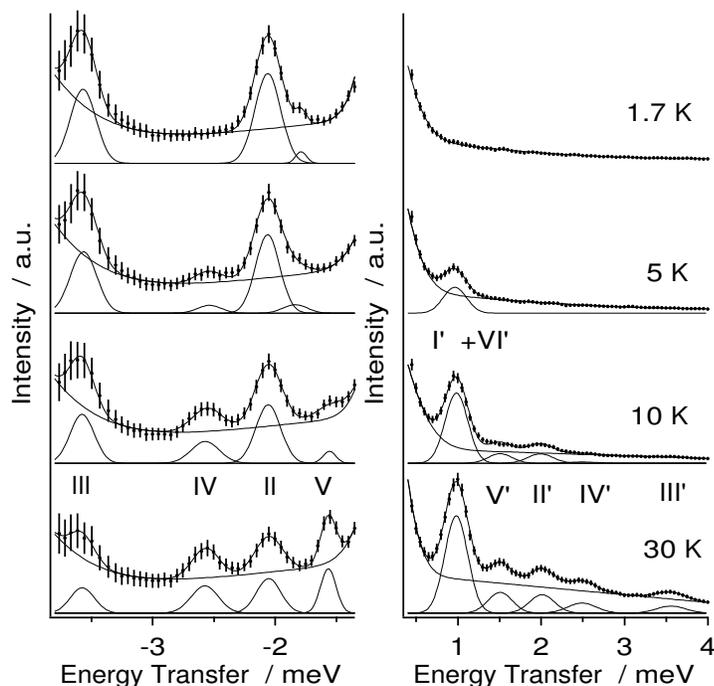
•INS sobre el Co_3W 

Figura 2.15: Espectro de **INS** de la muestra policristalina de $\text{Na}_{12}\text{Co}_3\text{W}$ con una longitud de onda de los neutrones incidentes de 4,1 Å, a 1,7, a 5,0, a 10,0 y a 30,0 K Los picos I, II y III son fríos, IV y V son calientes.

La figura 2.15 muestra el espectro de **INS** de la muestra policristalina y totalmente deuterada de la sal sódica $\text{Na}_{12}\text{Co}_3\text{W}$ con una longitud de onda de los neutrones incidentes de 4,1 Å, a cuatro temperaturas diferentes. El intervalo de transferencia de energía entre -3,8 y 4,0 meV⁸ se representa con valores positivos para la “pérdida” o transferencia de energía desde los neutrones a la muestra (ex-

⁸1 meV=8.06545 cm⁻¹

citación de la muestra), y valores negativos para la “ganancia” o transferencia de energía desde la muestra a los neutrones (desexcitación de la muestra). La resolución es de $110 \mu\text{eV}$ en la posición del pico elástico. A $1,7 \text{ K}$ vemos dos transiciones (dos picos inelásticos) a $2,04$ y a $3,54 \text{ meV}$, señalados como II y III, respectivamente. A esta longitud de onda, la zona de “pérdida” esta oscurecida por debajo de 1 meV por un hombro espúreo, probablemente una reflexión de Bragg del criostato, que esta blindado con aluminio. Al aumentar la temperatura a $5, 10$ y 30 K , aparecen dos picos “calientes” a $2,5$ y a $1,5 \text{ meV}$, que señalamos como IV y V, respectivamente. Las correspondientes transiciones de “ganancia”, que no aparecen a $1,7 \text{ K}$, por hallarse poblado únicamente el estado fundamental, van ganando intensidad con la temperatura, de forma que a 30 K se observan las transiciones de “ganancia” I–V.

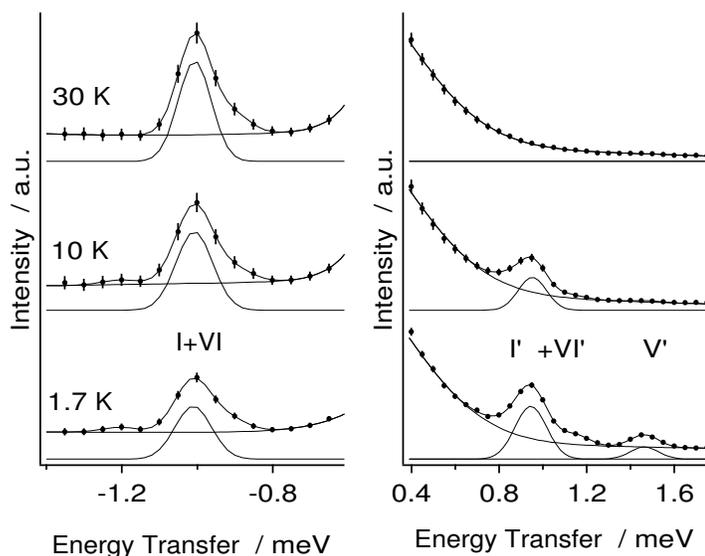


Figura 2.16: Espectro de **INS** de la muestra policristalina de $\text{Na}_{12}\text{Co}_3\text{W}$ con una longitud de onda de los neutrones incidentes de $5,9 \text{ \AA}$, a $1,7$, a $10,0$ y a $30,0 \text{ K}$

La figura 2.16 muestra el espectro de **INS** de la muestra policristalina de $\text{Na}_{12}\text{Co}_3\text{W}$ con una longitud de onda de los neutrones incidentes de $5,9 \text{ \AA}$, a tres temperaturas diferentes. Vemos que, al aumentar la longitud de onda, se reduce el rango de energías accesible, pero a la vez se gana en resolución, y es posible acceder a energías menores que, a $4,1 \text{ \AA}$ estaban ocultas.

A partir de los espectros presentados, es posible extraer varios esquemas posibles de niveles de energía, según se consideren todas transiciones permitidas, o se suponga que hay transiciones prohibidas en la ventana de energías que tenemos disponible. Un esquema posible, que justifica todas las transiciones del espectro sin suponer que hay otras que no observamos, es el que se presenta en la figura 2.17. Según este esquema, encontraremos un pico por transición, salvo en el caso de las transiciones I y IV, que tienen lugar ambas a 1 meV y, por tanto, detectamos experimentalmente como un único pico.

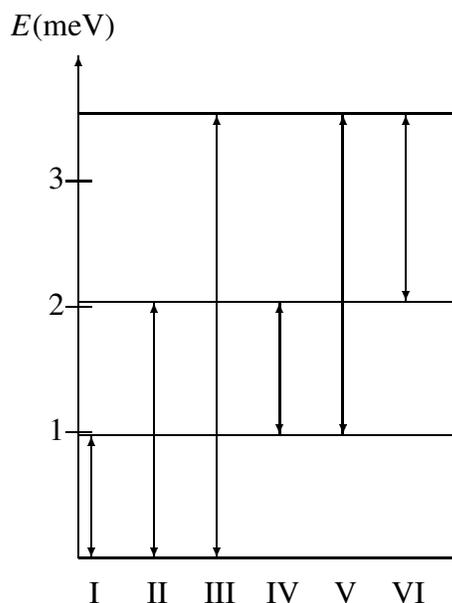


Figura 2.17: Esquema de niveles para el Co_3W deducido de la espectroscopía de neutrones, y transiciones observadas.

Este esquema de niveles de energía es el más sencillo posible de entre los que justifican todas las transiciones observadas, y no introduce ninguna transición no observada experimentalmente. Por otra parte, este esquema también es coherente con la evolución térmica de las intensidades de los distintos picos: las transiciones I, II y III son ‘frías’, y tienen máxima intensidad a baja temperatura, mientras que IV, V y VI son ‘calientes’, y van ganando intensidad a temperaturas crecientes.

•INS sobre el NaCo_3

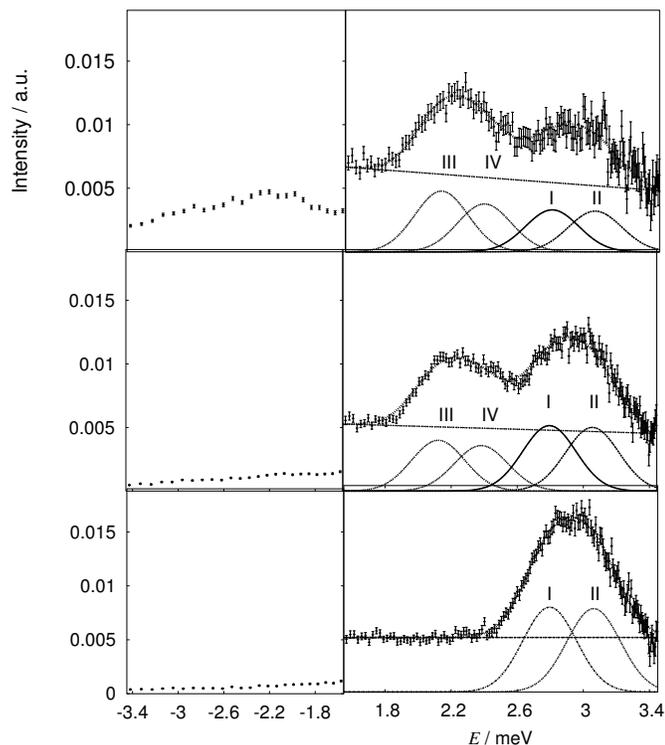


Figura 2.18: Espectro de **INS** de la muestra policristalina de $\text{Na}_{17}\text{NaCo}_3$ con una longitud de onda de los neutrones incidentes de 5,9 Å, a 1,7, a 10,0 y a 30,0 K

La figura 2.18 muestra el espectro de **INS** de la muestra policristalina de NaCo_3 con una longitud de onda de los neutrones incidentes de 4,1 Å, a tres temperaturas diferentes. La convención para representar las transiciones de pérdida y ganancia es la misma que en el apartado anterior. La resolución es de $110 \mu\text{eV}$ en la posición del pico elástico.

A 2 K, vemos una banda estrecha, que se puede ajustar con dos picos gaussianos muy próximos, alrededor de 2,9 meV en la zona de pérdida. Estas dos transiciones se rotulan I, II. A temperaturas mayores, vemos una banda estrecha caliente alrededor de 2,3 meV, que también se ajusta por dos picos gaussianos muy próximos, rotulados III y IV.

Sería posible ajustar las transiciones a gaussianas simples, en vez de dobles, pero no forzaríamos a su anchura a ser muy superior a la del pico elástico, mientras

que, con gaussianas dobles, las anchuras son razonables.

Las bandas correspondientes a las transiciones I-IV aparecen a alta temperatura en la zona de ganancia, pero su baja intensidad y su anchura impiden su resolución.

A partir de las transiciones observadas, el esquema de niveles de energía propuesto es el de la figura 2.19. Según este esquema, habría transiciones posibles que no observamos experimentalmente, por estar a energías demasiado bajas, y, por tanto ocultas por el pico elástico.

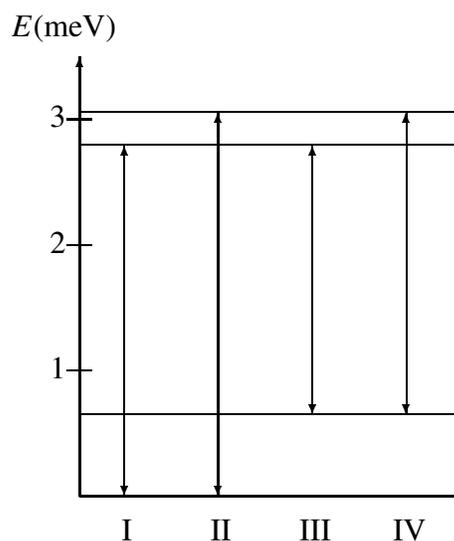


Figura 2.19: Esquema de niveles para el NaCo_3 deducido de la espectroscopía de neutrones, y transiciones observadas.

La dependencia térmica de los picos concuerda con este esquema de niveles de energía: las transiciones I y II son frías, y las transiciones III y IV son calientes.

Análisis de los resultados de INS: modelo de canje anisótropo del Co_3W

Para el Co_3W , el hamiltoniano más general posible es:

$$\hat{H} = -2 \sum_{\alpha=x,y,z} (J_{\alpha}^{13} \hat{S}_{1\alpha} \hat{S}_{2\alpha} + J_{\alpha}^{34} \hat{S}_{2\alpha} \hat{S}_{3\alpha} + J_{\alpha}^{14} \hat{S}_{1\alpha} \hat{S}_{3\alpha}) \quad (2.1)$$

Del conjunto inicial de 9 parámetros se pueden eliminar las interacciones de canje a través de la diagonal larga del rombo (Co1-Co4), por considerarse que la ruta de canje Co-O-O-Co es poco eficiente y no aporta una contribución apreciable a las propiedades magnéticas del complejo, con lo que tendremos:

$$\hat{H} = -2 \sum_{\alpha=x,y,z} (J_{\alpha}^{13} \hat{S}_{1\alpha} \hat{S}_{3\alpha} + J_{\alpha}^{34} \hat{S}_{3\alpha} \hat{S}_{4\alpha}) \quad (2.2)$$

El tratamiento que se utilizó en anteriores estudios (descrito en la sección 2.1.3, página 82) asumía que los ejes de anisotropía de los diferentes centros eran paralelos entre sí y al eje de simetría principal de la molécula. Teniendo en cuenta la simetría del sistema (las interacciones Co1-Co3 y Co3-Co4 son prácticamente equivalentes), esto significa que, para el Co_3W , el hamiltoniano quedaría expresado en función de los tres componentes de J (J_x, J_y, J_z) como:

$$\hat{H} = -2 \sum_{\alpha=x,y,z} J_{\alpha} (\hat{S}_{1\alpha} \hat{S}_{3\alpha} + \hat{S}_{3\alpha} \hat{S}_{4\alpha}) \quad (2.3)$$

Con estas simplificaciones, no se ha podido hallar ninguna solución satisfactoria. Concretamente, el esquema de niveles de energía extraído por dispersión inelástica de neutrones para el Co_3W no ha podido ser reproducido.

Así pues, hay que devolver grados de libertad al sistema, volviendo a la expresión 2.2. Haciendo una exploración general, se ha encontrado que la única solución válida implica ciertas relaciones entre componentes de J :

$$\begin{aligned} J_x^{13}(\text{Co}_3\text{W}) &= J_y^{34}(\text{Co}_3\text{W}) \\ J_y^{13}(\text{Co}_3\text{W}) &= J_x^{34}(\text{Co}_3\text{W}) \\ J_z^{13}(\text{Co}_3\text{W}) &= J_z^{34}(\text{Co}_3\text{W}) \end{aligned} \quad (2.4)$$

con los que volvemos de nuevo a una solución con tres parámetros independientes. La tabla 2.3 recoge la solución hallada con estas condiciones.

Las pequeñas desviaciones cristalográficas⁹ respecto de estas relaciones ideales probablemente no sean significativas, de forma que no se han tenido en cuenta en los cálculos.

Estas condiciones equivalen a considerar las relaciones de simetría existentes entre las interacciones, como se ve en la figura 2.20.

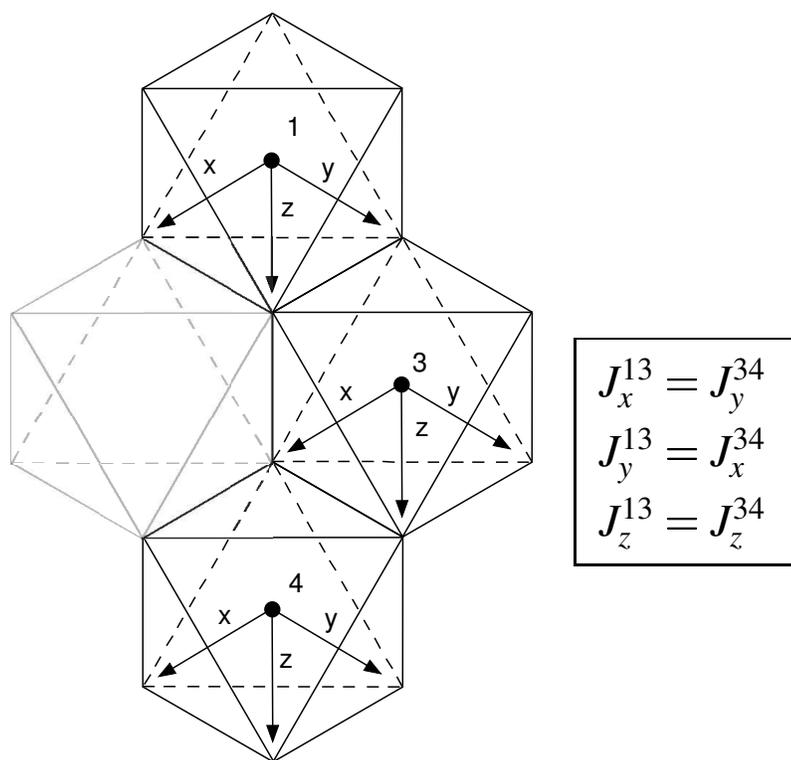


Figura 2.20: Tensores de anisotropía magnética en el Co_3W , y restricciones impuestas por simetría a las relaciones entre los parámetros de canje.

La comparación entre valores teóricos y experimentales de las posiciones e intensidades de las transiciones magnéticas medidas por dispersión inelástica de neutrones se recoge en la tabla 2.4. Para los datos a $4,1 \text{ \AA}$, se han escalado las intensidades experimentales y calculadas con respecto a la transición II a $1,7 \text{ K}$, que es

⁹Estas desviaciones se estiman menores al 5 % en el peor de los casos y en la mayor parte de los casos son menores del 1 %.

$$\begin{array}{l} J_x^{13} = J_y^{34} = 10,96 \pm 0,05 \text{cm}^{-1} \\ J_y^{13} = J_x^{34} = 1,76 \pm 0,05 \\ J_z^{13} = J_z^{34} = 9,92 \pm 0,05 \end{array}$$

Tabla 2.3: Parámetros de canje hallados para el sistema Co_3W .

la más intensa, dando a ésta el valor unidad. A $5,9 \text{ \AA}$ se ha procedido de la misma forma, pero tomando como referencia la transición I(+VI)^{10} a $1,7 \text{ K}$.

¹⁰Se elige la nomenclatura I(+VI) porque el pico a 1 meV corresponde a la suma de las transiciones I y VI.

5,9Å	energía	2K	10K	30K
I' (exp)	0,980(7)	–	0,274(6)	0,494(7)
I' (teo)	0,980	0	0,274	0,431
V' (exp)	1,51(1)	–	0,0011(2)	0,101(3)
V' (teo)	1,51	0	0,008	0,071
I (exp)	–0,980(7)	1,00(2)	0,84(2)	0,57(2)
I (teo)	–0,980	1,000	0,871	0,636

4.1Å	energía	2K	5K	10K	30K
I' (exp)	0,98(1)	0	0,212(3)	0,559(6)	0,76(2)
I' (teo)	0,98	0	0,0974	0,276	0,445
V' (exp)	1,50(1)	0	0	0,080(3)	0,149(5)
V' (teo)	1,50	0	0	0,009	0,086
II' (exp)	2,040(6)	0	0	0,083(3)	0,138(4)
II' (teo)	2,040	0	0	0,065	0,190
IV' (exp)	2,56(1)	0	0	0,011(2)	0,074(3)
IV' (teo)	2,56	0	0,008	0,009	0,080
III' (exp)	3,54(1)	0	0	0,005(1)	0,055(2)
III' (teo)	3,54	0	0	0,010	0,088
I (exp)	–0,98(1)	–	–	0,559(6)	0,76(2)
I (teo)	–0,98	0,981	0,963	0,276	0,445
V (exp)	–1,50(1)	0	0,095(8)	0,18(1)	0,303(8)
V (teo)	–1,50	0	0,006	0,053	0,155
II (exp)	–2,040(6)	1,00(1)	0,87(1)	0,70(1)	0,42(1)
II (teo)	–2,040	1,000	0,901	0,700	0,419
IV (exp)	–2,56(1)	0	0,127(8)	0,30(1)	0,34(1)
IV (teo)	–2,56	0	0,069	0,168	0,214
III (exp)	–3,54(1)	0,797(6)	0,681(6)	0,493(9)	0,256(9)
III (teo)	–3,54	0,830	0,748	0,581	0,347

Tabla 2.4: Energías e intensidades relativas de las transiciones de dispersión inelástica de neutrones, para el Co_3W a 4,1 Å y a 5,9 Å: valores teóricos y experimentales.

Una vez resuelto el sistema, es posible completar el esquema de niveles de la figura 2.17, introduciendo los valores de espín en las funciones de onda (figura 2.21).

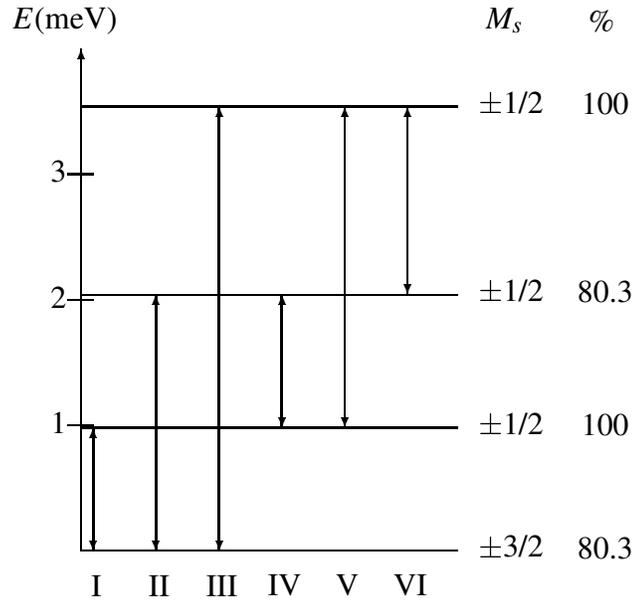


Figura 2.21: Esquema de niveles para el Co_3W , incluyendo el valor del número cuántico de espín de la función predominante para cada nivel.

Modelo de canje anisótropo del NaCo_3

Para el NaCo_3 , el hamiltoniano más general aplicable sería:

$$\hat{H} = -2 \sum_{\alpha=x,y,z} (J_{\alpha}^{12} \hat{S}_{1\alpha} \hat{S}_{2\alpha} + J_{\alpha}^{23} \hat{S}_{2\alpha} \hat{S}_{3\alpha} + J_{\alpha}^{13} \hat{S}_{1\alpha} \hat{S}_{3\alpha}) \quad (2.5)$$

Por motivos de simetría, se pueden establecer las siguientes restricciones a la libertad de los parámetros:

$$\begin{aligned}
J_x^{12}(\text{NaCo}_3) &= J_y^{13}(\text{NaCo}_3) \\
J_y^{12}(\text{NaCo}_3) &= J_x^{13}(\text{NaCo}_3) \\
J_z^{12}(\text{NaCo}_3) &= J_z^{13}(\text{NaCo}_3) \\
J_x^{23}(\text{NaCo}_3) &= J_y^{23}(\text{NaCo}_3)
\end{aligned}
\tag{2.6}$$

Sin embargo, con este esquema nos encontramos con una fuerte sobreparametrización, ya que tenemos **cinco parámetros de canje como variables totalmente libres**, con sólo cuatro señales en neutrones, que realmente corresponden a **tres niveles de energía**. En estas condiciones, no es posible aislar un conjunto único de parámetros que resuelva el sistema mejor que cualquier otro.

Hay que notar la diferencia entre este caso y el anterior, en el que solamente teníamos **tres parámetros independientes, a ajustar con tres niveles de energía**. En el caso anterior, era posible encontrar una única solución que reprodujera el esquema de niveles de energía.

Por otra parte, es evidente por las estructuras de los dos compuestos que hay semejanzas, como vemos en el resumen de ángulos y distancias en la tabla 2.5, por lo que, en principio, es posible suponer que los parámetros de canje magnético también serán similares. Así pues, por encontrarse analogías estructurales, se han incluido las relaciones aproximadas:

$$\begin{aligned}
J_x^{13}(\text{NaCo}_3) &\simeq J_x^{13}(\text{Co}_3\text{W}) \\
J_y^{13}(\text{NaCo}_3) &\simeq J_y^{13}(\text{Co}_3\text{W}) \\
J_z^{13}(\text{NaCo}_3) &\simeq J_z^{13}(\text{Co}_3\text{W}) \\
J_x^{23}(\text{NaCo}_3) &\simeq \frac{J_y^{13}(\text{Co}_3\text{W}) + J_z^{13}(\text{Co}_3\text{W})}{2} \\
J_z^{23}(\text{NaCo}_3) &\simeq J_x^{13}(\text{Co}_3\text{W})
\end{aligned}
\tag{2.7}$$

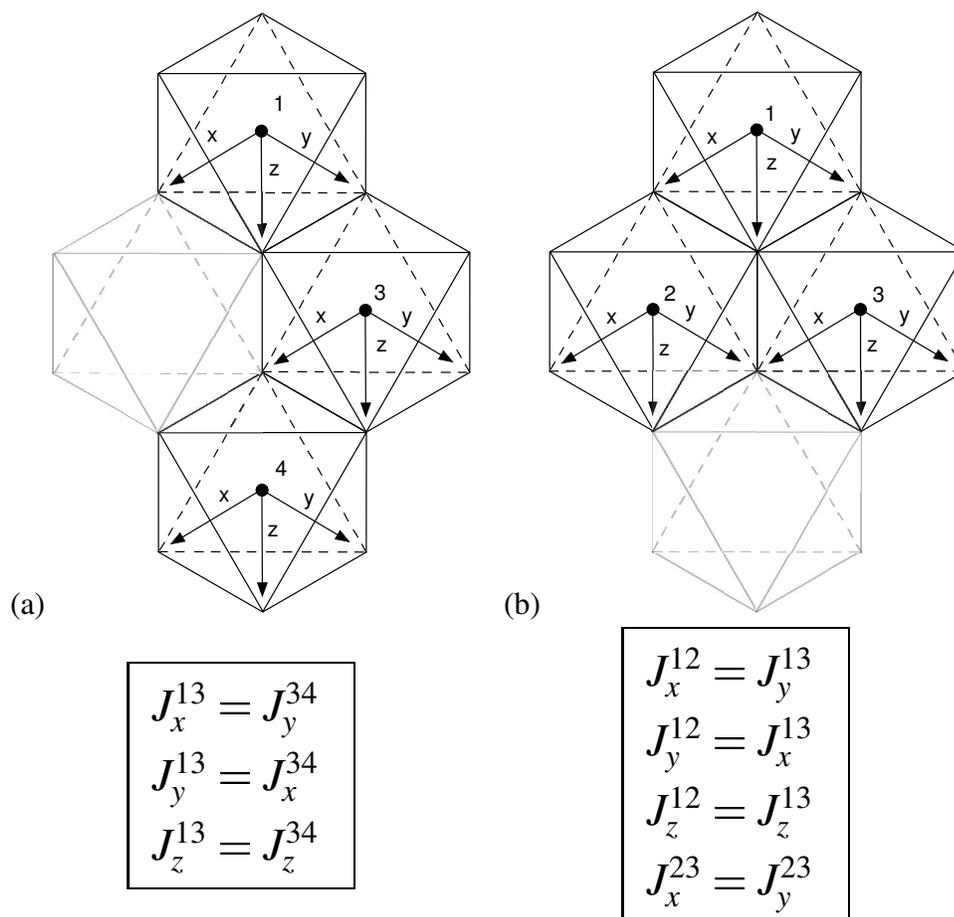


Figura 2.22: Ejes de anisotropía magnética propuestos para los compuestos (a) Co_3W y (b) NaCo_3 , y restricciones impuestas por simetría a las relaciones entre los parámetros de canje.

	NaCo_3		Co_3W	
distancias (Å)	Co(1)-Co(2)	3,201(5)	Co(1)-Co(2)	3,170(2)
	Co(2)-Co(3)	3,188(5)	Co(1)-Co(2)	3,1828(19)
	Co(1)-Co(3)	3,184(5)	Co(2)-Co(2)	3,1728(14)
ángulos (°)	Co(1)-O(58)-Co(2)	99,0(7)	Co(1)-O(32)-Co(2)	96,5(4)
	Co(1)-O(50)-Co(2)	93,7(8)	Co(2)-O(34)-Co(2)	101,9(4)
	Co(2)-O(57)-Co(3)	96,4(7)	Co(1)-O(34)-Co(2)	101,6(4)
	Co(2)-O(50)-Co(3)	94,3(7)	Co(1)-O(31)-Co(2)	96,6(4)
	Co(1)-O(63)-Co(3)	98,2(9)		
	Co(1)-O(50)-Co(3)	93,2(8)		
ángulos diedros (°)	Co(1)-O(58)- -O(50)-Co(2)	-175(1)	Co1-O32- -O34-Co2	168,3(5)
	Co(1)-O(63)- -O(50)-Co(3)	172(1)	Co2-O34- -O34-Co2_\$5	180,00
	Co(2)-O(57)- -O(50)-Co(3)	-178,4(8)	Co1-O31- -O34-Co2_\$5	-166,9(4)

Tabla 2.5: Comparación de distancias relevantes (Å), ángulos de enlace (°) y ángulos diedros (°) en los compuestos NaCo_3 y Co_3W .

De esta forma, los 18 grados de libertad del supersistema $\text{Co}_3\text{W-NaCo}_3$ quedan reducidos a 3 parámetros totalmente libres, correspondientes al Co_3W , y 5 factores de corrección para el NaCo_3 , cercanos a la unidad, que dan cuenta del efecto de las desviaciones estructurales entre los dos polioxocomplejos.

Así, reducida la variabilidad de las cinco variables a meros ajustes cercanos a la unidad, volvemos a la situación de tener una única solución, y es posible encontrar un ajuste excelente con el conjunto de parámetros recogido en la tabla 2.6

$J_x^{12} = J_y^{13}$	=	$8,6 \pm 0,5 \text{cm}^{-1}$
$J_y^{12} = J_z^{13}$	=	$1,4 \pm 0,5$
$J_z^{12} = J_x^{13}$	=	$10,0 \pm 0,5$
$J_x^{23} = J_y^{23}$	=	$6,5 \pm 0,5$
J_z^{23}	=	$3,4 \pm 0,5$

Tabla 2.6: Parámetros de canje hallados para el sistema NaCo_3 .

5.1 Å	energía	2K	10K	30K
III[exp]	2,13(1)	0,00	0,49(5)	0,60(4)
III[teo]	2,15	0,00	0,31	0,33
IV[exp]	2,39(1)	0,00	0,46(5)	0,48(4)
IV[teo]	2,43	0,00	0,31	0,32
I[exp]	2,80(1)	1,00(5)	0,66(3)	0,42(2)
I[teo]	2,80	1,00	0,66	0,42
II[exp]	3,06(1)	0,97(5)	0,65(3)	0,42(2)
II[teo]	3,05	0,99	0,66	0,42

Tabla 2.7: Energías e intensidades relativas de las transiciones de dispersión inelástica de neutrones, para el NaCo_3 a 5,1 Å: valores teóricos y experimentales.

Una vez resuelto el sistema, es posible completar el esquema de niveles de la figura 2.19, introduciendo los valores de espín en las funciones de onda (figura 2.23).

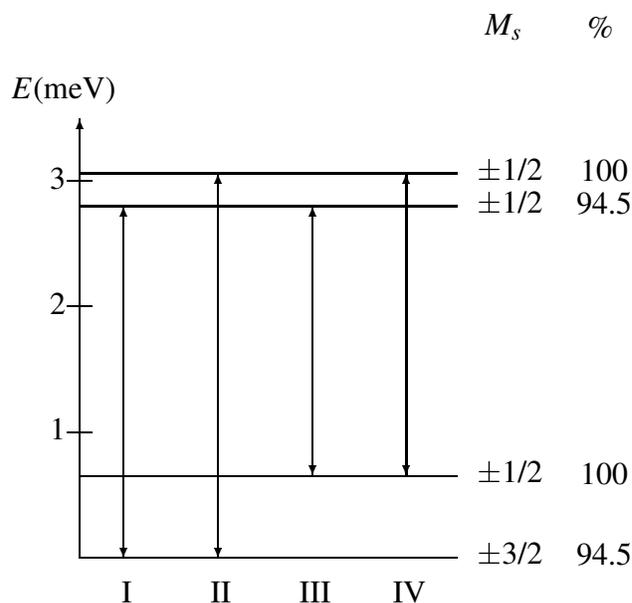


Figura 2.23: Esquema de niveles para el NaCo_3 , incluyendo el valor del número cuántico de espín de la función predominante para cada nivel.

Verificación del modelo en el caso del Co_3W por medio de medidas de capacidad calorífica

Teniendo únicamente en cuenta en los experimentos de dispersión inelástica de neutrones, la resolución del Co_3W es totalmente satisfactoria, y reproduce todos los datos disponibles.

Sin embargo, considerando que la solución del Co_3W se toma como punto de partida para afrontar el problema del NaCo_3 , es adecuado buscar datos adicionales, independientes, que confirmen la validez del modelo.

Las medidas de capacidad calorífica muestran, para los compuestos con niveles de energía magnéticos, una anomalía llamada de Schottky, correspondiente a la población de estos niveles.

En los casos en los que disponemos de un compuesto isoestructural, pero diamagnético, es sencillo sustraer la contribución de la red, que es la predominante, y analizar esta anomalía. El compuesto $\text{Na}_{12}\text{Zn}_5$ cumple a la perfección este papel para el NaCo_3 .

Los resultados de las medidas de capacidad calorífica de $\text{Na}_{12}\text{Co}_3\text{W}$ y del compuesto isoestructural $\text{Na}_{12}\text{Zn}_5$ se muestran en la figura 2.24(a) para temperaturas por debajo de 20K. Los dos compuestos presentan curvas suaves, y se diferencian en que la curva del compuesto magnético va por encima de la de su análogo diamagnético. Esta diferencia es mayor a baja temperatura.

El calor específico del análogo de Zn tiene el comportamiento típico de una contribución de red a bajas temperaturas, con una constante de Debye $\Theta_D = 200\text{K}$. Las curvas de los dos compuesto prácticamente se solapan por encima de 30 K. La contribución magnética del Co_3W se obtuvo por la diferencia de las capacidades caloríficas molares. Esta diferencia resulta en una anomalía del tipo de Schottky, con un máximo a 7K (figura 2.24b). Los valores absolutos de la anomalía se escalaron a la máxima altura de la contribución de Schottky dada por los niveles de energía que se deducen de las medidas de dispersión inelástica de neutrones. Así tenemos en cuenta los defectos ocupacionales del Co_3W (como impureza de Co_2Zn_3).

Las medidas de calor específico nos dan una información independiente de la de los experimentos de INS, por lo tanto, de gran valor para comprobar la validez del modelo utilizado. Podemos asumir como correctos los niveles de energía obtenidos en la dispersión de neutrones (0, 0,98, 2,04, 3,54 meV), ya que se observan transiciones a esas energías, independientemente de ningún modelo de canje. Por otra parte, nuestro planteamiento teórico implica que la degeneración asociada a estos niveles de energía es 2. Ésta es una asunción que no está justificada directamente por INS.

Calculamos las anomalías de Schottky asociadas al esquema de energías $\{0; 0,98; 2,04; 3,54 \text{ meV}\}$, con esquemas de degeneración $i : j : l : k$, para todo $\{i; j; k; l\} = \{1; 2\}$ ¹¹. Vemos que el único esquema que reproduce la posición y forma de la anomalía de Schottky observada experimentalmente es la 2:2:2:2 (indistinguible de 1:1:1:1), y este es, precisamente, el que coincide con el modelo propuesto.

Así pues, las medidas de calor específico confirman experimentalmente el es-

¹¹Por los resultados de trabajos anteriores, las degeneraciones superiores a 2 no tendrían sentido en este tipo de sistemas.

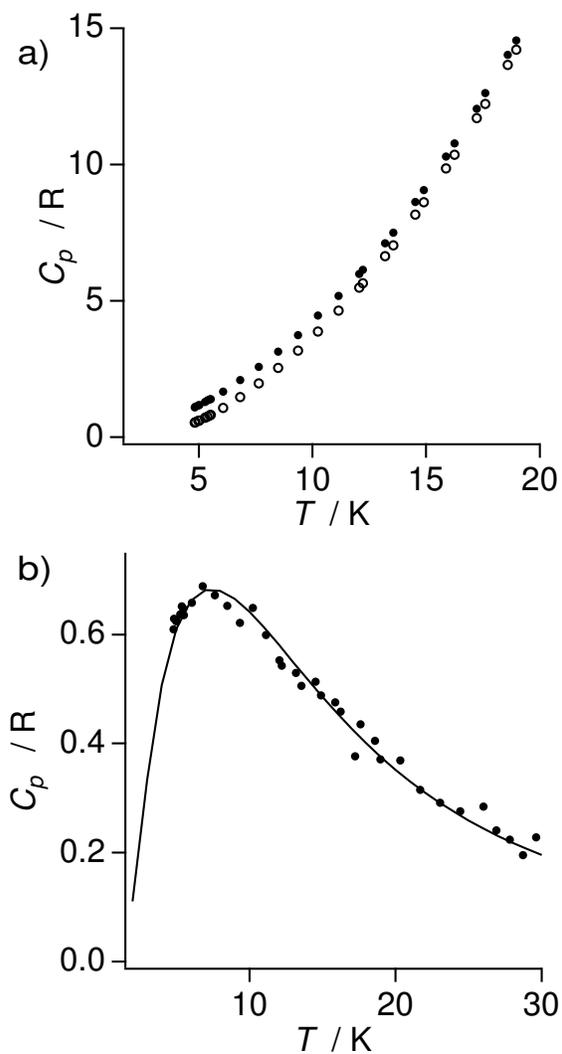


Figura 2.24: (a) Capacidad calorífica de los compuestos $\text{Na}_{12}\text{Co}_3\text{W}$ (\bullet) y $\text{Na}_{12}\text{Zn}_5$ (\circ) entre 4 y 20 K. (b) Diferencia entre ambas, correspondiente a la anomalía de Schottky. (ver texto). La línea continua se obtiene de los parámetros de canje derivados de INS.

quema de degeneraciones que se obtiene a partir del modelo de canje magnético utilizado para la reproducción del experimento de dispersión inelástica de neutrones.

Análisis de la susceptibilidad y magnetización macroscópicas sobre Co_3W

La figura 2.25(a) muestra los datos de susceptibilidad magnética para una muestra deuterada de $\text{Na}_{12}\text{Co}_3\text{W}$. Se representan $\chi_m \cdot T$ frente a T a 0,1, a 1, a 2 y a 4T. Cuando la muestra se enfría desde temperatura ambiente, $\chi_m \cdot T$ baja desde 10,3 $\text{emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 293K hasta 7,8 $\text{emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 35K, donde vemos un mínimo redondeado. Al seguir bajando la temperatura, $\chi_m \cdot T$ aumenta hasta alcanzar un máximo a aproximadamente 6K (a 0.1T, ver más abajo). Una primera interpretación, por analogía con otros compuestos de la misma serie, es la siguiente: El primer descenso se debe principalmente al acoplamiento espín-órbita del Co^{II} , mientras que el aumento se debe a las interacciones ferromagnéticas Co^{II} - Co^{II} en el *cluster* de espines trinuclear. El comportamiento a temperaturas por debajo de 50 K depende del campo magnético aplicado. A un campo de 0,1 T, el producto $\chi_m \cdot T$ alcanza un máximo de 8,8 $\text{emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ a 6K. A campos más altos, el máximo primero se desplaza a temperaturas más altas y se hace más ancho y más bajo, y finalmente desaparece, de forma que el producto $\chi_m \cdot T$ decrece monótonamente al enfriar.

La dependencia de la magnetización isoterma del campo aplicado a 2 y a 5 K, de 0 a 5 T, se recoge en la figura 2.25(b). La magnetización tiende a un valor de saturación de aproximadamente $6 \mu_B$, que a 2 K parece a punto de alcanzar a los 5 T, mientras que a 5 K no se alcanza al menos hasta los 6 T. Esto corresponde al valor esperado para tres espines $S = 1/2$ con un valor medio de g de aproximadamente 4,85, frente a los 4,33 esperados.

El esquema de niveles de energía, que vemos en la figura 2.17 (degeneración y energías) se obtiene de los experimentos de INS. Este esquema se deduce directamente del modelo de canje que aplicamos. De las energías se extraen los parámetros de canje magnético, que podemos considerar, por tanto, bien determinados. El modelo de canje anisótropo propuesto, además, está confirmado por las medidas de calor específico.

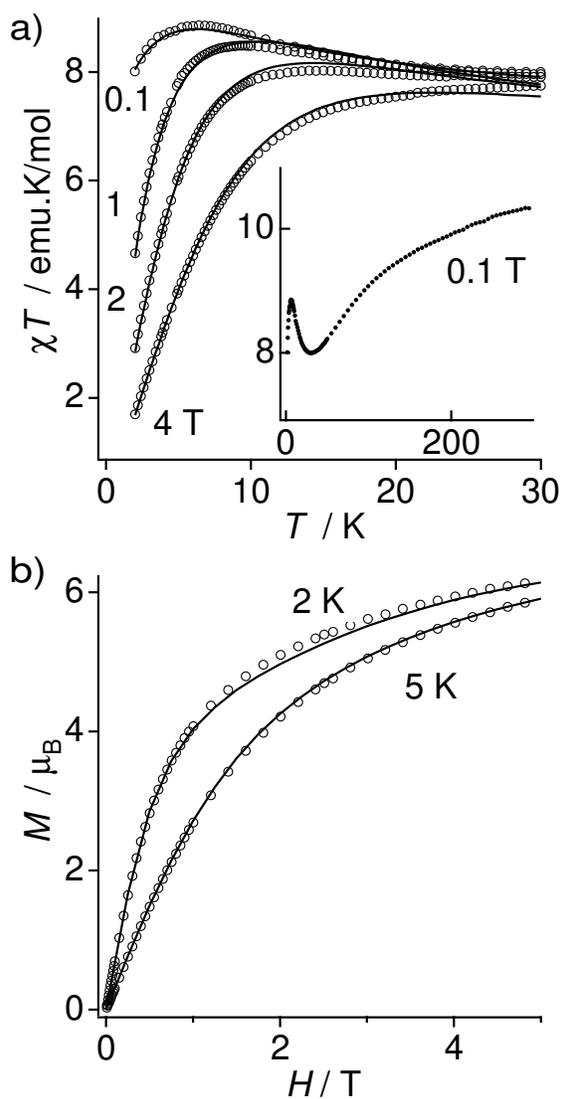


Figura 2.25: (a) $\chi_m \cdot T$ experimental de una muestra policristalina de $\text{Na}_{12}\text{Co}_3\text{W}$ entre 2 y 30 K a cuatro campos magnéticos distintos. Detalle: $\chi_m \cdot T$ experimental para la misma muestra a 0,1 T en el rango de temperaturas 2–300K (b) Magnetización isotérma del $\text{Na}_{12}\text{Co}_3\text{W}$ a 2 y 5 K. Las líneas continuas representan las propiedades magnéticas calculadas aplicando el Hamiltoniano de la ecuación 2.2 con el conjunto de parámetros de la tabla 2.3 y el conjunto de parámetros g de la tabla 2.8

Para interpretar las propiedades magnéticas macroscópicas, como la variación de la susceptibilidad frente a variaciones de temperatura o la respuesta de la magnetización a diferentes campos, aplicamos el mismo modelo, con los parámetros que ya hemos hallado, y quedan como únicas variables los factores g de Landé, corregidos para tener en cuenta de forma efectiva la diferencia entre el momento magnético resultante de la interacción espín-órbita en el Co^{II} y el espín efectivo $1/2$ con el que lo reproducimos.

Escogiendo las mismas relaciones de simetría que en el esquema de parámetros de canje se llega a una solución satisfactoria. Sin embargo, debido a la baja información contenida en las curvas de susceptometría magnética, frente el número de parámetros independientes, no puede asegurarse que ésta sea la única solución posible.

$$\begin{array}{l} g_x^1 = g_x^3 = 6,25 \\ g_y^1 = g_z^3 = 4,83 \\ g_z^1 = g_y^3 = 0,70 \\ g_y^2 = g_z^2 = 4,00 \\ g_x = 6,25 \end{array}$$

Tabla 2.8: Parámetros g de Landé hallados para el sistema Co_3W .

Análisis de la susceptibilidad y magnetización macroscópicas sobre NaCo_3

En la figura 2.26 se muestran los resultados de las medidas de susceptibilidad magnética frente a la temperatura, a diferentes campos (a) y de la magnetización frente al campo, a diferentes temperaturas (b), sobre una muestra policristalina de $\text{Na}_{17}\text{NaCo}_3$.

Las medidas de susceptibilidad comprenden el intervalo 2–300 K, y se realizaron a 0,1, a 1, a 2 y a 4 T. Al enfriar la muestra bajo un campo de 0,1 T desde temperatura ambiente, se observa un descenso de $\chi_m T$ desde $9,5 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ hasta $8,7 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 40 K. A esta temperatura el producto $\chi_m T$ alcanza un mínimo redondeado, y empieza a crecer hasta llegar a un máximo más agudo de $10,4 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ a 6 K. A campos más altos, el máximo se desplaza a temperaturas más altas y se hace más ancho y menos alto, de forma que, a 4 T, el máximo en $\chi_m T$ es de $9 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, que se alcanzan a 15 K.

La interpretación de estos datos es enteramente análoga a la de los del NaCo_3 : el primer descenso en $\chi_m T$ al bajar desde temperatura ambiente se debe al acoplamiento espín-órbita del Co(II) , y el aumento subsiguiente al acoplamiento ferromagnético en la tríada de espines efectivos 1/2.

La dependencia de la magnetización isoterma del campo aplicado a 2 y 5 K, de 0 a 5 T, se recoge en la figura 2.25(b). La magnetización tiende a un valor de saturación de aproximadamente 7 T, que a 2 K se alcanza hacia los 5 T, mientras que a 5 K no se alcanza al menos hasta los 6 T. Esto corresponde al valor esperado para tres espines $S = 1/2$ con un valor medio de g de aproximadamente 5,66, frente a los 4,33 esperados.

En cuanto al ajuste, se procede de manera análoga al caso del Co_3W , manteniendo el conjunto de parámetros de canje y adecuando las relaciones entre parámetros g de Landé a las mismas consideraciones de simetría.

En estas condiciones, se encuentra un ajuste excelente con el siguiente conjunto de parámetros:

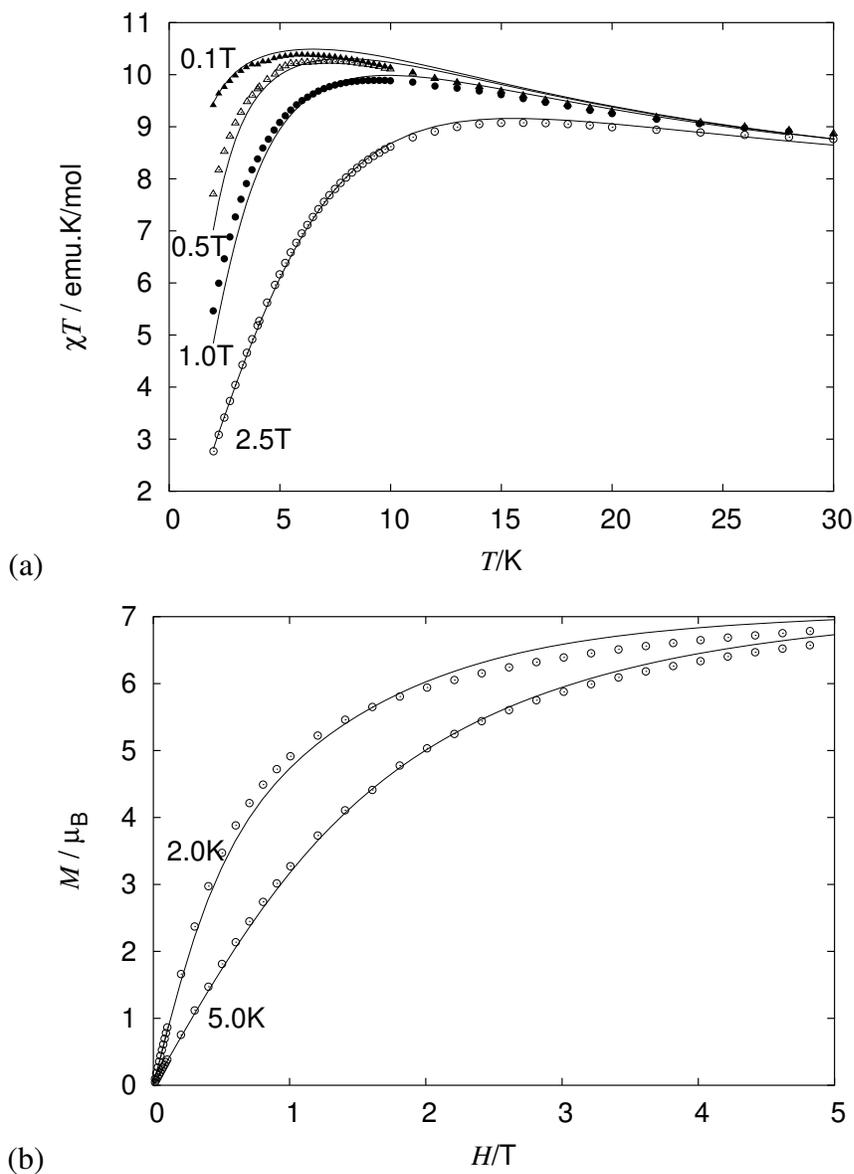


Figura 2.26: (a) $\chi_m \cdot T$ experimental de una muestra policristalina de $\text{Na}_{17}\text{NaCo}_3$ entre 2 y 30 K a cuatro campos magnéticos distintos. (b) Magnetización isotérmica del $\text{Na}_{17}\text{NaCo}_3$ a 2 y 5K. Las líneas continuas representan las propiedades magnéticas calculadas aplicando el Hamiltoniano de la ecuación 2.5 con el conjunto de parámetros de canje de la tabla 2.6 y el conjunto de parámetros g de la tabla 2.9.

$g_z^2 = g_z^3 = 6,77$
$g_x^2 = g_y^3 = 4,42$
$g_y^2 = g_x^3 = 5,47$
$g_x^1 = g_y^1 = 3,45$
$g_z^1 = 3,39$

Tabla 2.9: Parámetros g de Landé hallados para el sistema NaCo_3 .

2.2.6. Conclusiones y perspectivas

Se aprovechó la potencia de los experimentos de difusión inelástica de neutrones para determinar el diagrama de niveles de energía de dos heteropoliooxotungstatos que contienen tríadas de Co^{II} en diferentes disposiciones.

Este esquema energético se pudo reproducir con ayuda del programa computacional **magpack**. En el caso del primer compuesto, Co_3W , la asignación de parámetros de canje magnético fue unívoca. Las analogías estructurales entre este complejo y el NaCo_3 permitieron elegir para este último un conjunto de parámetros de entre los muchos que habrían sido posibles de otro modo.

Se determinaron, pues, los parámetros de canje magnético entre los cationes Co(II) , a través de puentes oxo, en los polioxoaniones Co_3W y NaCo_3 . En ambos casos se encontró anisotropía rómbica, de forma que se extrajeron todos los parámetros $J_e^{ij}(\text{Co}_3)$ con $\{i, j\} = \{1, 2, 3\}$; $e = \{x, y, z\}$; $\text{Co}_3 = \{\text{Co}_3\text{Zn}_2, \text{NaCo}_3\}$

Mediante el análisis de las relaciones de simetría, y aprovechando analogías estructurales entre los compuestos, se redujo el conjunto máximo de 18 parámetros a 3 parámetros libres, siempre en el orden de magnitud de los encontrados para compuestos de la misma serie, más 5 factores de corrección, cercanos a la unidad, que dan cuenta del efecto de las pequeñas diferencias estructurales entre los dos polioxocomplejos.

Los estudios de estos compuestos se integran en una serie de polioxoaniones de Co^{II} de diversa nuclearidad, con el objetivo último de mejorar nuestra comprensión de las interacciones magnéticas entre iones metálicos anisótropos, como son los cationes de Co(II) en un entorno octaédrico distorsionado.

Es interesante comparar los resultados obtenidos, en cuanto a parámetros de canje magnético, con los de los anteriores trabajos (tabla 2.10). Vemos que los resultados son totalmente comparables en cuanto al signo y el orden de magnitud, y que la principal diferencia aportada por el estudio de estos cúmulos trinucleares estriba en la mayor exactitud a la hora de determinar la orientación de la anisotropía.

La resolución del problema implicó el refinamiento de la estrategia que se utilizaba hasta la fecha para este tipo de *clusters* de Co^{II} . Mientras antes se suponía que los tensores de anisotropía de los diferentes iones eran paralelos entre sí y al eje principal de simetría de la molécula, con estos compuestos se pudo ir más lejos, gracias a su menor nuclearidad, dejando que la relación entre las orientaciones de estos tensores se adecuara a la operación de simetría que relaciona los centros magnéticos.

Polioxometalato	S _i	Parámetros (cm ⁻¹)	Canje	Conectividad ^a
[Co(H ₂ O)CoW ₁₁ O ₃₉] ⁸⁻ (Co ₂)	3/2 y "1/2" ^b	J _z = -17,9; J _{xy} /J _z = 0,33	axial AF	Oc-Td
[WCo ₃ (H ₂ O) ₂ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] ¹⁰⁻ (Co ₃ W)	"1/2"	J _x ¹³ = J _y ³⁴ = 11,0; J _y ¹³ = J _x ³⁴ = 1,8 J _z ¹³ = J _z ³⁴ = 9,9	rómbico F	Oc-Oc
[NaCo ₃ (H ₂ O) ₂ (P ₂ W ₁₅ O ₅₆) ₂] ¹⁷⁻ (NaCo ₃)	"1/2"	J _x ¹² = J _y ¹³ = 8,6; J _y ¹² = J _x ¹³ = 1,4; J _z ¹² = J _x ¹³ = 10,0; J _x ²³ = J _y ²³ = 6,5; J _z ²³ = 3,4;	rómbico F	Oc-Oc
[Co ₄ (H ₂ O) ₂ (PW ₉ O ₃₄) ₂] ¹⁰⁻ (Co ₄)	"1/2"	J _z = 12; J' _z = 19; J _{xy} /J _z = 0,60	axial F	Oc-Oc
[WCo ₃ (H ₂ O) ₂ (CoW ₉ O ₃₄) ₂] ¹²⁻ (Co ₅)	3/2 y "1/2"	J _z = 12,9; J' _z = -10; J _{xy} /J _z = 0,43; J' _{xy} /J' _z = 0,33	axial, coexisten F y AF	Oc-Oc, Oc-Td
[(Co ₇ (H ₂ O) ₂ (OH) ₂ P ₂ W ₂₅ O ₉₄) ¹⁶⁻ (Co ₇)	3/2 and "1/2"	J _z = 9; J' _z = -4,7; J _{xy} /J _z = 0,52;	axial, coexisten F y AF	Oc-Oc, Oc-Td
[Co ₉ (OH) ₃ (H ₂ O) ₆ (HPO ₄) ₂ (PW ₉ O ₃₄) ₃] ¹⁶⁻ (Co ₉)	"1/2"	J _z = 8,4; J' _z = -12; J _{xy} /J _z = 0, J' _{xy} /J' _z = 0	Ising, coexisten F y AF	Oc-Oc

^aTodo octaedro unido a un tetraedro comparte un vértice con este y todos los octaedros conectados entre sí comparten aristas, excepto el complejo Co₉ donde los octaedros comparten entre sí tanto vértices como aristas

^bEspín efectivo para un ión Co(II) octaédrico

Tabla 2.10: Parámetros de canje magnético *J* obtenidos en compuestos de la serie de polioxotungstos de Co(II), en este y en anteriores trabajos.

Bibliografía

- [1] A. Müller, S. Q. N. Shah, H. Bögge, M. Schmidtman, *Nature*, 397, 48-50, **1999**
- [2] D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 359-387
- [3] (a) M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Ing.* **1987**, 29, 269
(b) J.B. Moffat, *Chem. Eng. Commun.* **1989**, 83, 9
(c) M. Misono, T. Okuhara, M. Mizuno, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, 44, 267
(d) T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 222, 63-77
(e) *Applied Catalysis A: General (Heteropoly Acids Special Issue)* **2003**, 256
- [4] (a) D. Dormont, B. Spire, F. Barre-Sinoussi, L. Montagnier, J.C. Chermann, *Ann. Inst. Pasteur/Virol.* **1985**, 136E, 75
(b) E.G. DeMaster, R.A. Mitchell, *Biochem. Arch.* **1987**, 3, 301
(c) R.H. Glew, M.S. Czuczman, W.F. Diven, R.L. Berens, M.T. Pope, D.E. Katsoulis, *Comp. Biochem. Physiol.* **1982**, B72, 581
- [5] T. Yamase, H. Fujita, K. Fukushima, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 151, 15
- [6] (a) F. Busserau, M. Picard, J. Blancou, P. Sureau, *Acta Virol. Engl. Ed.* **1988**, 32, 33 (b) R.H. Kimberlin, C.A. Walker, *Arch. Virol.* **1983**, 78, 9
- [7] D. A. Judd, J. H. Nettles, N. Nevins, J. P. Snyder, D. C. Liotta, J. Tang, J. Ermolieff, R. F. Schinazi, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 23, 886-897

- [8] J. T. Rhule, C. L. Hill, D. A. Judd and R. F. Schinazi, *Chem. Rev.* (1998) 98 327.
- [9] (a) M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*; **1983**, Springer-Verlag: Berlín
(b) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1991**, 30, 34
(c) *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-retroviral Activity* **1994**, Eds.: M. T. Pope, and A. Müller, Kluwer Academic Publishers, Holanda
- [10] H. Rohm, J. Benedikt, D. Jaros, *Food Sci. Technol.* **1994**, 27, 392
- [11] I. Kelner, *French Patent FR 1424481* **1966**; *Chem. Abstr.* **1966**, 66,568888.
- [12] (a) R. Boulin, *Chim. Anal.* **1969**, 51, 369
(b) V. Svec, V. Mikulaj, R. Hanzel, *Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, 208,487
- [13] H.-C. Sheu, J.-S. Shih, *Anal. Chim. Acta* **1996**, 324, 125
- [14] A. Polak, A.J. Bauhler *US Patent 4500667* **1985**; *Chem. Abstr.* **1985**, 102, 186315. *US Patent 4560444* **1985**; *Chem. Abstr.* **1985**, 104, 199127
- [15] (a) *Polyoxometalate Chemistry. From Topology via Self-Assembly to Applications* **2001**, Eds.: M. T. Pope and A. Müller, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
(b) *Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design* **2002**, Eds.: T. Yamase and M. T. Pope, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York
(c) *Polyoxometalate Molecular Science* **2003**, 98, Eds.: J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller and M. Pope, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands. (d) C. W. Hu, R. D. Huang *Chinese J. Inorg. Chem.* **2003**, 19, 337-344
- [16] Juan M. Clemente-Juan, Eugenio Coronado, José R. Galán-Mascarós, Carlos J. Gómez-García, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 55–63.
- [17] E. Coronado, C.J. Gómez-García, *Comments Inorg. Chem.*, **1995**, 17, 255
- [18] J.N. Clemente-Juan, E. Coronado, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 361, 193–195.

- [19] L. C. W. Baker, T. P. McCutcheon *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 4503-4510
H. Andres, M. Aebersold, H. U. Güdel, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, H. Hütner, D. Kearley, M. Zolliker, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 289, 224-230
- [20] T. J. R. Weakley, H. T. Evans, J. S. Showell, G. F. Tourné, C. M. Tourné, *J. Chem. soc. Chem. Comm.* **1973**, 4, 139-140
R. G. Finke, M. W. Droege, P. J. Domaille, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3886-3896
- [21] C. M. Tourné, C. F. Tourné, F. Zonnevjlle *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 143-155
H. Andres, J.M. Clemente-Juan, R. Basler, M. Aebersold, H. U. Güdel, J. J. Borrás- Almenar, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, H. Büttner, S. Janssen, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 1943-1950
- [22] J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6081.
- [23] J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 985.
- [24] C.M. Tourné, G.F. Tourné, F.J. Zonnevjlle, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1991**, 143.
- [25] Ruhlmann et. al., *Inorg. Chem.*, **2002**, 41 nr 15, 3811-381?
- [26] R. Contant, Early Transition Metal Polyoxoanions, 104–111 *¿qué más?*
- [27] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Poidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115-119.
- [28] G. M. Sheldrick, SHELX-97, an integrated system for solving and refining crystal structures from diffraction data, University of Göttingen (Germany), **1997**.
- [29] Otwinowski, Z.; Minor, W. DENZO-SCALEPACK, Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode. In *Methods in Enzymology, Volume 276, Macromolecular Crystallography, part A*; Carter, C. W., Jr., Sweet, R. M., Eds.; Academic Press: New York, **1997**; pp 307-326.

- [30] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837-838.
- [31] Blessing, R. H. *J. Appl. Cryst.* **1997**,
- [32] F. Pavese, V.M. Malyshev, *Adv. Cryog. Eng.* **1994**, 40, 119.

Parte III

Compuestos de valencia mixta: Influencia de la deslocalización electrónica en el acoplamiento magnético

Introducción y objetivos de esta parte

El objetivo de esta tercera parte es el estudio de la transferencia electrónica y el canje magnético en polioxovanadatos de valencia mixta. Esta parte se estructura en dos capítulos, análogamente a la anterior: uno de fundamentos teóricos y otro de estudios.

En el capítulo 3 se presentan los fundamentos teóricos y algunos conceptos fundamentales para el estudio de la transferencia electrónica mediante hamiltonianos modelo y cálculos a partir de primeros principios (*ab initio*). Se presentan el fenómeno de la valencia mixta, el proceso de la transferencia electrónica, y la clasificación de los compuestos de valencia mixta de Robin y Day. Se introducen también las diferencias y la complementariedad entre los cálculos de hamiltonianos efectivos, similares a los de la parte anterior, y cálculos espectroscópicos *ab initio* sobre fragmentos embebidos. Asimismo, se entra en detalle en los fundamentos de estos últimos: elección y construcción de los fragmentos, y del baño que los rodea, y extracción de los parámetros.

En el capítulo 4 se recoge el estudio de una serie de polioxovanadatos de fórmula general $V_{18}O_{42}^{n-}$, y la racionalización de sus propiedades magnéticas. Estos estudios son la progresión natural de trabajos previos, sobre sistemas más sencillos, y están motivados por la inesperada progresión de las propiedades magnéticas de esta serie de polioxovanadatos al retirar electrones. Con la introducción de huecos que separan entre sí los espines, alargando las vías de canje, se produce un fortalecimiento efectivo del acoplamiento antiferromagnético, en lugar de un debilitamiento.

Capítulo 3

Fundamentos teóricos y conceptos fundamentales para el estudio de la transferencia electrónica mediante hamiltonianos modelo y cálculos *ab initio*

3.1. Los compuestos de valencia mixta y el fenómeno de la transferencia electrónica

3.1.1. El fenómeno de la valencia mixta

Los compuestos inorgánicos de *valencia mixta* son aquellos que tienen átomos iguales entre sí salvo por su estado de oxidación¹. Esto ocurre cuando hay átomos que, siendo del mismo elemento y encontrándose en entornos similares, co-

¹Para los compuestos orgánicos, en los que el concepto de estado de oxidación no es tan útil, son de valencia mixta aquellos radicales en los que un electrón desapareado se puede deslocalizar entre dos o más centros.

mo ocurre frecuentemente en los compuestos de coordinación polinucleares, tienen diferente valencia. En muchos de estos compuestos existe una ruta a través de la cual puede transferirse un electrón de uno a otro átomo metálico, y, así, es imposible una asignación de un estado de oxidación entero a cada uno de ellos. Este estado de oxidación no-entero es el origen de la denominación “valencia mixta”.

Propiedades de los compuestos de valencia mixta

Los compuestos de valencia mixta se han identificado por una serie de propiedades [1], como son:

- la **absorción en el visible o en el infrarrojo cercano**, atribuido a una transición de “transferencia de carga” [2], que fue la primera manifestación clara de este tipo de compuestos,
- la aparición o cambio característico en la dependencia térmica del espectro de **Resonancia de Espín Electrónico** [3], en el que se evidencian los electrones desaparejados, o
- cambios en los espectros de **Resonancia Magnética Nuclear**, que pueden servir para determinar la localización a bajas temperaturas de los electrones “itinerantes”, pero también
- **cambios en las propiedades electroquímicas**, donde podemos observar un desplazamiento del potencial de reducción frente al predicho para un análogo sin posibilidad de transferencia electrónica, y
- **cambios en las propiedades magnéticas**, con respecto a las esperadas si los electrones desapareados estuvieran localizados sobre los centros magnéticos. Ésta es la propiedad más relevante para el presente trabajo: en el capítulo 4 se presentará el estudio de un caso de este cambio.

3.1.2. El proceso de la transferencia electrónica

En un sistema de valencia mixta encontraremos al menos una pareja de átomos que, encontrándose en un entorno equivalente, se diferencian fundamentalmente en el estado de oxidación². Si retiramos, como experimento mental, un electrón, el sistema quedará en un estado simétrico, en el que los dos átomos son esencialmente equivalentes. De esta forma, podemos concebir al sistema de valencia mixta como una suma de la molécula en su estado simétrico, de capa cerrada, más el electrón “extra”.

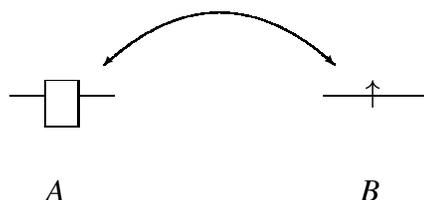


Figura 3.1: Esquema del punto de vista clásico de la transferencia: salto de un electrón entre una posición *A* y otra *B*.

A continuación, podemos situar el electrón “extra” en el átomo que no lo alojaba originalmente, o devolverlo a su posición inicial, y comparar los dos estados. Como hemos dicho que los dos entornos son similares, el sistema tendrá energías comparables en las dos estructuras de resonancia.³

Clásicamente, podemos pensar en la coexistencia de estos dos estados, que se alternan en el tiempo. El paso de uno a otro se produciría por el salto del electrón de un centro a otro.

Cuánticamente, en cambio, vemos la transferencia electrónica como un proceso que mezcla dos estados localizados del sistema, que ya no son buenos descriptores del mismo. Teniendo en cuenta la deslocalización electrónica, los dos estados propios del sistema serán el de mezcla simétrica y el de mezcla antisimétrica.

²Podemos incluir en la definición algunos compuestos en los que los átomos en entornos equivalentes son de diferentes metales.

³Refinando el modelo, podemos tener en cuenta que entre estos dos estados extremos, en ocasiones, será posible un estado de transición excitado, en el que el electrón residirá en una zona intermedia, como puede serlo, de existir, un ligando puente.

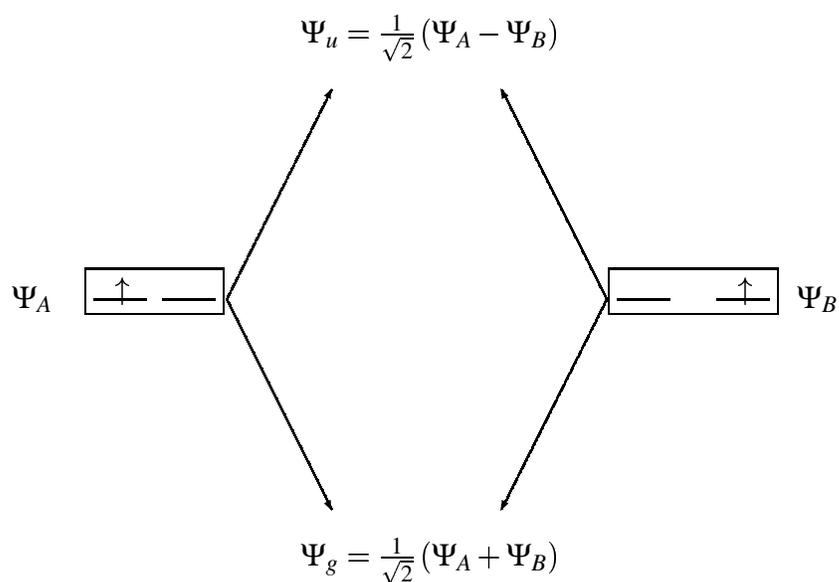


Figura 3.2: Esquema del punto de vista cuántico de la transferencia: mezcla de dos estados ‘localizados’, Ψ_A , Ψ_B , por transferencia de un electrón.

La transferencia del electrón podrá darse si el estado de transición que se encuentre en el camino entre los átomos electroactivos puede salvarse con la energía disponible (energía térmica o excitación por un fotón, por ejemplo), o si los orbitales implicados tienen el suficiente solapamiento como para permitir una transición por efecto túnel. Estos procesos son precisamente los que se observan como banda de intervalencia, en el infrarrojo cercano, o en el espectro visible.

3.1.3. La clasificación de Robin y Day

Para algunos compuestos de valencia mixta, este fenómeno de transferencia presenta una barrera energética muy alta, de forma que no se da prácticamente. En otros casos, por el contrario, no hay tal barrera, de forma que el sistema se encuentra deslocalizado. En casos intermedios, hay una barrera energética salvable. Así, la excitación térmica o fotónica pueden promover la transferencia del electrón de una posición a otra.

Robin y Day estudiaron un gran número de compuestos de valencia mixta y definieron este criterio para clasificarlos. Los de tipo (*I*) son fundamentalmente localizados, los de tipo (*II*) pueden experimentar transferencia electrónica, si hay un aporte de energía, los de tipo (*III*) son deslocalizados.

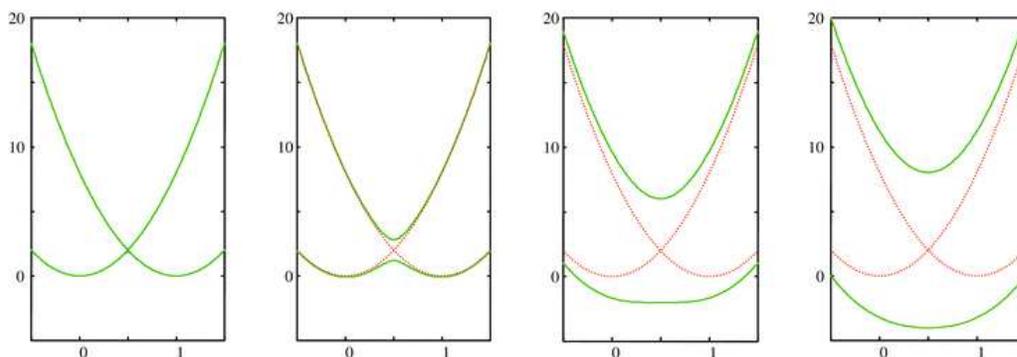


Figura 3.3: Curvas de energía (en unidades arbitrarias) frente al parámetro de asimetría en la vibración de “respiración”, para diferentes tipos de compuestos de la clasificación de Robin y Day, tomado de la referencia [4]. Distinguimos la variación desde los de tipo (*I*), totalmente localizado, a la izquierda, hasta los de tipo (*III*), totalmente deslocalizado, a la derecha.

Para los compuestos de tipo (*I*) se encuentran dos posibles estados localizados: el electrón se encuentra, fundamentalmente, en la posición metálica *A* o en la *B*, y no es fácil la transición de uno a otro estado.

En el otro extremo, en los compuestos de tipo (*III*), los dos estados posibles se pueden describir como débilmente enlazante o débilmente antienlazante: en ambos casos, la función de onda se halla distribuída entre los dos metales, y la diferencia es que la simetría sea *g* o *u*.

Los compuestos de tipo (*II*) también presentan una distribución de la función de onda entre los dos centros, pero en estos casos el orbital enlazante no tiene un máximo de densidad entre los centros, sino en ellos. En este caso, es posible una transición electrónica entre los centros, bien a través de una vía térmica, bien por una excitación fotónica. Éste será el tipo de compuestos estudiados en el presente trabajo.

La figura 3.3 es un esquema clásico que representa esta clasificación, para un sistema sencillo de dos centros electroactivos, por ejemplo, dos metales que puedan alojar al electrón “extra”. En abscisas se representa una coordenada de disposición nuclear Q , tal que, para valores negativos de Q , los ligandos alrededor de los centros A y B se encuentran próximos a A y alejados de B, para valores positivos de Q tenemos la situación opuesta, y para $Q = 0$ los dos centros tienen a sus ligandos a distancias equivalentes. En el caso de la izquierda, en el que vemos dos curvas paraboloides que se intersectan, hay dos estados posibles: el electrón está localizado en A o en B. En uno y otro caso, la posición de los ligandos está adaptada al estado de oxidación de los centros. En los casos intermedios, las curvas se han fusionado, y aparece un máximo suave entre los mínimos, el sistema puede pasar, por excitación térmica, de tener la densidad electrónica en un centro a tenerla en el otro. También puede experimentar una excitación fotónica, a la curva superior, que puede considerarse un estado “antienlazante”. En el último caso, el sistema está totalmente deslocalizado, de forma que el electrón “extra” sirve, bien de enlace, en la curva inferior, bien de antienlace, en la curva superior.

3.1.4. Planteamiento teórico y hamiltonianos efectivos

Transferencia electrónica entre centros equivalentes

Desde el punto de vista teórico, el modelado de los sistemas magnéticos que presentan deslocalización electrónica es más complejo que el de aquellos en los que los momentos magnéticos están localizados. La razón es que, además de las interacciones de canje magnético, con frecuencia hemos de considerar otro tipo de interacciones, como la transferencia electrónica⁴.

Consideremos un sistema que contenga dos átomos o centros “electroactivos”, en general, **A** y **B** y un electrón desaparejado que puede situarse en **A** o en **B**. Este sistema, aún siendo muy simple, es adecuado para los compuestos de este trabajo: por una parte, los ligandos, el puente y el resto de los electrones de los centros

⁴En ocasiones, se ha de incluir en los cálculos el fenómeno del acoplamiento vibrónico, lo cual complica extraordinariamente el problema. No es el caso del presente trabajo.

“electroactivos” se tienen en cuenta de forma efectiva en la magnitud del parámetro de transferencia t ; por otra, el fenómeno de la transferencia electrónica es **local**, es decir, no tiene correlación dinámica con sus alrededores, sólo se ve afectado por su entorno de forma promedio a lo largo del tiempo. Así pues, podremos describir la interacción en cada par por este modelo, y el conjunto de la molécula, simplemente teniendo en cuenta las interacciones de todos los pares. La introducción de refinamientos para la inequivalencia de los centros A y B se introduce en el apartado 3.3.5, en la página 154.

En esta modelo, la transferencia electrónica puede verse como el salto entre dos orbitales, ψ_a y ψ_b , esencialmente localizados, respectivamente, en los átomos **A** y **B**. La integral de salto t es igual al acoplamiento entre estos estados resonantes localizados:

$$t = \langle \text{capa-cerrada} \cdot \psi_a | H | \text{capa-cerrada} \cdot \psi_b \rangle \quad (3.1)$$

donde *capa-cerrada* corresponde a los orbitales inactivos doblemente ocupados.

En la base de orbitales **localizados** $\{\psi_a, \psi_b\}$, en los centros A y B, respectivamente, el hamiltoniano de transferencia electrónica se expresa como:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 0 & t \\ t & 0 \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Por mezcla simétrica (ψ_+) o antisimétrica (ψ_-) de los orbitales localizados (ver la figura 3.2), es posible construir una base de orbitales deslocalizados $\{\psi_+, \psi_-\}$:

$$\begin{aligned} \psi_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a + \psi_b) \\ \psi_- &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_a - \psi_b) \end{aligned} \quad (3.3)$$

En esta base **deslocalizada**, el hamiltoniano de transferencia electrónica se expresaría como:

$$\hat{H}_t = \begin{pmatrix} t & 0 \\ 0 & -t \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

Desde luego, un sistema de dos centros con un electrón desapareado sólo tendrá dos estados posibles, y los dos con el mismo momento magnético, por lo que no será de interés. Sin embargo, estos hamiltonianos, implementados en forma de subrutinas en el lenguaje de programación *fortran77*⁵, se pueden utilizar para la resolución de sistemas de nuclearidad arbitraria, siempre y cuando se les suministre un conjunto de parámetros adecuado. En estos sistemas con varios centros y varios electrones, habrá que considerar también el canje magnético, introduciendo elementos de hamiltoniano como los descritos anteriormente en este trabajo (sección 1.1.5, página 59). Así será posible calcular las funciones propias y valores propios (en cuanto a momento magnético y energía), y, a partir de estos, predecir o reproducir sus propiedades magnéticas.

3.2. Cálculos *ab initio* frente a hamiltonianos modelo: diferencias y complementariedad

3.2.1. Algunos detalles más sobre los cálculos *ab initio*⁶

En la sección 1.1.1, página 45, se esbozan los fundamentos de la mecánica cuántica, utilizados para construir hamiltonianos modelo. En esta sección, ahondaremos un poco más, para presentar los cálculos ‘a partir de primeros principios’ o *ab initio*.

La función de onda Ψ se expresa como combinación lineal de un conjunto o **base de orbitales**,⁷ análogamente a como la posición de un punto en el espacio se expresa en una base de vectores x, y, z . Una base infinita de orbitales, sometida a una

⁵En el apéndice B.2 hay una explicación más detallada de la resolución de este problema y su implementación en forma de programa.

⁶Etimológicamente, *ab initio* significa “desde el principio”, y se refiere a cálculos que se derivan directamente de los principios teóricos de la mecánica cuántica, sin inclusión de estimaciones de parámetros basadas en medidas experimentales.

⁷Estrictamente, la base no se expresa en orbitales sino en determinantes de Slater, o una herramienta matemática equivalente, que exprese los orbitales respetando la indistinguibilidad y la naturaleza fermiónica de los electrones.

interacción exhaustiva entre ellas -una *interacción de configuraciones completa*- permitiría la expresión perfecta de la función de onda de un sistema. Puesto que no es posible usar una base infinita, la forma en que se escoja la base de orbitales es de crucial importancia para obtener resultados correctos.

La energía del sistema se descompone en una serie de energías:

1. $E_{cin}(e, n)$ cinética, de los electrones y de los núcleos,
2. $E_{pot}(ee)$ potencial entre electrones (de repulsión),
3. $E_{pot}(nn)$ potencial entre núcleos (de repulsión),
4. $E_{pot}(ne)$ potencial entre núcleos y electrones (de atracción), y
5. $E_{pot}(ext)$ potencial frente a campos exteriores.

Para calcularlas, es necesario determinar ciertas integrales de interacción entre orbitales denominadas *monoelectrónicas* o *bielectrónicas*. Dando una visión sencilla, las integrales *monoelectrónicas* se usan para calcular contribuciones a la energía del sistema causadas por la interacción de cada electrón con su ambiente promediado, esto es, el resto de los electrones y los núcleos. Las integrales *bielectrónicas* se usan, según esta misma visión sencilla, para calcular las contribuciones a la energía del sistema causadas por la interacción explícita entre dos electrones, dentro del ambiente generado por el resto de los electrones y los núcleos. Dentro de las integrales *bielectrónicas*, podemos distinguir las interacciones de Coulomb y las ‘de intercambio’, que no tienen una interpretación clásica sencilla y que dan cuenta de la correlación entre los movimientos de electrones con espines paralelos. No hay interacciones entre tres electrones que no puedan separarse en interacciones mono- y *bielectrónicas*.

Aproximaciones llevadas a cabo

Los principios de la mecánica cuántica se pueden aplicar en su forma más estricta sólo a sistemas extremadamente sencillos, de forma que, incluso en casos de

sistemas relativamente simples, ya se precisan una serie de aproximaciones importantes para resolverlos.⁸ El hecho de que no sea posible la resolución analítica de los sistemas con más de dos centros, y sean necesarios costosos métodos numéricos iterativos, hace habitualmente imprescindible el uso de máquinas de cálculo, sea en forma de estaciones de trabajo, superordenadores o ‘granjas’ de ordenadores.

No obstante, se consideran cálculos ‘**a partir de primeros principios**’ aquellos que, únicamente a partir de una disposición de los núcleos y de un conjunto, *base* o *espacio* de funciones que describe la disposición espacial de los electrones, calculen estas integrales de interacción.

Se conocen como ‘**semiempíricos**’, en cambio, los cálculos que asumen que todas o algunas de estas integrales de interacción son parámetros que se extraen de una tabla, en vez de ser calculados. De esta forma, son menos exigentes computacionalmente, pero se arriesgan a ser menos exactos.

Los cálculos *ab initio* han sido extensamente utilizados por los químicos cuánticos, de forma que se conocen sus capacidades y sus limitaciones. Los fundamentos generales, que son los de la mecánica cuántica, son bien conocidos y permanecen estables desde la primera mitad del siglo XX. Se considera que el límite superior de precisión, para una base dada de orbitales, es la Interacción completa de Configuraciones o **Full CI**⁹. Este método es enormemente costoso computacionalmente. Como límite inferior razonable, se siguen admitiendo cálculos al nivel Hartree-Fock. En cuanto a las herramientas, se sigue aplicando, con diferentes implementaciones, el método del *campo autoconsistente*¹⁰ (Self Consistent Field, **SCF**). Sin embargo, se puede variar los métodos de cálculo y los tipos de aproximaciones que se pueden llevar a cabo sin perjuicio de la exactitud de los resultados finales, y, como consecuencia, cálculos con aproximaciones refinadas o estrategias inteligentes

⁸Una referencia general de cálculos cuánticos se encuentra en el manual [5].

⁹Una interacción de configuraciones o **CI** es una forma de calcular una función de onda multi-determinante. Se construye empezando por una función de onda Hartree-Fock, y construyendo nuevos determinantes promocionando electrones a orbitales vacíos. Las interacciones de configuraciones se clasifican por el número de excitaciones usadas para cada determinante. Las interacciones completas contienen todos los determinantes, con todas las excitaciones posibles, empezando desde las monoexcitaciones, pasando por las excitaciones dobles, triples, ...

¹⁰Descrito en la sección B.3.2, página 247.

pueden abordar problemas de complejidad creciente o conseguir exactitudes mayores sin aumentar desorbitadamente el costo computacional. Incluso han surgido algunas estrategias novedosas que algunos clasifican como *ab initio* y otros como *semiempíricos*, como la Teoría del Funcional de la Densidad o **DFT**. Estos son, pues, campos de investigación que siguen estando muy activos.

Algunas de las aproximaciones de uso más extendido, y que se han utilizado en el presente trabajo, son las siguientes:

1. El desacoplamiento de los movimientos electrónico y nuclear, conocida como **aproximación de Born-Oppenheimer**. Al ser la masa del núcleo mucho mayor que la de los electrones, su velocidad es, en general, correspondientemente pequeña. De esta forma, el núcleo experimenta a los electrones como si éstos fueran una nube de carga, mientras que los electrones sienten a los núcleos como si éstos estuvieran estáticos. Los electrones se adaptan ‘instantáneamente’ a cualquier posición de los núcleos.
2. La construcción de orbitales moleculares como combinación lineal (sumas y restas) de orbitales atómicos (**OM-CLOA**). Los únicos orbitales que es posible calcular estrictamente son los monoatómicos, monoelectrónicos (hidrogenoides). Para cualquier sistema poliatómico, se construyen orbitales moleculares adaptando los atómicos ‘hidrogenoides’ de cada átomo de la molécula, en vez de calcularlos exactamente.
3. **Aproximación de Hartree-Fock o de campo central**. En vez de la interacción coulombica explícita entre pares de electrones, se calcula la repulsión de cada electrón con el campo medio generado por los demás. Así, se reemplaza el complejo problema multielectrónico por un problema monoelectrónico en un entorno ‘promedio’. Esta aproximación es muy drástica, ya que la correlación entre los movimientos de los electrones es importante. En este trabajo, veremos cómo se introduce parte de esta correlación en los cálculos CASSCF y, más aún, en los CASPT2 y DDCI¹¹.

¹¹Complete Active Space-Self Consistent Field, página 248, Complete Active Space-Perturbation Theory to order 2, página 250, Difference-Dedicated Configuration Interaction, página 255

4. **La aproximación perturbacional**, que es la forma en que se intenta recuperar la aproximación perdida por la aproximación de Hartree-Fock, y que consiste en separar la influencia de diferentes fenómenos físicos sobre el sistema. De esta forma, se construye un hamiltoniano de orden 0, que describe el sistema de forma muy simplificada. El resultado se perturba con el fenómeno de mayor importancia de los que se han despreciado, obteniéndose un hamiltoniano de orden 1, y así sucesivamente.
5. **La no consideración explícita de los efectos relativistas**. La teoría cuántica que hace posible tener en cuenta los efectos de la teoría de la relatividad es la teoría cuántica de campos [6]. Dentro de este marco, la cromodinámica cuántica estudia la interacción fuerte entre quarks y gluones. Estas teorías son demasiado complejas para poder aplicarse explícitamente a los sistemas de interés para este trabajo¹².
6. **La no consideración de los efectos gravitatorios ni magnéticos**, que son muy débiles a las escalas consideradas. Por la naturaleza de este trabajo, relacionada con estudios de efectos magnéticos, esto merece una explicación aparte: Los efectos magnéticos que se estudian en esta investigación se deben a interacciones coulombianas entre electrones, bajo las leyes de la mecánica cuántica. El hecho de que estos electrones acarrean consigo espín, además de carga, es lo que motiva los acoplamientos magnéticos. Las interacciones magnéticas (que llamamos “directas” o “a través del espacio”) son varios órdenes de magnitud más débiles que las que consideramos en nuestros cálculos, efecto de la interacción electrostática.

El hamiltoniano electrónico *ab initio* para un sistema de dos electrones, que es fundamentalmente extensible a un número superior de electrones, se puede expresar en forma compacta como:

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \frac{e^2}{r_{12}} \quad (3.5)$$

¹²En algunas investigaciones, estos efectos se tratan en detalle, por ejemplo para las capas internas de los átomos pesados, y, en el caso de lantánidos y actínidos, incluso en los orbitales de valencia. Los resultados se parametrizan, y este tipo de datos se usan en este trabajo, de forma que se tiene en cuenta la influencia de los electrones internos sobre los electrones de valencia, magnéticos.

donde h_1 y h_2 son las sumas de los operadores energía cinética y potencial de los electrones 1 y 2, respectivamente, r_{12} es la distancia entre ellos, y $\frac{e^2}{r_{12}}$ expresa la energía de repulsión interelectrónica. Además, hay que considerar que los electrones son fermiones, lo que impone condiciones adicionales.

3.2.2. Complementariedad entre cálculos *ab initio* y modelos efectivos

Las funciones de onda *ab initio* imitan el funcionamiento del sistema cuántico al que describen, de forma que su interacción con los hamiltonianos *ab initio* da como resultado los mismos valores que se obtendrían de la medida física de la propiedad buscada. Para esto, no se necesita información experimental más allá de la estructura del compuesto (la disposición espacial de los núcleos y el número de electrones).

Una resolución óptima por el camino *ab initio* produce una función de onda, o una serie de ellas, **que se comportan como el sistema en estudio**, en su interacción con los hamiltonianos elegidos, de forma que éstos extraen **toda la información pertinente acerca de la propiedad de interés**.

Una ventaja importante de los cálculos a partir de primeros principios frente a los *semiempíricos* o *modelos efectivos* es que **las aproximaciones que se están haciendo son perfectamente conocidas**, y, además, **el uso de más tiempo o más memoria permite liberarse de algunas de estas aproximaciones, de forma ordenada**. Así pues, un aumento de la capacidad de cálculo disponible permite siempre mejorar la precisión de los resultados. Esto hace posible la revisión de los cálculos, con diferente grado de aproximación, buscando la estabilidad del resultado. En este trabajo se aprovecha esta liberación ordenada de aproximaciones para aliviar la 3ª aproximación de las recién ennumeradas (la no consideración de la correlación electrónica), como se describe en el apartado B.3.3 (página 248).

El problema de estos estudios, cuando están aislados, es que es difícil llegar a una racionalización de las propiedades, a una discusión en términos comprensibles.

Los hamiltonianos modelo, por su parte, tienen una aproximación opuesta: buscan la comprensión y racionalización del sistema, antes que su imitación. Se sim-

plifica el sistema, de forma que ya no hay núcleos, sino nodos en los que situar los momentos magnéticos (y, ocasionalmente, las cargas eléctricas) que representan a los electrones. Por otra parte, se sacrifica la independencia con respecto a datos externos a cambio de alcanzar explicaciones razonables. Una resolución óptima por modelos efectivos nos lleva a un entendimiento de los diferentes procesos (por ejemplo, de interacción magnética) que están teniendo lugar en el sistema.

El problema con estos estudios es que puede precisarse más información experimental de la que hay disponible, encontrándonos entonces con el problema de la *sobreparametrización*, como ya hemos visto en el capítulo anterior.

La combinación de estudios experimentales y cálculos *ab initio* (como fuentes de información independientes) con hamiltonianos modelo, que arrojen luz sobre los procesos de interacción que tienen lugar, puede dar lugar a una correcta comprensión del sistema.

3.3. Cálculos *ab initio* espectroscópicos sobre fragmentos embebidos en un baño de cargas

3.3.1. ¿Qué son los cálculos sobre fragmentos embebidos?

Los cálculos sobre fragmentos embebidos son una estrategia de cálculo, desarrollada por Illas y sus colaboradores,[7] consistente en efectuar cálculos *ab initio* de alto coste computacional sobre un fragmento molecular en el que tiene lugar la interacción en estudio, y simular todo el entorno que rodea a ese fragmento como una red cristalina de cargas puntuales y de pseudopotenciales.¹³ Se diferencia, por tanto, de los cálculos sobre moléculas completas en vacío, porque concentra toda la potencia de cálculo sobre una zona menor del espacio, teniendo a la vez en cuenta el efecto del resto del cristal de forma efectiva. Así, se dice que el *fragmento* sobre

¹³Los pseudopotenciales son artefactos matemáticos para evitar el efecto perturbador irreal que tendría una carga puntual “desnuda” sobre la nube electrónica del fragmento. Actúan como una coraza impenetrable para evitarle a la nube electrónica la posibilidad de recubrir a la carga, como si fuera un protón, sufriendo la consiguiente deformación.

el que se realiza el cálculo está *embebido* en un *baño* cristalino.

3.3.2. Virtudes y limitaciones de los cálculos sobre fragmentos

Hay situaciones en las que no es posible estudiar un fenómeno a partir de cálculos sobre fragmentos moleculares. Son aquellas en las que:

- el fenómeno que tenemos en cuenta ocurre a una *distancia mayor* de la que podemos tener en cuenta en nuestro fragmento. En este caso el problema es cuantitativo, ya que un fragmento mayor lo solucionaría.
- el fenómeno a estudiar es *colectivo*, como la conductividad metálica, o cooperativo, como la transición de espín, en cuyo caso el problema es cualitativo.

En cambio, cuando los fenómenos de interés están *bien localizados en el espacio*, y la influencia de su entorno puede ser descrita adecuadamente como un *efecto promedio en el tiempo*, los cálculos sobre fragmentos pueden ser herramientas poderosas. Nos permiten focalizar toda la potencia de cálculo en los átomos de interés, y, dentro de ellos, incluso en los orbitales de interés. Será entre estos átomos y orbitales entre los que ocurra el proceso en estudio, de forma que podremos centrar los esfuerzos en el punto más productivo.

Por otra parte, todo el entorno se tiene en cuenta, con mayor atención cuanto más próximo está a los orbitales de interés, con el objetivo de reproducir adecuadamente el efecto que tiene sobre estos.

En los polioxometalatos magnéticos en estudio, hay pocos electrones implicados en la transferencia electrónica y el canje magnético. Estos electrones son fundamentalmente los desapareados, y están bastante localizados, tanto espacial como energéticamente, en los orbitales *d* de los iones tungsteno.

3.3.3. Elección y construcción de los fragmentos

Para poder construir fragmentos y un baño válido, las coordenadas cristalográficas de los núcleos han de ser conocidas en detalle. Esto quiere decir no sólo que es necesaria la obtención de un monocristal de calidad suficiente y la resolución por difracción de rayos X de su estructura, sino que los desórdenes estructurales no son aceptables. Así pues, hay que contar con una estructura bien definida. Ésta es una restricción importante, ya que no siempre es posible obtener cristales sin desorden estructural. Una adecuada revisión de las bases de datos cristalográficas es un buen punto de partida para encontrar estructuras a partir de las cuales se puedan construir fragmentos y un baño adecuado.

Hecho esto, hay que elegir el fragmento sobre el que se va a calcular. Debe partirse del menor fragmento que contenga a la interacción en estudio, por ejemplo, dos átomos metálicos y el átomo que los une, si se estudia la transferencia electrónica entre ellos. Si se incluyen más metales, al haber varios parámetros implicados, aumentará no sólo el coste computacional del cálculo, sino también la complejidad teórica de la extracción de la información. A continuación, ha de ampliarse este fragmento mínimo, teniendo en cuenta más átomos, y buscando la óptima reproducción de los efectos dinámicos que los átomos directamente enlazados a los metales tengan sobre la interacción. No se pueden esperar resultados razonables sin incluir, al menos, los átomos de la esfera de coordinación del metal.

3.3.4. Elección y construcción de un baño

Elegido un fragmento, hay que envolverlo en un conjunto de átomos e iones, que reproducirá los principales efectos del resto del cristal. Por tanto, debe ser lo bastante grande como para representar la influencia del campo de Madelung sobre nuestra interacción de interés. El tamaño del baño, a diferencia del tamaño del fragmento, no supone una carga computacional considerable, ya que los cálculos de campos electrostáticos son triviales, y sólo han de ser efectuados una vez, al principio del estudio.

La elección y construcción del baño es un punto crítico, ya que de él depende la

reproducción de los principales efectos del cristal sobre el fragmento, y, por tanto, sobre la interacción en estudio.

Podemos pensar en el baño como en la suma de una molécula central, que contiene el fragmento, más un conjunto de ‘conchas’ crecientes, al estilo de *matriushkas*. En la figura 3.4 se muestra una representación idealizada de este tipo de estructura, representando a cada molécula con sus contraiones por una esfera.

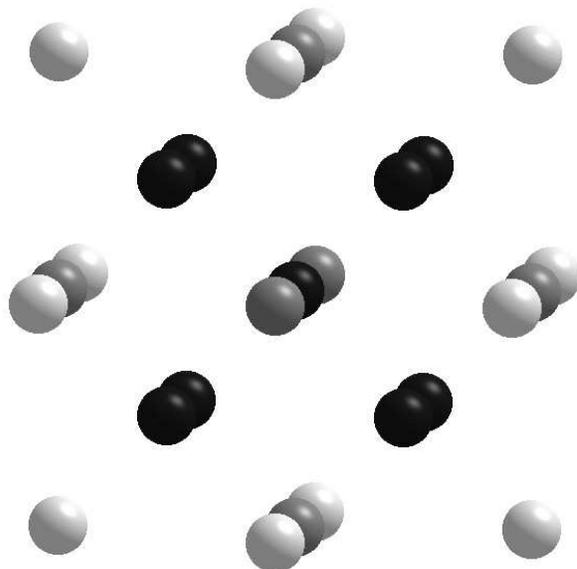


Figura 3.4: Representación idealizada de un baño de cargas puntuales. La molécula central, que contiene al fragmento activo, se representa como una esfera oscura. A distancias crecientes, y en tonos cada vez más claros, hay tres ‘conchas’: un cubo de 8 esferas (oscuras), un octaedro de 6 (tono medio), y un cuboctaedro de 12 (claras).

En cuanto a la convergencia del campo de Madelung, hemos de tener en cuenta dos efectos opuestos:

- Por una parte, cada ‘concha’ es mayor que la anterior, según una ley de crecimiento de r^2 (el área de la esfera). Teniendo más iones, tiene más cargas eléctricas,
- Por otra parte, al alejarse del centro, disminuye la interacción de Coulomb entre cargas puntuales, ya que ésta sigue una ley r^{-2} .

En términos absolutos, los efectos de estas dos leyes se cancelan, con lo que la energía total de interacción de Coulomb es independiente del tamaño-distancia de la ‘concha’.

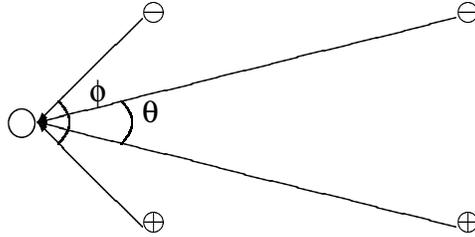


Figura 3.5: Efecto de la distancia en el campo eléctrico que un dipolo ($\oplus \quad \ominus$) del baño ejerce sobre un átomo (\circ) del fragmento central: distancias crecientes implican ángulos decrecientes ($\theta < \phi$), y campos eléctricos efectivos decrecientes.

Sin embargo, vistas desde el fragmento las cargas puntuales de capas sucesivas se encuentran (angularmente) cada vez más próximas entre sí, como se representa en la figura 3.5. De esta forma, su efecto neto sobre las cargas del fragmento es cada vez menor.

Hay que tener en cuenta que las sucesivas ‘conchas’ son eléctricamente neutras, con lo que no es adecuada la consideración de cargas puntuales, sino de dipolos, o incluso de multipolos. La disminución con la distancia de la interacción electrostática entre una carga puntual y un multipolo es mucho más rápida que entre cargas puntuales.

Una estrategia para mejorar la convergencia del campo de Madelung es el **método de Evjen**, que consiste en lo siguiente: Para cada ion de la última capa, se cuenta el número de primeros vecinos que están dentro del baño n_{pvb} frente al número total de primeros vecinos n_{pv} . La carga del ion q_{borde} se recalcula, frente a la esperada, q , como:

$$q_{borde} = q \times \frac{n_{pvb}}{n_{pv}}. \quad (3.6)$$

De esta forma, aunque las cargas cercanas al borde ya no reproducen adecuadamente a los iones que representan, se mitiga el efecto de borde, lográndose un aumento efectivo del tamaño del baño.

En la práctica, se obtienen resultados consistentes con baños a partir de una o dos ‘conchas’ ($\simeq 30 \text{ \AA}$). Podemos encontrar estudios de este tipo en la referencia [8] y, en este trabajo de tesis, en la referencia [9].

3.3.5. Extracción de los parámetros

Parámetros de canje magnético

En polioxometalatos ‘completamente reducidos’¹⁴, con un electrón desapareado por metal, la constante de canje magnético para un fragmento binuclear se deduce directamente de la diferencia de energía entre los estados singulete y triplete más bajos en energía:

$$J = \frac{1}{2} (E(\Psi_{S=0}^0) - E(\Psi_{S=1}^0)) \quad (3.7)$$

El valor de J es negativo si el sistema es antiferromagnético, y positivo si es ferromagnético. Si se conoce la energía de estos dos estados, es trivial evaluar la constante de acoplamiento magnético.

Un método que se ha usado mucho para extraer J , tanto en sistemas moleculares como en sólidos extendidos [10, 11, 12, 13, 14, 15], es el método de Interacción de Configuraciones Dedicado a las Diferencias de Energía (Difference Dedicated Configuration Interaction, **DDCI**). A través de este método se obtienen las energías y los vectores propios de los estados buscados a partir de una expansión de Configuración de Interacciones (Configuration Interaction, **CI**) truncada. El punto clave del método es que los determinantes de la expansión CI han sido seleccionados por un criterio perturbativo, a partir de un número reducido de determinantes, que son **los que corresponden a mono- y biexcitaciones que afectan a la diferencia de energía entre los estados involucrados en la excitación**. Esto evita la introducción

¹⁴Al ser el canje magnético una interacción local, no se ve correlacionada dinámicamente con el resto de la molécula. Esto implica que, incluso en polioxometalatos sólo parcialmente reducidos, siempre podremos considerar un fragmento binuclear con dos electrones a la hora de evaluar el canje como si formara parte de un polioxometalato completamente reducido.

de todas las dobles excitaciones de tipo $(i, j) \rightarrow (r, s)$, siendo i, j orbitales ocupados inactivos y r, s orbitales virtuales. Así, se reduce considerablemente el coste computacional, **sin que la precisión con la que se ve afectada la determinación de la diferencia de energía singulete-triplete se vea afectada**. De acuerdo con la bibliografía, este método determina las constantes de acoplamiento con una coincidencia muy buena con los valores experimentales (con desviaciones del orden del 10 %).

Parámetros de transferencia electrónica

El planteamiento para centros equivalentes se recoge en el apartado 3.1.4, en la página 140, y es trivial. En el caso general, los centros **A** y **B** no serán necesariamente equivalentes. En este caso, tendremos dos estados doblete, correspondientes a las mezclas en fase (g) y fuera de fase (u). La descripción de orden cero de estos estados es:

$$\begin{aligned}\phi_g &= \alpha |capa-cerrada \cdot \psi_a\rangle + \beta |capa-cerrada \cdot \psi_b\rangle \\ \phi_u &= \beta |capa-cerrada \cdot \psi_a\rangle - \alpha |capa-cerrada \cdot \psi_b\rangle\end{aligned}\tag{3.8}$$

donde

$$\alpha^2 + \beta^2 = 1\tag{3.9}$$

y *capa-cerrada* es la función de onda correspondiente a todo el átomo excepto el electrón “activo”.

Cuando **A** y **B** son equivalentes, $\alpha = \beta = \frac{1}{\sqrt{2}}$, y los estados ϕ_g y ϕ_u corresponden, respectivamente, a los estados ψ_+ y ψ_- .

La energía de estos estados doblete dependen de α (o β):

$$\begin{aligned}E_g &= \alpha^2 E_a + \beta^2 E_b + 2\alpha\beta t \\ E_u &= \beta^2 E_a + \alpha^2 E_b - 2\alpha\beta t\end{aligned}\tag{3.10}$$

Para fragmentos binucleares simétricos, t es precisamente la mitad de la diferencia de energía entre los dos estados doblete más bajos en energía de simetrías g y u .

Sin embargo, cuando el salto tiene lugar entre centros no equivalentes, t no puede extraerse directamente de diferencias de energía. Es necesario, entonces, el análisis de las funciones de onda de los dos estados [?], es decir, necesitamos el valor de α (o β):

$$E_g - E_u = (\alpha^2 - \beta^2)(E_a - E_b) + 4\alpha\beta t \quad (3.11)$$

Así pues, la estrategia pasa por la determinación de las energías y las funciones de onda de los dos estados dobletes por el método **DDCI**, como en el caso del acoplamiento magnético.

Capítulo 4

Estudios de parámetros de deslocalización electrónica en polioxometalatos de valencia mixta

4.1. Objetivos e interés

4.1.1. Interés del estudio de la deslocalización electrónica

Los fenómenos de la valencia mixta y de la transferencia electrónica son importantes para muchos aspectos de la ciencia y la tecnología, por ejemplo:

- la **química** en general, por formar los compuestos de valencia mixta una extensa familia, de gran interés por su reactividad y por sus propiedades,
- la **biología** molecular, donde son cruciales en muchos procesos que implican transferencia de electrones, como es el caso de toda la cadena respiratoria celular,
- la **física**, ya que los procesos de transferencia electrónica están en el fundamento de la conductividad y la superconductividad eléctricas y

- la **ingeniería**, puesto que es a través de procesos redox y de transferencias electrónicas a corto alcance como se producen los fenómenos de corrosión.

Ejemplos destacados

Dentro de los miles de compuestos de valencia mixta, podemos destacar como especialmente relevantes los siguientes:

- el azul de Prusia, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ por ser el primer sistema extendido en el que se detectó y estudió este fenómeno, así como todos los sistemas moleculares discretos que se han diseñado y sintetizado, que imitan su estructura para facilitar su estudio y comprensión,
- el complejo dinuclear de rutenio(II) de Creutz y Taube [16], que vemos en la figura 4.1, por ser el primer sistema molecular en el que se detectó y estudió este fenómeno, así como sus muchos derivados, que se obtuvieron sustituyendo el ligando puente por otros derivados nitrogenados, alifáticos o aromáticos,

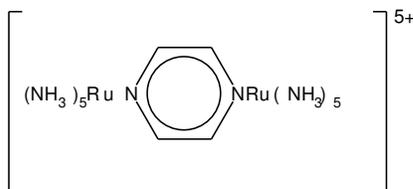


Figura 4.1: Complejo de Creutz-Taube, de importancia histórica en la familia de los compuestos de valencia mixta.

- varias familias de metaloenzimas redox, de enorme relevancia biológica, como las ferredoxinas con sus núcleos de Fe-S [17], el dímero de cobre en la citocromo c oxidasa [18] o los agregados de manganeso del centro de oxidación del agua del fotosistema II,
- C_{60}^{2-} [19], (que vemos en la figura 4.2) que, en forma del compuesto K_3C_{60} , fue el primero de los derivados superconductores (a 18 K) de la familia de los fullerenos,

- los conductores y superconductores moleculares, tanto los formados por apilamientos de dadores orgánicos como los polímeros parcialmente oxidados, y
- los manganatos de tierras raras que exhiben magnetorresistencia colosal [20].

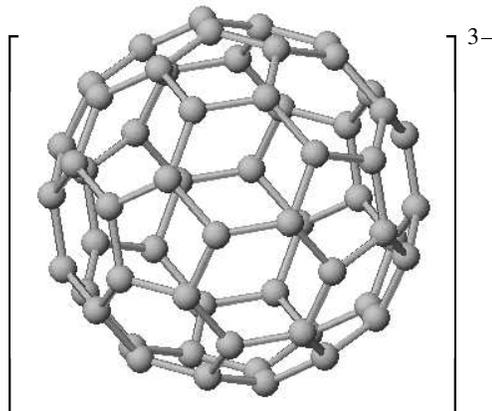


Figura 4.2: Anión de fullereno, superconductor de base molecular.

4.1.2. Los polioxometalatos son esponjas de electrones

Los polioxometalatos tienen una rica química redox. Muchos de ellos son susceptibles de sufrir una reducción, e incluso varias reducciones sucesivas, llegando a albergar a un número variable de electrones deslocalizados¹. Así se da lugar a los llamados ‘heteropoliazules’ y ‘heteropolimarrones’, que reciben su nombre por su intenso color.

Esta capacidad se debe a la existencia de un **LUMO**² de baja energía, generalmente con una degeneración o casi-degeneración grande. Se entiende esto pensando en que los primeros orbitales vacíos desocupados son no-enlazantes y que estos electrones ‘extra’ pueden deslocalizarse por todo el polioxocomplejo, minimizando la repulsión de Coulomb, y haciendo que las reducciones previas no tengan apenas efecto sobre el siguiente potencial de reducción.

¹el anión de Keggin, por ejemplo, puede aceptar hasta cuatro electrones sin descomponerse

²Lowest Unoccupied Molecular Orbital, orbital molecular más bajo (en energía) desocupado.

4.1.3. Espines que se cancelan a larga distancia

En las medidas magnéticas y espectroscópicas del anión de Keggin dirreducido, se encontró que el estado fundamental era el singulete, y que estaba separado por mucha energía del primer estado magnético [21]. Posteriormente, se ha comprobado que éste es el caso general: los polioxotungstatos de W(VI), cuando se encuentran reducidos por dos electrones, muestran un marcado acoplamiento anti-ferromagnético, hasta el punto que, experimentalmente, son diamagnéticos.

Como hemos visto en la sección 1.1.4, página 51, la explicación más sencilla para la racionalización del acoplamiento magnético es, para muchos sistemas, el canje magnético.

Sin embargo, estos compuestos son de valencia mixta. Como muestran los estudios de EPR [3], mientras que a bajas temperaturas (10 K) los electrones están localizados, y muestran el espectro típico de un ion W(V) en un campo ortorrómbico, a partir de 35 K la señal empieza a ensancharse, y a partir de 85 K es totalmente isótropa.

Al tener libertad de movimiento entre diferentes centros, es de esperar que los electrones desparejados se distancien para minimizar la repulsión electrostática. De esta forma, su interacción tendría que tener lugar a través de una larga ruta de supercanje, que sería prácticamente despreciable, o bien a través del espacio, de nuevo un efecto extremadamente débil.

4.1.4. Precedentes: papel de la transferencia electrónica en el acoplamiento a larga distancia en el anión de Keggin

Objeto de los estudios previos

Los estudios experimentales originales [3], que reconocían el fenómeno, ya se han mencionado en la sección 4.1.3.

Posteriormente, se hicieron estudios teóricos preliminares sobre las propiedades

magnéticas del anión de Keggin [7] y Dawson [8] reducidos por dos electrones, buscando la racionalización del diamagnetismo que se observa experimentalmente.

Método de trabajo: hamiltonianos efectivos

Los estudios tuvieron en cuenta los siguientes fenómenos:

1. La transferencia electrónica, que se limitó a dos tipos de primeros vecinos, dando los parámetros t, t' . Se barrió un rango amplio de los dos parámetros, al no tener ninguna forma fiable de estimarlos.
2. La repulsión de Coulomb entre primeros vecinos U, U' , que era calculada por un modelo de cargas puntuales, y que servía para descartar todas las distribuciones electrónicas en las que la repulsión era mayor que cierto límite, por considerarse que, al ser sólo accesibles a muy altas energías, contribuirían poco a la física del sistema.
3. La interacción vibrónica, o interacción entre la estructura electrónica y las vibraciones moleculares, teniendo en cuenta la simetría del sistema, y de nuevo sin poder estimar la magnitud ni el signo.

Estos trabajos hicieron uso de la teoría de grupos y tuvieron en cuenta la simetría del anión de Keggin. Por una parte, se redujo el número de parámetros independientes al mínimo. Por otra, se calcularon las diferentes disposiciones posibles de dos electrones en el sistema, se consideró que la repulsión electrostática era fuerte y que, debido a esto, los electrones siempre se disponían en aquellas posiciones metálicas en las que la distancia entre ellos era máxima.

Primeros resultados obtenidos

Los estudios probaron que se podía racionalizar el acoplamiento antiferromagnético entre los electrones desapareados sin tener que recurrir a un supercanje a largo alcance, teniendo en cuenta el fenómeno de la transferencia electrónica.

Sin embargo, para ello era necesario hacer suposiciones sobre la magnitud y el signo de los parámetros implicados, ya que no había ninguna fuente de información independiente que permitiera su estimación. Se obtuvo, pues, toda una batería de resultados, dependiendo de las asunciones. Se llegó a curvas como la de la figura 4.4, dependiendo de:

- que el parámetro t' (entre vecinos algo más alejados) era aproximadamente nulo, o bien,
- su valor era comparable a t , y, en este segundo caso, según los dos parámetros de transferencia
 - tuvieran el mismo signo, o
 - tuvieran signo opuesto.

De acuerdo con estos primeros cálculos, el comportamiento experimental se reproduce si t y t' son del mismo signo, ambas negativas. Sin embargo, no es posible determinar el orden de magnitud de estos parámetros, ni la relación entre ellos más allá del signo.

Introducción de cálculos *ab initio* para reducir el rango de parámetros

Posteriormente, se preparó [29, 40, 41] un procedimiento teórico general para el tratamiento de la deslocalización electrónica y las interacciones magnéticas en polioxometalatos de valencia mixta de alta nuclearidad, combinando cálculos *ab initio* con hamiltonianos efectivos.

Aunque el procedimiento es de aplicación general, hasta el momento sólo se ha aplicado a la especie dirreducida del anión de Keggin.

Los valores de las interacciones principales entre los electrones desapareados se extrajeron a partir de cálculos de primeros principios sobre fragmentos embebidos. Se trabajó con fragmentos di- y tetranucleares³ (figura 4.3). Los fragmentos

³Referido al número de tungstenos considerado. Cada tungsteno se consideró siempre rodeado de su esfera de coordinación de aniones oxo.

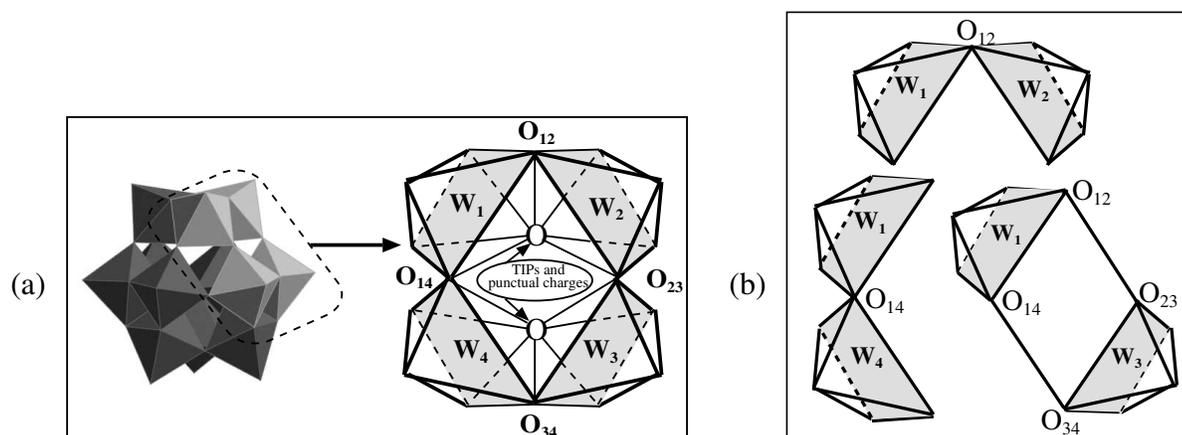


Figura 4.3: Elección del fragmento tetranuclear a partir del anión de Keggin (a), y los tres fragmentos dinucleares (b).

dinucleares permitieron cálculos de mayor nivel, mientras que el tetranuclear sirvió como comprobación de que los fenómenos en estudio eran esencialmente locales, esto es, que sólo se veían afectados por su entorno de forma promediada en el tiempo.

Los parámetros se introdujeron en un hamiltoniano modelo $t - J - V$ que reproduce al anión completo, lo que permitió la extracción de propiedades macroscópicas, para su comparación con los datos experimentales.

Se determinaron parámetros de transferencia electrónica, canje magnético y “exchange transfer” entre tungstenos primeros y segundos vecinos, así como estimaciones de repulsiones electrostáticas. Los parámetros de canje entre primeros vecinos se estimaron de alrededor de -200 meV, mientras que entre segundos vecinos resultaron casi despreciables. La transferencia electrónica entre primeros vecinos se estimó del orden de -500 meV, y alrededor de -150 meV entre segundos vecinos.

La figura 4.4 muestra que el resultado obtenido estimando los parámetros por cálculos *ab initio* como caso particular de los cálculos previos: la línea vertical señala la relación entre parámetros obtenida. Efectivamente, se encuentra en la región adecuada para obtener un acoplamiento fuertemente antiferromagnético.

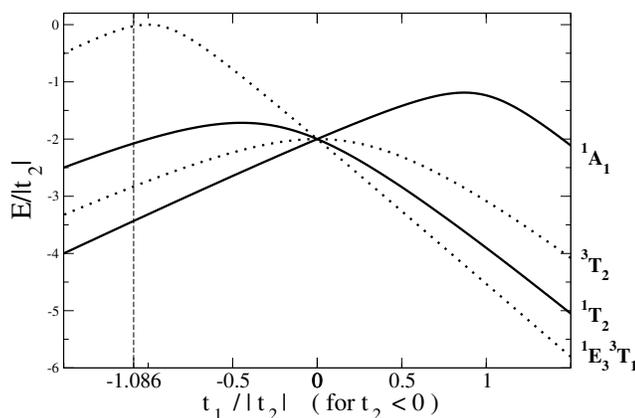


Figura 4.4: Introducción de los parámetros estimados por cálculos *ab initio* en las curvas generales calculadas por hamiltonianos efectivos.

Se obtuvo una explicación definitiva y completa del diamagnetismo del anión de Keggin dirreducido. Al estimar los parámetros a partir de cálculos *ab initio*, tenemos una fuente independiente de información, además de las propiedades experimentales. De esta forma, la única “variable libre” es el propio modelo teórico (el hamiltoniano efectivo).

Se estimó una diferencia de energía singulete–tripleto de 0,80 eV (6450 cm^{-1}), en buena concordancia con los resultados experimentales. Así pues, podemos concluir que el modelo describe adecuadamente el comportamiento del sistema real, sin necesidad de introducir y ajustar parámetros *ad hoc*.

4.2. Polioxovanadatos $V_{18}O_{42}^{n-}$

4.2.1. Propiedades e interés del sistema

Cuando se añade una base fuerte a una disolución del catión ácido pentahidroxovanadilo $[VO(H_2O)_5]^{2+}$, se forma un óxido hidratado $VO_2 \cdot nH_2O$, al llegar a $pH \simeq 4$. Este precipitado se disuelve para dar disoluciones de las que pueden cristalizar sales del anión $V_{18}O_{42}^{12-}$, que ocupa un papel central en la química acuosa del vanadio(IV).[24]

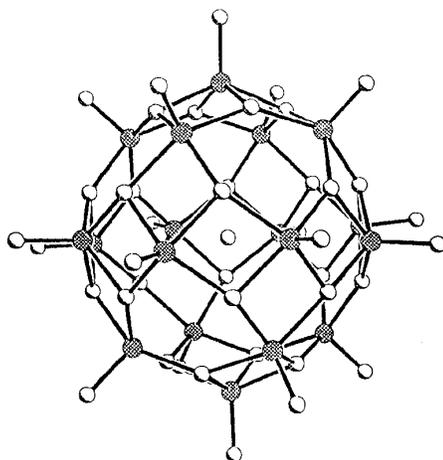


Figura 4.5: Estructura genérica de la familia de polioxovanadatos $V_{18}O_{42}^{n-}$ (clatrato).

Los grupos de Müller y Gatteschi obtuvieron [25] una serie de polioxovanadatos con esta misma estructura, de fórmula general $V_{18}O_{42}^{n-}$, que podemos ver en la figura 4.5, y los caracterizaron estructural y magnéticamente. Se encontraron hasta 17 polioxoaniones diferentes, encapsulando halogenuros, H_2O , y otras moléculas pequeñas en forma de clatratos,⁴ con dos topologías magnéticas ligeramente distintas, y con cargas eléctricas totales -4, -6 o -12, sin contar la carga del clatrato.

Los aniones de esta serie contienen distintas moléculas o iones, y topologías magnéticas ligeramente diferentes, pero esto no afecta de forma decisiva a sus propiedades magnéticas, que vienen determinadas por sus tres posibles estados de oxidación:

1. **totalmente reducido**, 18 vanadios en estado de oxidación +IV, o '18 electrones desaparejados en 18 centros',
2. **oxidado por 2 electrones**, quedando 16 vanadios +IV y 2 vanadios +V, o '16 electrones desaparejados en 18 centros', y

⁴Se encapsularon en forma de clatratos H_2O , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2 , SH^- y $HCOO^-$. Con una simetría distinta, en el interior y directamente enlazado al polioxovanadato, se encontró VO_4 .

3. **semioxidado** (oxidado por 8 electrones), quedando 10 vanadios +IV y 8 vanadios +V, o ‘10 electrones desaparejados en 18 centros’.

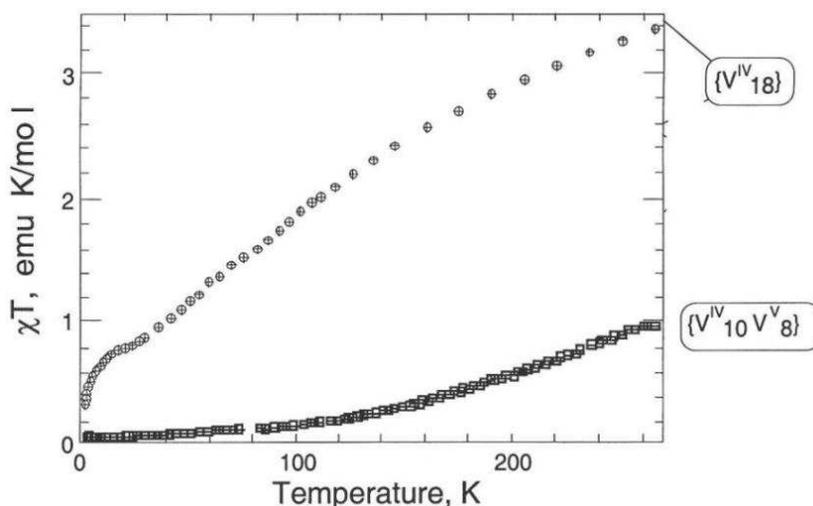


Figura 4.6: Medidas magnéticas de los compuestos $V_{18}O_{42}^{12-}(H_2O)$ y $V_{18}O_{42}^{4-}(I^-)$, tomado de la referencia [25]

En la figura 4.6, se representan los dos casos extremos, que son los de interés, siendo el caso de oxidación por dos electrones muy similar al totalmente reducido. Como se ve, las medidas indican un fuerte acoplamiento antiferromagnético en todos los casos, con un estado fundamental diamagnético, que es el único poblado a temperaturas bajas. Esto no es novedoso, puesto que otros polioxovanadatos también presentan fuertes acoplamientos antiferromagnéticos ⁵.

Sin embargo, se observa que el acoplamiento antiferromagnético es más fuerte al aumentar el grado de oxidación, esto es, al disminuir el número de electrones desaparejados. Si consideramos que la disminución de electrones ‘magnéticos’ del sistema implica que se alejan entre sí, con el consiguiente alargamiento de las posibles vías de canje,⁶ el fortalecimiento del acoplamiento magnético resulta sorpren-

⁵Se puede encontrar un análisis preliminar sobre canje en polioxovanadatos en la referencia [26]. La referencia [27] contiene una recopilación de datos algo más exhaustiva, y en la referencia [28] hay un estudio teórico sobre un caso particular.

⁶El alargamiento de una vía de canje desde M–O–M hasta M–O–O–M supone, habitualmente, una disminución muy importante de la magnitud del supercanje magnético entre los metales.

dente.

Se entiende que la gran densidad de interacciones en el compuesto, en el que cada centro está enlazado a través de puentes directos (V–O–V) al menos a otros cuatro, puede mitigar el efecto del alejamiento, ya que, en casi cualquier distribución electrónica, cada electrón desapareado tendrá a un primer vecino. Sin embargo, este argumento sigue sin justificar el comportamiento observado: una **intensificación del acoplamiento antiferromagnético al disminuir la densidad de espín en la molécula**.

Esta intensificación del acoplamiento antiferromagnético podría deberse, en principio, a uno o varios de los siguientes motivos:

1. Una **intensificación del canje magnético**, por un **cambio en la estructura**. Este cambio podría justificarse, además, como una contracción de la estructura al tener menos carga negativa, y, por tanto, menos repulsión.
2. Una **intensificación del canje magnético**, por el **cambio de carga eléctrica** del polioxocomplejo.
3. La **relajación** de algunas o todas las **frustraciones de espín**⁷ que hay en la molécula totalmente reducida. Como puede verse por su topología magnética, una suma de triángulos, la efectividad de las interacciones magnéticas debe estar muy mermada por el alto grado de frustración de espín (ver, por ejemplo, la figura 4.20 en la página 196).
4. La **combinación del canje magnético** con la **transferencia electrónica**, fenómeno que no es posible en el caso del compuesto totalmente reducido, y que crece en importancia con el grado de oxidación.

La primera causa pudo ser desestimada por Gatteschi y Müller [25], a través de un estudio estructural. Comprobaron que las variaciones en ángulos y distancias al cambiar el grado de oxidación eran mínimos, y que no se podía establecer una

⁷Cuando varios momentos magnéticos (típicamente tres) se hallan relacionados por interacciones antiferromagnéticas que no pueden satisfacerse todas simultáneamente, se habla de *frustración de espín*.

correlación con las diferencias en el comportamiento magnético. Se observó, en efecto, que había diferencias estructurales de la misma importancia dentro de los vanadatos con un mismo grado de oxidación –que presentan propiedades magnéticas muy similares– que entre vanadatos con diferentes grados de oxidación, –que presentan variaciones muy importantes en su susceptibilidad magnética.

Uno de los objetivos de este capítulo es evaluar las importancias relativas de la segunda, tercera y cuarta causas posibles. Con este fin, se planteó el cálculo de los parámetros de canje magnético y de transferencia electrónica,⁸ y su introducción en un hamiltoniano modelo, para estudiar la influencia de los diferentes efectos en el acoplamiento magnético.

⁸En colaboración con la doctora Carmen Calzado, en la Universidad de Sevilla, carmen.calzado@us.es

4.2.2. Planteamiento del hamiltoniano modelo

Interacciones a considerar

En esta serie de polioxovanadatos de valencia mixta hay que considerar, como principales interacciones magnéticas, el canje magnético (isótropo, en primera aproximación), la transferencia electrónica y la repulsión de Coulomb.

Las interacciones se dan entre oxovanadatos(IV) *syn-ortogonales*⁹ coordinados por aniones oxo, dando una estructura de pirámide de base cuadrada.

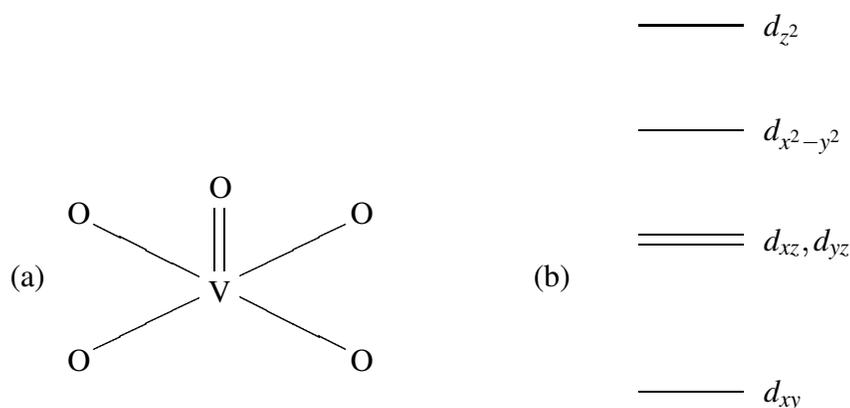


Figura 4.7: Ión vanadilo. (a) Entorno de pirámide de base cuadrada. (b) Orbitales magnéticos del vanadilo, en un entorno C_{4v}

El canje magnético en estos compuestos se considera isótropo por la simetría de coordinación de los vanadilos: al tratarse de pirámides de base cuadrada, el electrón desaparejado se encuentra en un orbital d_{xy} , de simetría 1A , sin degeneración orbital, como ilustra la figura 4.7.

⁹Es decir, con los dobles enlaces V-O_{apical} paralelos entre sí y al mismo lado del plano ecuatorial.

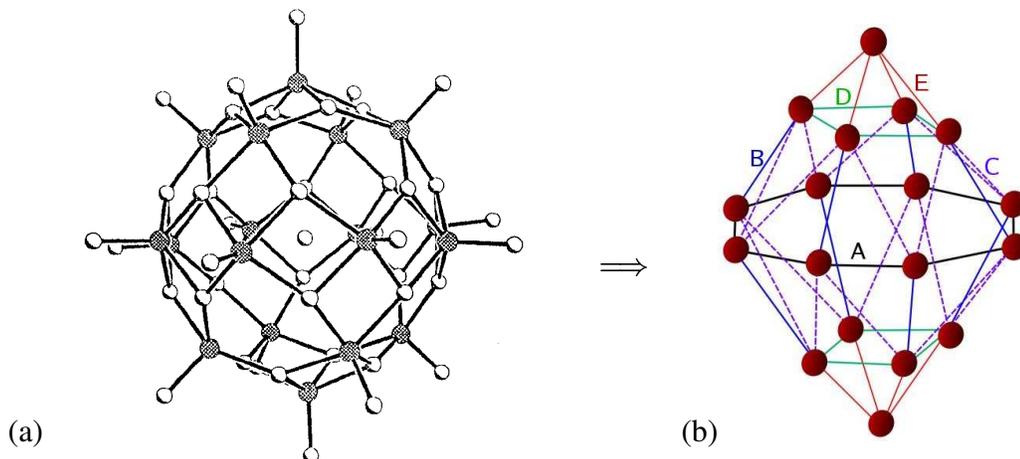
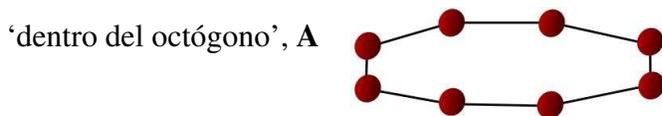
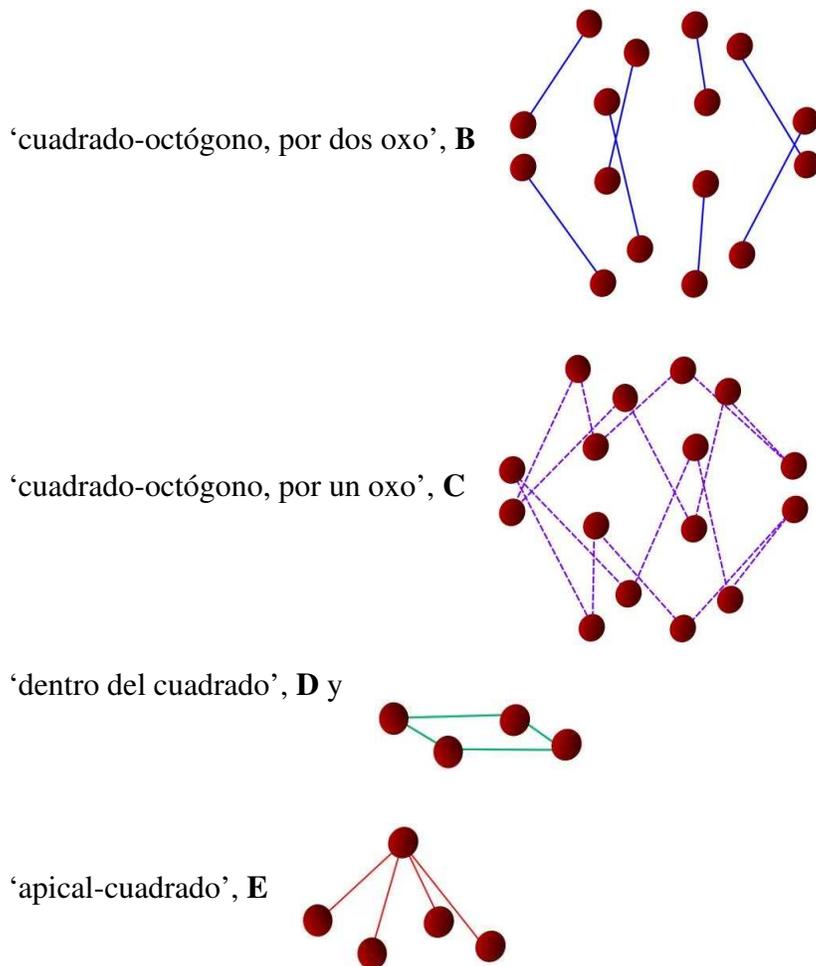
Esquema magnético del V_{18} 

Figura 4.8: Polioxocomplejo V_{18} (a) Estructura molecular: las esferas claras son oxígenos, las oscuras vanadios. (b) Esquema de interacciones magnéticas. Los diferentes tipos de interacciones se marcan en diferentes colores.

En la figura 4.8 vemos la conectividad, teniendo en cuenta interacciones entre primeros vecinos, a partir de la estructura molecular del V_{18} . Podemos apreciar que la estructura de la molécula es muy compleja, con diversas conectividades posibles, a través de uno o dos puentes μ^3 -oxo (primeros vecinos), o a través de caminos V–O–O–V (segundos vecinos). Una primera simplificación del cálculo consistió en despreciar las interacciones entre segundos vecinos, ya que esto reduce considerablemente la talla del problema, y generalmente el canje magnético y la transferencia electrónica es apreciablemente más débil para esos casos.

Considerando los primeros vecinos, conectados directamente a través de V–O–V, hay hasta cinco tipos de interacciones o de ‘pares’ en estos polioxovanadatos:





Las interacciones ‘apical-cuadrado’ (E), ‘cuadrado-octógono, por dos oxo’ (B) y ‘dentro del octógono’ (A) se producen por compartición de aristas (a través de dos puentes oxo). Las interacciones ‘dentro del cuadrado’ (D) y ‘cuadrado-octógono, por un oxo’ (C) se producen por compartición de vértices (a través de un solo puente oxo).

Hamiltoniano modelo

La contribución de canje a la energía se calcula extendiendo la suma de las contribuciones de canje individuales a todas las parejas de centros con ocupación

doble:

$$\hat{H} = -2 \sum_{i=1}^{17} \sum_{j=i+1}^{18} J_{ij} S_i S_j \cdot \delta_i \cdot \delta_j \quad (4.1)$$

donde $\delta_i(\delta_j)$ vale la unidad si hay un electrón en $i(j)$, y se anula en caso contrario.

La contribución a la transferencia electrónica se calcula extendiendo la suma de las contribuciones a todas las parejas de centros con ocupación sencilla:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{17} \sum_{j=i+1}^{18} t_{ij} \cdot \delta_i \cdot (1 - \delta_j) \quad (4.2)$$

4.2.3. Planteamiento del cálculo *ab initio*

Estructura cristalográfica utilizada en el cálculo

Se usaron las posiciones determinadas por cristalografía de rayos X para el compuesto $\text{Cs}_{12}[\text{V}_{18}\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, es decir, una de las estructuras en las que el polioxovanadato V_{18} se encuentra totalmente reducido.

Visto que la dependencia de las propiedades magnéticas entre diferentes miembros de las series $\text{V}_{18}\text{O}_{42}^{n-}$ se limita al estado de oxidación, encontrándose mínimas variaciones al cambiar el clatrato encapsulado¹⁰ o el contraanión, se decidió trabajar con una única estructura, ya que esto, al menos, aseguraba la consistencia entre los ajustes de los diferentes compuestos.

Las posibles variaciones en las constantes de canje y transferencia, entre el compuesto totalmente reducido y el semioxidado:

- por el cambio de la estructura cristalográfica,
- por la diferente disposición de cargas de los contracationes,
- por la diferente carga del polioxocomplejo,

¹⁰Adicionalmente, hemos demostrado en el anión de Keggin que la consideración del clatrato no influye apreciablemente en las propiedades magnéticas en este tipo de polioxocomplejos.[29]

— por la diferente carga del clatrato

son las limitaciones fundamentales de este cálculo. Así pues, los parámetros extraídos para el compuesto totalmente reducido no deben suponerse exactamente iguales para el compuesto semioxidado.

Baños utilizados en el cálculo

Es necesario comprobar que el tamaño de los baños utilizados en este y otros cálculos de compuestos similares era suficiente. Al no encontrar en la bibliografía ningún artículo previo que lo hiciera, se decidió construir baños de varias tallas, y calcular algunos de los parámetros con los diferentes baños, para comprobar si había diferencias significativas. Dos vistas de cada uno de los dos baños utilizados se representan en la figura 4.9.

Para evitar introducir deformaciones artificiales en el campo eléctrico del cristal (el campo de Madelung), se buscó que la forma de los baños fuera lo más esférica posible, y no directamente basada en celdas unidad enteras.

Como la simetría del cristal no es esférica, no se forzó una forma estrictamente esférica en el baño, algo que habría obligado a cortar moléculas, dejando una parte de la molécula dentro del baño y otra fuera. Así, se trabajó siempre con “bolas” de polioxovanadato $V_{18}O_{42}$ completas, incluyendo a sus contracciones más próximos.

Para asegurar que no se incluía ninguna molécula que estuviera más alejada que una que se rechazaba, se procedió de la siguiente forma: se eligió un radio máximo, y se rechazaron todas las moléculas que no estuvieran completamente contenidas en ese radio.

Por este procedimiento, y utilizando el programa comercial CrystalMaker, se preparó un baño formado por una ‘concha’, (figuras 4.9(a) y (b)), y otro que tiene en cuenta una ‘concha’ más, (figuras 4.9(b) y (c)).

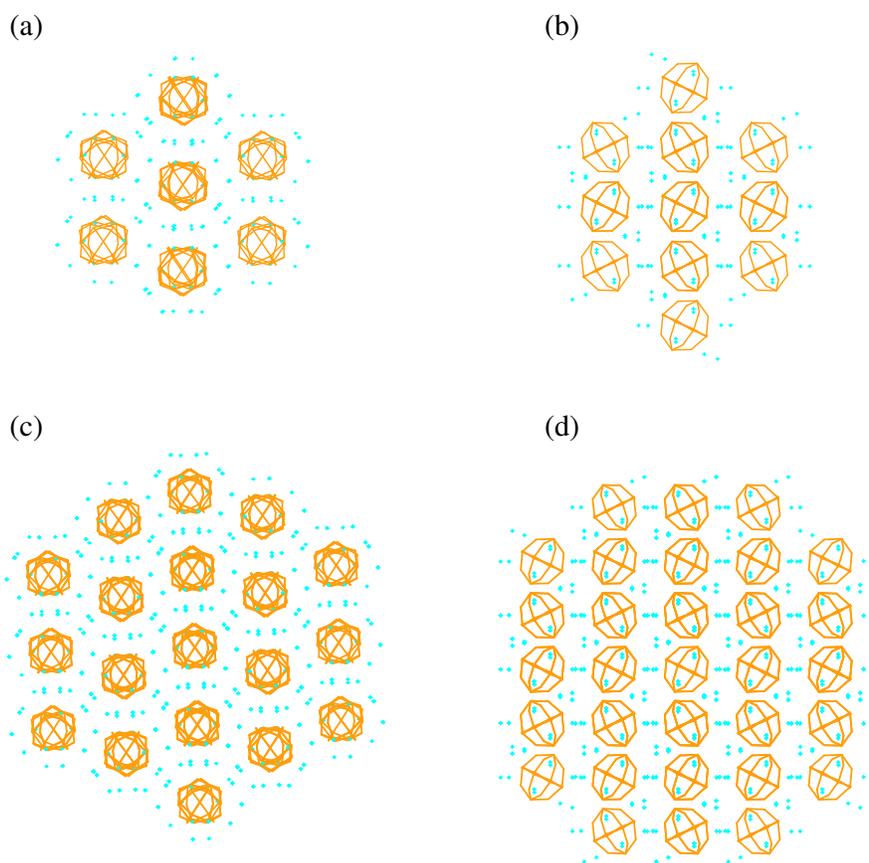


Figura 4.9: Dos vistas de cada uno de los baños de diferentes tallas, usados en los cálculos para la serie de polioxovanadatos $V_{18}O_{42}^{n-}$ (a) y (b), 17 bolas (c) y (d), 69 bolas.

Fragmentos utilizados en el cálculo

Se considera que hay interacciones magnéticas apreciables y posibilidad de transferencia electrónica entre los pares de vanadios enlazados a través de uno o de dos aniones oxo, esto es, con una o dos rutas V–O–V. Las interacciones a mayor distancia que éstas tendrían lugar a través de rutas V–O–O–V, y se estima que serían muy débiles (aunque, en casos concretos, en sólidos extendidos, se ha probado que la influencia de interacciones débiles puede tener una influencia importante).[30]

Idealmente, hay hasta cinco tipos de interacciones o de ‘pares’ en estos polioxovanadatos:

- ‘dentro del octógono’ **A**
- ‘cuadrado-octógono, por dos oxo’, **B**
- ‘cuadrado-octógono, por un oxo’, **C**
- ‘dentro del cuadrado’, **D** y
- ‘apical-cuadrado’ **E**.

Aparecen, destacados en negro dentro de la molécula completa, en la figura 4.10.

Por pequeñas desviaciones cristalográficas, sin embargo, tenemos hasta 25 interacciones diferentes, así que se construyeron 25 fragmentos distintos para los cálculos. Se esperaban resultados similares para interacciones “equivalentes”, pero se consideró una buena oportunidad para establecer correlaciones magneto-estructurales, y como mecanismo de seguridad (una forma de redundancia) para comprobar la consistencia de los cálculos.

Los fragmentos de los tipos **A–B** incluyen a:

- los dos cationes vanadio en interacción,
- los aniones, o el anión oxo puente, según sea una interacción a través de vértices o a través de aristas, a través de los cuales tiene lugar la transferencia electrónica o el canje magnético,

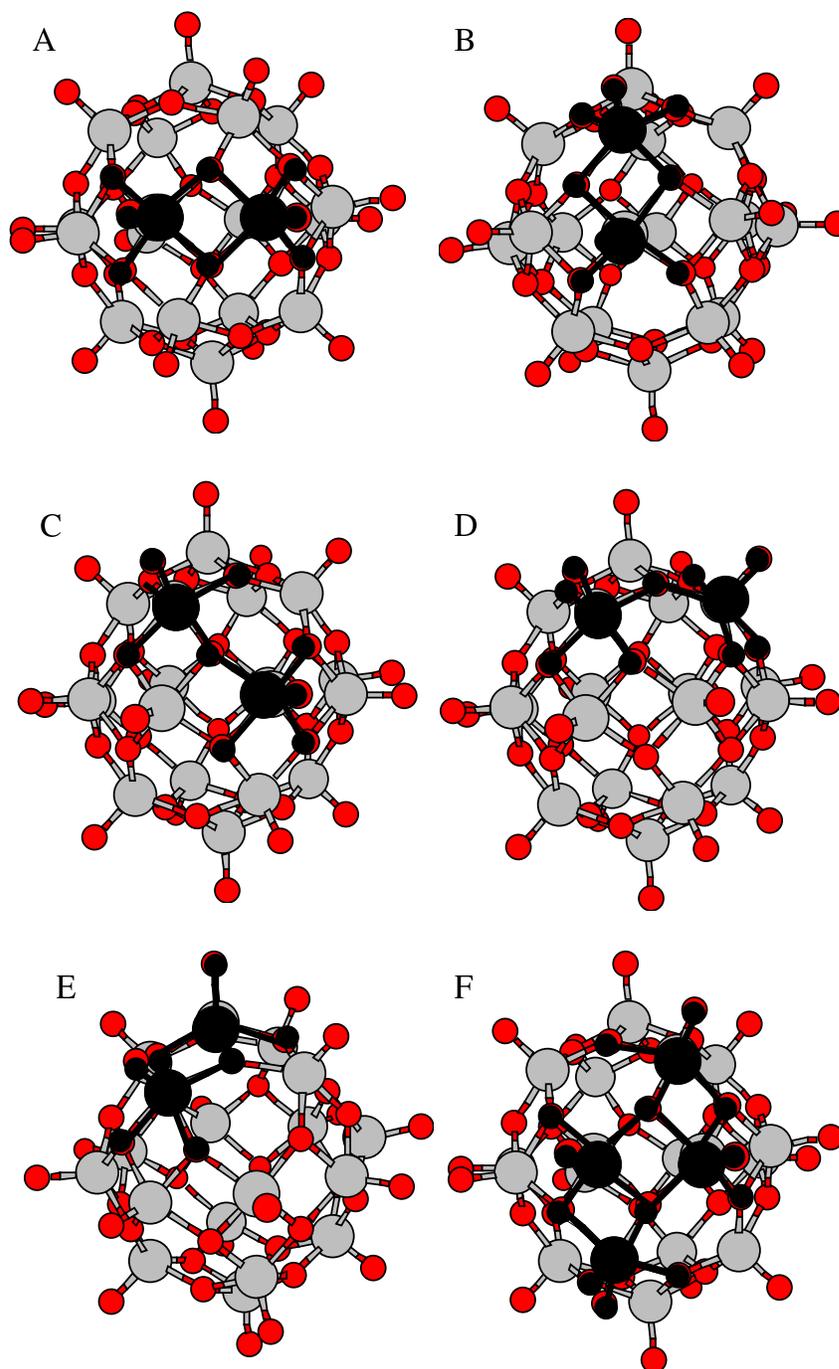


Figura 4.10: Diferentes fragmentos utilizados para los cálculos sobre el polianión $V_{18}O_{42}^{4-}$: **A** 'dentro del octógono' **B** 'cuadrado-octógono, por dos oxo', **C** 'cuadrado-octógono, por un oxo', **D** 'dentro del cuadrado', y **E** 'apical-cuadrado'. **F** fragmento tetranuclear, incluye las interacciones de tipo **A** y **B**.

- los cuatro o seis aniones oxo, dos o tres por vanadio, que los unen a otros vanadios, y
- los dos aniones oxo, uno por cada vanadio, que los coordinan en posición apical, es decir, apuntando al exterior del polioxovanadato, que no participan directamente en el canje.

Es importante notar que los dos vanadios, que son los átomos en los que se localizarán los orbitales implicados en los fenómenos de transferencia electrónica y canje magnético, están enlazados únicamente a otros átomos incluidos en el fragmento. Así, las influencias causadas por modelar los efectos netos del resto de átomos del polioxoanión como cargas puntuales y pseudopotenciales sólo afectarán como un efecto de orden superior a la interacción de nuestro interés (ver figura 4.11).

Como, en varios de los casos, algunos de los aniones oxo responsables del canje están enlazados directamente a cationes vanadio exteriores al fragmento, se preparó un fragmento tetranuclear **F**. De este modo, es posible comprobar la validez de los cálculos, y asegurarse de que el contacto directo del puente con cargas puntuales y pseudopotenciales no influye en la exactitud de los resultados.

Extracción de los parámetros

Los fundamentos de la extracción de los parámetros de canje magnético J y de transferencia electrónica t se recoge en el apartado 3.3.5, página 153. En este caso, se asumieron fragmentos binucleares con un electrón por vanadio para la extracción de J , y se extrajo J como la mitad de la diferencia de energía entre los estados singulete y triplete más bajos en energía. Para la extracción de t , se hicieron cálculos DDCI¹¹ sobre fragmentos binucleares con un electrón para los dos vanadios, para determinar las energías y las funciones de onda de los dobletes de simetría g y u fundamentales. El parámetro t se calculó a partir de la ecuación 3.11.

¹¹Hay detalles sobre estos cálculos en la sección B.3.7 del apéndice, en la página 255, y una explicación sencilla en la sección 3.3.5, en la página 153.

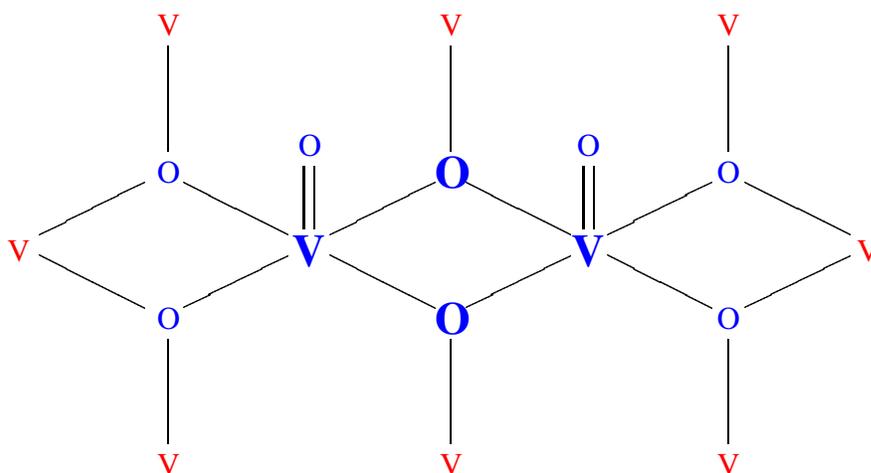
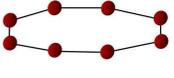
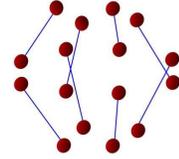


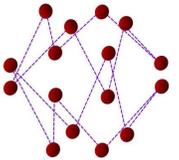
Figura 4.11: Esquema de un fragmento típico utilizado en este trabajo. Los átomos en azul se consideran con cálculos *ab initio*, los átomos en rojo se reproducen con cargas puntuales y pseudopotenciales. Los átomos en grande son los que participan en la transferencia electrónica y el canje magnético.

4.2.4. Resultados de los cálculos *ab initio* sobre el modelo octadecanuclear

Parámetros extraídos

Los parámetros extraídos se recogen en la tabla 4.1

	$J(\text{cm}^{-1})$	$t(\text{cm}^{-1})$		$J(\text{cm}^{-1})$	$t(\text{cm}^{-1})$
A1 (V9-V9')	-32	-872	B1 (V9-V8)	43	-2042
A2 (V9-V6)	-97	-1045	B2 (V6-V5)	49	-772
A3 (V6-V2)	-57	-787	B3 (V3-V1)	57	-775
A4 (V2-V3)	-70	-935	B4 (V2-V7)	53	309
A5 (V3-V3')	-14	-482			

	$J(\text{cm}^{-1})$	$t(\text{cm}^{-1})$
C1 (V9'-V8)	-40	-1571
C2 (V9-V5)	-25	-928
C3 (V2-V5)	-11	-441
C4 (V2-V1)	-40	-2117
C5 (V3-V1')	-2	-905
C6 (V3-V7)	-24	-1290
C7 (V6-V7)	-15	-1004
C8 (V6-V8)	-25	-1477

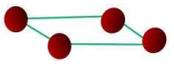
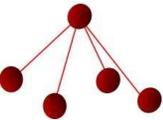
	$J(\text{cm}^{-1})$	$t(\text{cm}^{-1})$		$J(\text{cm}^{-1})$	$t(\text{cm}^{-1})$
D1 (V8'-V5)	-79	-2179	E1 (V8-V4)	-41	-636
D2 (V5-V1)	-83	-1889	E2 (V5-V4')	-105	-1425
D3 (V1'-V7)	-50	-1867	E3 (V1-V4')	-21	-1181
D4 (V7-V8)	-67	-2059	E4 (V7-V4)	-43	-2367

Tabla 4.1: Parámetros de canje magnético y transferencia electrónica extraídos a partir de los cálculos *ab initio* sobre el compuesto V_{18}

Estudios en baños de diferentes tamaños

La tabla 4.2 recoge los resultados de los cálculos de t y J para los baños de la figura 4.9. Se hicieron cálculos para dos tipos de pares: uno de tipo A, que resulta ser una interacción antiferromagnética, y otra de tipo B, que es ferromagnética.

		A	B
J	17 bolas	-64	85
	69 bolas	-59	86
t	17 bolas	-872	-2042
	69 bolas	-897	-2190

Tabla 4.2: Análisis del efecto del baño en las constantes de canje magnético e integrales de salto en fragmentos A1 y B1

4.2.5. Análisis, discusión y primera integración con hamiltonianos modelo

El tamaño de los fragmentos es suficiente

La estrategia de los cálculos en fragmentos embebidos se basa en concentrar la potencia de cálculo en la zona en la que tiene lugar el fenómeno de interés. Así, los dos vanadios entre los que tiene lugar el canje o la transferencia electrónica son de la máxima importancia, como lo son los aniones oxo a través de los cuales se produce la interacción. Sin embargo, los átomos directamente enlazados a los dos vanadios y al oxo tienen una influencia importante sobre la disposición orbital de éstos, por tanto, es conveniente que sean tratados al mismo nivel de cálculo. Los átomos del siguiente nivel de enlace sólo ejercen una perturbación menor, de forma que pueden ser tratados como cargas puntuales y pseudopotenciales sin que la perturbación, que se propaga hasta el centro del sistema, llegue a afectar significativamente al resultado.

El modelo aplicado, sin embargo, tiene un problema: los aniones oxo puente que participan en el canje y la transferencia electrónica están compartidos por tres

caciones vanadio (son μ^3 -oxo). Sin embargo, sólo dos de estos tres vanadios están incluidos en un fragmento dado. De esta forma, hay un vanadio reproducido sólo por una carga puntual y un pseudopotencial enlazado directamente a cada oxo puente.

Para comprobar si esto afectaba significativamente a nuestros resultados, se preparó un fragmento de tamaño superior, considerando a 4 vanadios, y se compararon los parámetros que se extrajeron de éste con los extraídos de los fragmentos diméricos.

El aumento del tamaño del fragmento aumentó considerablemente las exigencias computacionales, hasta hacerlo inabordable a los niveles de cálculo utilizados en el resto de los fragmentos. Así pues, hubo que hacer una serie de simplificaciones adicionales.

Estos cálculos indican que las tendencias, tanto en el signo como en la relación entre los parámetros, se mantienen. Los resultados no se presentan, por considerarse que su exactitud es muy inferior a la del resto de los cálculos recogidos en el trabajo.

El tamaño de los baños es adecuado

Algunos trabajos anteriores [31] indicaban que un cambio en la elección del baño de cargas puntuales puede hacer variar drásticamente los cálculos de parámetros magnéticos. Si el baño no es adecuado, puede inducir efectos artificiales en los niveles de energía del sistema, y, por tanto, en los parámetros que se extraen.

En el caso que nos ocupa, se pudo ver que las diferencias entre los resultados utilizando baños de diferentes tamaños son mínimas (tabla 4.2). Tanto la transferencia electrónica t como el canje magnético J resultan ser prácticamente invariantes al calcularlos con un baño de cargas de una o de dos ‘conchas’ de polioxoaniones.

Así pues, concluimos que cualquiera de estas dos tallas de baño es suficiente para reproducir de forma adecuada la influencia del campo de Madelung sobre las interacciones que estudiamos.

Comparación con otros polioxovanadatos

El cuerpo de datos experimentales disponibles acerca de canje magnético en polioxovanadatos es aún muy limitado. La mayoría de los casos recogidos en la bibliografía, con puentes oxo, hidroxilo, alcoxo o similares, se ha resuelto suponiendo un canje antiferromagnético del orden del orden de $30\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, como vemos en la tabla 4.3 [32].

tipo de puente	V-V(Å)	V-O-V(°)	$J(\text{cm}^{-1})$	Ref.
(OH) ₂	2.97	98	-300	[33]
(OH) ₂	3.03	101.2	-354	[34]
$\mu_3\text{-O}_2$	2.84		-253	[35]
$\mu_3\text{-O}_2$	2.87		-278	[36]
$\mu_3\text{-O}\mu_2\text{-OAs}$	3.01		-62	[35]
$\mu_3\text{-O}\mu_2\text{-OAs}$	3.02		-52	[36]
$\mu_3\text{-O}\mu_2\text{-OAs}$	3.05		-52	[36]
$\mu_2\text{-O}\mu\text{-OAsO}$	3.42		6	[37]
$\mu_2\text{-OAs}_2$	3.06		-8.5	[35]
$\mu_2\text{-OAs}_2$	3.16		6	[37]
$\mu\text{-OAsO}_2$	5.25		-5	[37]
$\mu_3\text{-O}$	3.60		-27.5	[35]
$\mu_3\text{-O}$	3.68		-104	[36]
$\mu_3\text{-O}$	3.73		-104	[36]
$\mu\text{-OAsO}$	5.28		6	[37]
$\mu\text{-OAsO}$	5.70		-31.5	[38]

Tabla 4.3: Parámetros de canje magnético para distintos polioxovanadatos.

Como contraejemplos principales, encontramos los vanadatos con estructuras en cadenas tipo *ladder*, en los cuales es común encontrar interacciones ferromagnéticas entre las cadenas, si bien hay que tener en cuenta que la disposición de los vanadilos en estos casos es *anti-ortogonal*, y no *sin-ortogonal*, como en el caso que nos ocupa.

Muy recientemente [39], se han realizado cálculos teóricos sobre dímeros de vanadilo unidos por puentes hidroxilo y alcoxo, en diferentes disposiciones, y se

obtuvieron correlaciones magneto-estructurales. En la disposición correspondiente a los dímeros del sistema V_{18} (*syn-ortogonal*), se obtuvieron resultados similares a los de este trabajo:

- predominancia de las interacciones antiferromagnéticas, con algunos casos de interacciones ferromagnéticas, y
- correlaciones positivas entre el ferromagnetismo y el ángulo V–O–V, así como entre el ferromagnetismo y la distancia V–V.

Estos resultados avalan la posibilidad de encontrar interacciones ferromagnéticas, y, sobre todo, la tendencia a que el comportamiento antiferromagnético disminuya con el alejamiento entre los vanadíos. Por otra parte, podemos, sin duda, descartar la posibilidad de que las interacciones de tipo apical-cuadrado sean similares a las del tipo cuadrado-octámero, como suponían los autores originales, pese a que las dos sean a través de dobles puentes oxo.

Se establecen correlaciones magneto-estructurales

Habiendo comprobado la invarianza de los resultados con el tamaño del baño y de los fragmentos (como se ve en las secciones anteriores), se buscaron correlaciones magneto-estructurales para tratar de racionalizar el origen de este comportamiento.

Se representó el canje magnético J extraído frente a parámetros estructurales que pudieran ser relevantes, como el ángulo vanadio-oxígeno-vanadio, o la distancia vanadio-vanadio.

Correlación del canje con el ángulo Vanadio-Oxígeno-Vanadio Es posible establecer correlaciones magneto-estructurales entre los parámetros de canje calculados para los distintos pares y el ángulo V– μ –O–V, tanto para los pares que comparten aristas, en la figura 4.12, como para los unidos por vértices, en la figura 4.13.

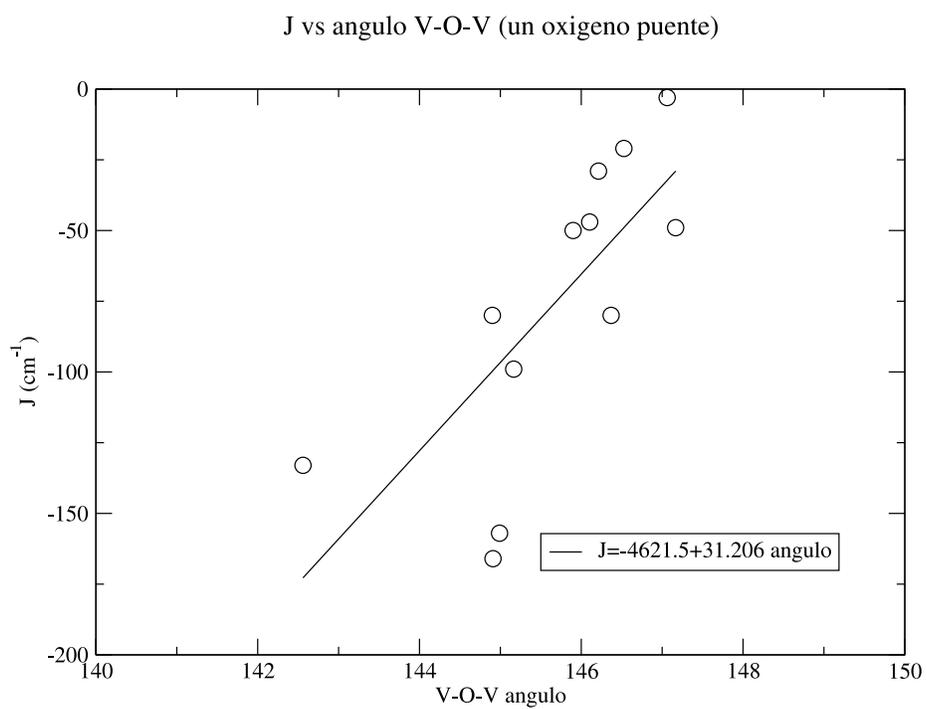


Figura 4.12: Correlación magneto-estructural entre el ángulo V–O–V y el canje magnético, para los pares unidos por vértices (un oxígeno puente).

En la figura 4.12 vemos la correlación entre el ángulo V–O–V y el canje magnético, para los pares unidos por vértices (ángulos grandes). Vemos que la correlación es apreciable y positiva, y que, si bien todos los pares unidos por un oxo puente presentan un canje antiferromagnético, éste presenta variaciones muy importantes.

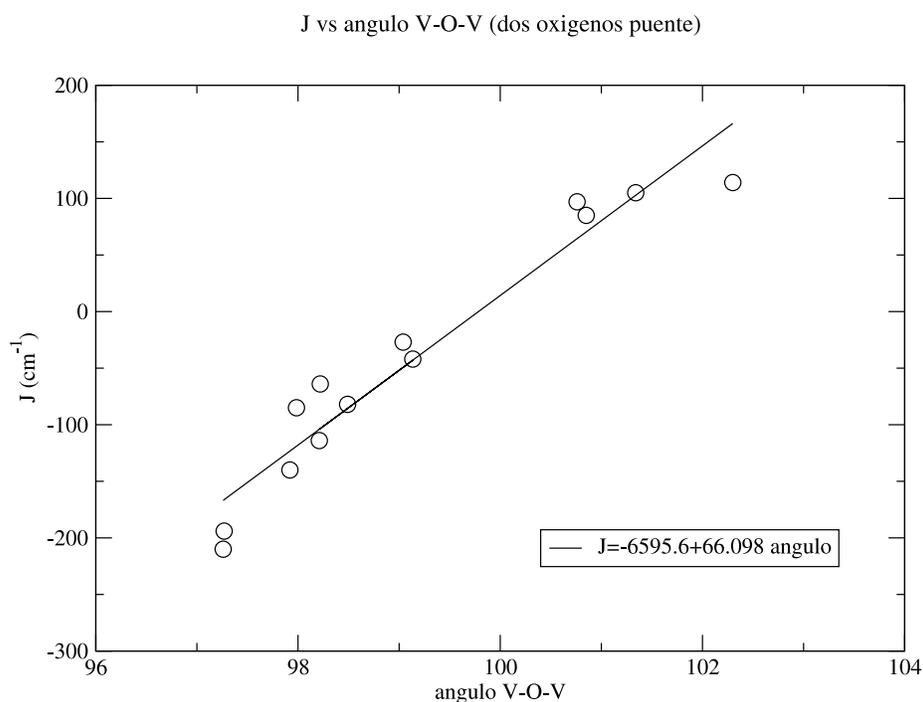


Figura 4.13: Correlación magneto-estructural entre el ángulo V–O–V y el canje magnético, para los pares unidos por aristas (dos oxígenos puente).

En la figura 4.13 vemos la correlación entre el ángulo V–O–V y el canje magnético, para los pares unidos por aristas (ángulos pequeños). Vemos que la correlación es buena y positiva, y que las variaciones del ángulo llegan a traducirse en un cambio de signo del canje, de antiferromagnético a ferromagnético.

Correlación del canje con la distancia Vanadio-Vanadio Como se muestra en la figura 4.14, en los pares que comparten aristas, se puede establecer una correlación magnetoestructural clara entre la distancia vanadio-vanadio y el canje magnético entre ellos. De esta forma, vemos que el canje ferromagnético calculado corresponde con la evolución a partir de los otros canjes antiferromagnéticos.

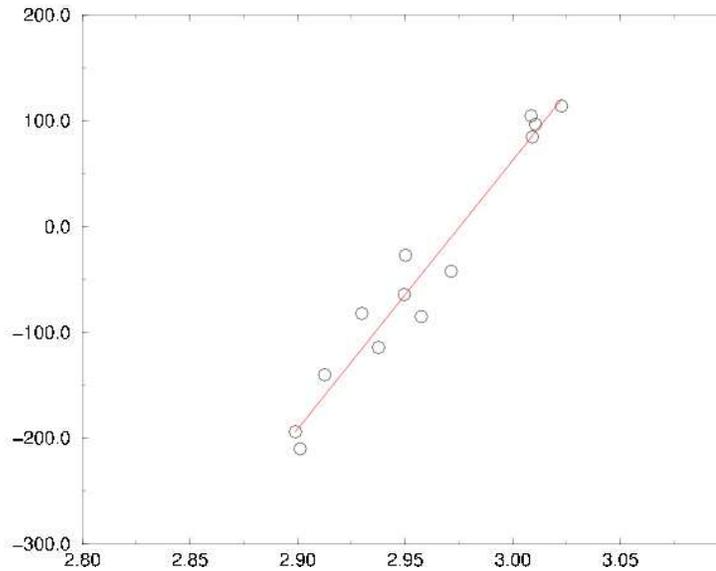


Figura 4.14: Correlación entre la distancia vanadio-vanadio y el canje magnético calculado entre ellos, para pares que comparten aristas.

Evolución de los orbitales moleculares

Como complemento a las correlaciones magneto-estructurales, y para facilitar su interpretación, la evolución del canje magnético también puede ser visualizada a través de los orbitales activos. En la figura 4.15 vemos las combinaciones en fase y fuera de fase de los orbitales $3d_{x^2-y^2}$.

Se puede apreciar cómo un solapamiento decreciente en los orbitales en fase va acompañado de un canje antiferromagnético decreciente, terminando en canje ferromagnético para el caso de la interacción de tipo B. Este comportamiento es totalmente consistente con la teoría de orbitales moleculares y con los modelos sencillos de Anderson y de Goodenough-Kanamori: un solapamiento en fase supone una forma de enlace débil, y potencia un acoplamiento antiferromagnético de los espines, y sólo si el solapamiento en fase es muy débil puede prevalecer el solapamiento fuera de fase, que favorece un alineamiento ferromagnético.

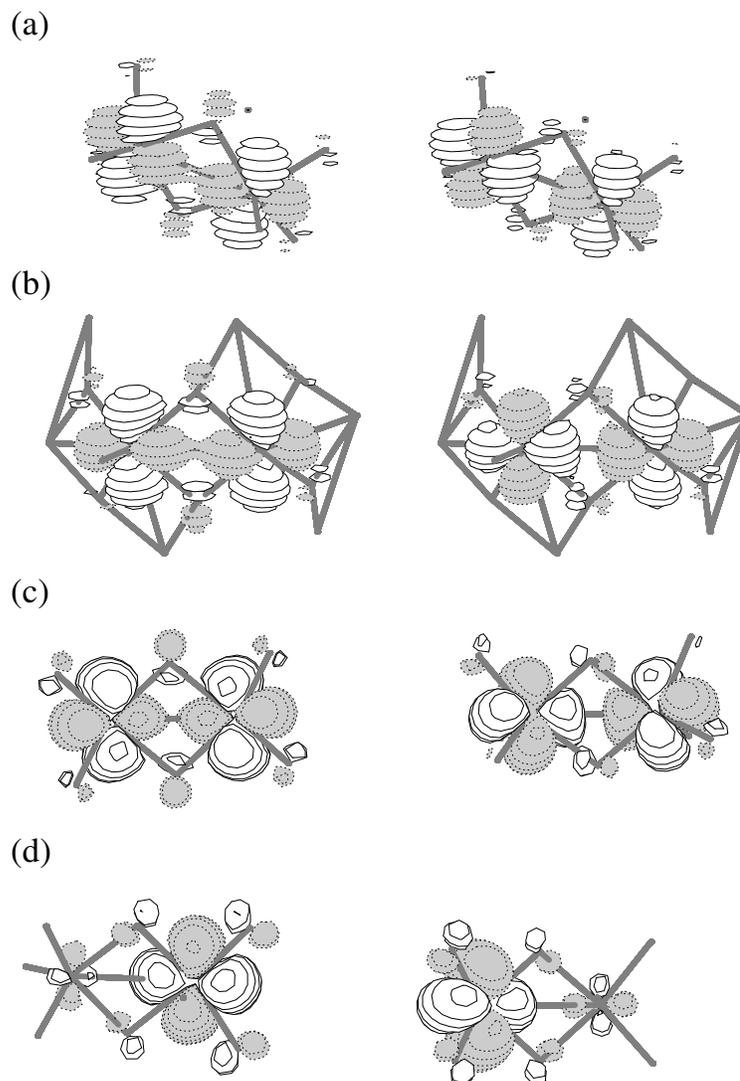


Figura 4.15: Orbitales activos para los fragmentos (a) E2 (apical-cuadrado, por dos oxos puentes), (b) A2, (c) A1 (dentro del octógono, por dos oxos puente, ambos) y (d) B1 (cuadrado-octógono, por dos oxos puentes), con constantes de canje magnético -105 , -97 , -32 y $+42.5 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. A la izquierda se muestran las combinaciones en fase de los orbitales $3d_{x^2-y^2}$, a la derecha las combinaciones fuera de fase.

Alteración del canje magnético con la oxidación

Aunque no se realizó un estudio completo, los cálculos preliminares, recogidos en la tabla 4.4 indican que la introducción de huecos (cargas positivas) en la estructura de polioxovanadatos tiende a hacer el canje alrededor de un 10% más antiferromagnético, así que éste también es un factor a considerar a la hora de racionalizar el comportamiento del compuesto semioxidado.

posición del hueco	A	B	E	C	D
sin dopar	-180	49	-203	-45	-103
anillo de 8	-194	36	-253	-9, -67	-128, -121
anillo de 4	-200	49	-222	-72, -43	-93
apical	-173	54	-210	-67, -42	-55
anillo de 8 y apical	-205	40	-264	-22, -78	-74
anillo de 4 y 8M-ring	-245	40	-254	—	-119
anillo de 4 y apical	-207	54	-228	-95	-48

Tabla 4.4: Efecto de la oxidación en el canje magnético: parámetros de canje magnético de las distintas interacciones, sin dopar y con huecos positivos, en diferentes posiciones en las cercanías de la interacción. En los casos en los que se dan dos valores, estos corresponden a diferentes posiciones del hueco.

Integración con modelos efectivos y datos experimentales

Los hamiltonianos modelo son los descritos en el apartado 4.1, en los que t son los parámetros de transferencia, que en nuestros cálculos tomamos de los cálculos *ab initio* de apartado anterior, J son los parámetros de canje, que también tomamos de los cálculos a partir de primeros principios, y V son las repulsiones interelectrónicas, que en este trabajo estimamos como repulsiones de Coulomb de cargas puntuales. Hay que notar que las estimaciones de repulsión entre cargas puntuales, a diferencia de los cálculos *ab initio*, son poco fiables y sólo pueden indicar un orden de magnitud.

Ajuste de parámetros de canje magnético J

Partiendo del conjunto de parámetros de canje extraído por los cálculos *ab initio*, se procedió a un ajuste de los mismos hasta reproducir los datos magnéticos experimentales disponibles. Se permitió una variación de hasta un 10% sobre los valores *ab initio*. Los mejores resultados se recogen en la tabla 4.5, y la correspondencia con los datos experimentales se ve en la figura 4.16.

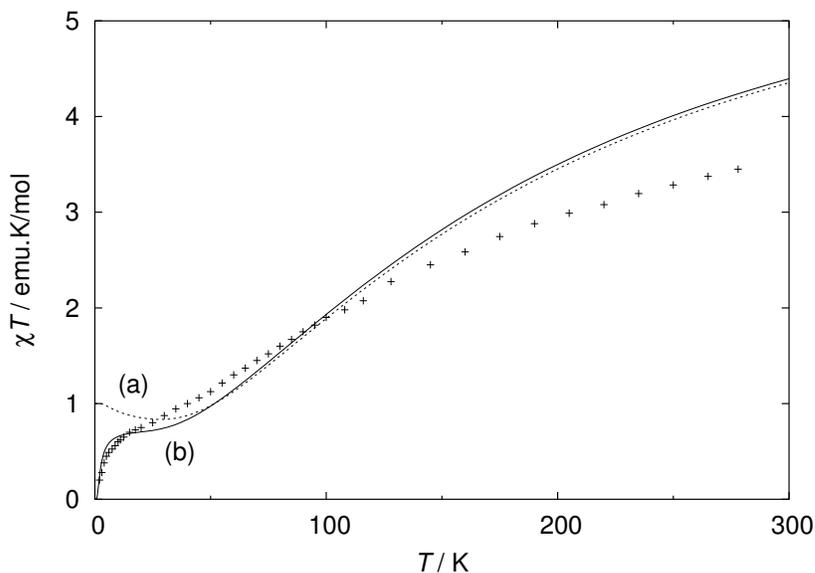
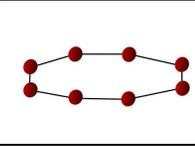
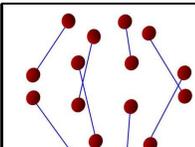
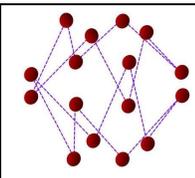


Figura 4.16: Comparación entre la susceptibilidad magnética experimental (+) y calculada, con los parámetros *ab initio* (a) y con los ajustes (b), para el sistema V_{18} (totalmente reducido).

La correspondencia general es buena. Por una parte, el comportamiento cualitativo es el mismo, con un acoplamiento antiferromagnético fuerte, que lleva a un estado fundamental de bajo espín ($S = 1$ para la estimación de parámetros *ab initio*, $S = 0$ para los datos experimentales y para el ajuste). Por otra, incluso se llega a reproducir la diferencia de energía singulete-triplete, expresada como la forma y posición del hombro que aparece a baja temperatura. La forma de la curva indica, tanto en las medidas experimentales como en los cálculos teóricos, un esquema general de niveles de espín n superiores son accesibles a temperatura ambiente. en el que los niveles de espín superiores son accesibles a temperatura ambiente.

	$J(\text{cm}^{-1})$		$J(\text{cm}^{-1})$
A1 (V9-V9')	-32	B1 (V9-V8)	43
A2 (V9-V6)	-97	B2 (V6-V5)	49
A3 (V6-V2)	-57	B3 (V3-V1)	57
A4 (V2-V3)	-70	B4 (V2-V7)	53
A5 (V3-V3')	-14		

	$J(\text{cm}^{-1})$
C1 (V9'-V8)	-44
C2 (V9-V5)	-28
C3 (V2-V5)	-12
C4 (V2-V1)	-44
C5 (V3-V1')	-2
C6 (V3-V7)	-26
C7 (V6-V7)	-16
C8 (V6-V8)	-27

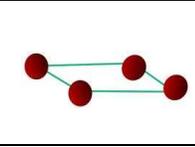
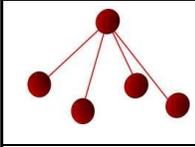
	$J(\text{cm}^{-1})$		$J(\text{cm}^{-1})$
D1 (V8'-V5)	-63	E1 (V8-V4)	-45
D2 (V5-V1)	-66	E2 (V5-V4')	-116
D3 (V1'-V7)	-40	E3 (V1-V4')	-23
D4 (V7-V8)	-53	E4 (V7-V4)	-47

Tabla 4.5: Parámetros de canje magnético ajustados a partir de los valores *ab initio*, teniendo en cuenta las propiedades magnéticas del sistema V_{18} (totalmente reducido).

Recorte de distribuciones para el ajuste de parámetros de transferencia electrónica t

Los tamaños de matrices a diagonalizar en sistemas de valencia mixta crecen rápidamente con el número de electrones. En el caso que nos ocupa, la deslocalización de 10 electrones en 18 centros produce 43748 posibles distribuciones, que multiplicadas por las 1024 posibles disposiciones de 10 espines, nos llevan a matrices para cada valor de S de traza del orden de 10^6 a diagonalizar, algo muy lejos de nuestra capacidad computacional. Está claro que la mayoría de estas distribuciones electrónicas contribuirán poco a los estados accesibles a temperatura ambiente, por ser de muy alta energía (ver figura 4.17).

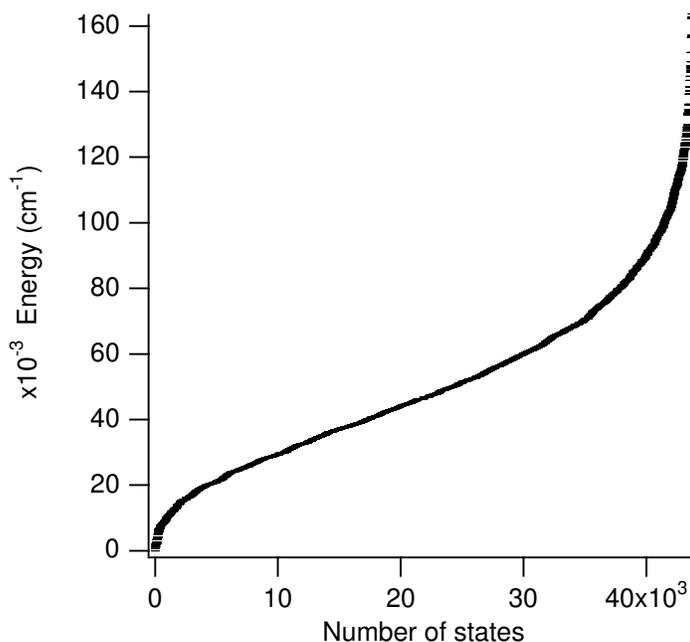


Figura 4.17: Dispersión de niveles de energía de 10 electrones en el V_{18}

Parece, por tanto, razonable, dejar de tener en cuenta a aquellas distribuciones electrónicas que presenten una gran repulsión de Coulomb, puesto que esto no afectará sensiblemente a nuestro resultado, y de esta forma conseguimos matrices resolubles con la potencia computacional a nuestro alcance.

Resulta imposible lograr un ajuste unívoco de parámetros de transferencia electrónica con este modelo

Se resolvió el sistema para números de estados progresivamente mayores, buscando la convergencia de los resultados. Sin embargo, se encontró un límite práctico alrededor de las 200 distribuciones ($\times 1024$ microestados), punto en el cual no se había alcanzado la convergencia. Efectivamente, la magnitud de los parámetros de transferencia es tal que las distribuciones que se estaban dejando de considerar deberían mezclarse con el estado fundamental.

En consecuencia, los resultados de estos cálculos no sirvieron para nuestro estudio, y hubo que escoger una simplificación alternativa, que se presenta en la siguiente sección.

Adicionalmente, hay tres factores cuya combinación habría hecho muy difícil la resolución unívoca de este problema con el modelo planteado:

1. Aunque se hallen agrupados en cinco tipos de interacciones, en principio similares por simetría, los cálculos de primeros principios revelan que las interacciones no son homogéneas dentro de cada grupo, de forma que no se pueden considerar iguales. Los cálculos con hamiltonianos modelo, por otra parte, muestran que la consideración en detalle de las interacciones tiene una influencia importante sobre las propiedades magnéticas calculadas. Así pues, nos encontramos con 25 rutas de transferencia distintas.
2. En las condiciones restringidas que se detallan en el apartado anterior, se consumen aproximadamente 20h de tiempo de cálculo en la estación de trabajo Cray-Silicon Graphics tiberio.ci.uv.es por cada cálculo. Así pues, aún una exploración preliminar de 5+5 parámetros lleva varias semanas, y una exploración de los 25+25 tardaría del orden de años.
3. Por último, los datos experimentales disponibles son muy limitados, de manera que, incluso partiendo de los parámetros calculados por métodos *ab initio*, y si se obtuviera un ajuste razonable tras la vasta exploración necesaria, no hay garantías de superar el problema de sobreparametrización.

4.2.6. Preparación de un modelo decanuclear

De 18 centros a 10

Ante la imposibilidad práctica de resolver el sistema de valencia mixta completo, se optó por un sistema modelo, simplificado, en el que reproducir cualitativamente los efectos en estudio.

Para mantener en la medida de lo posible la estructura magnética del sistema de 18 centros, se dividió el modelo a través de un plano de simetría vertical. Se obtiene un modelo de nuclearidad 10 que conserva las cinco rutas de canje y transferencia, como se muestra en el siguiente apartado.

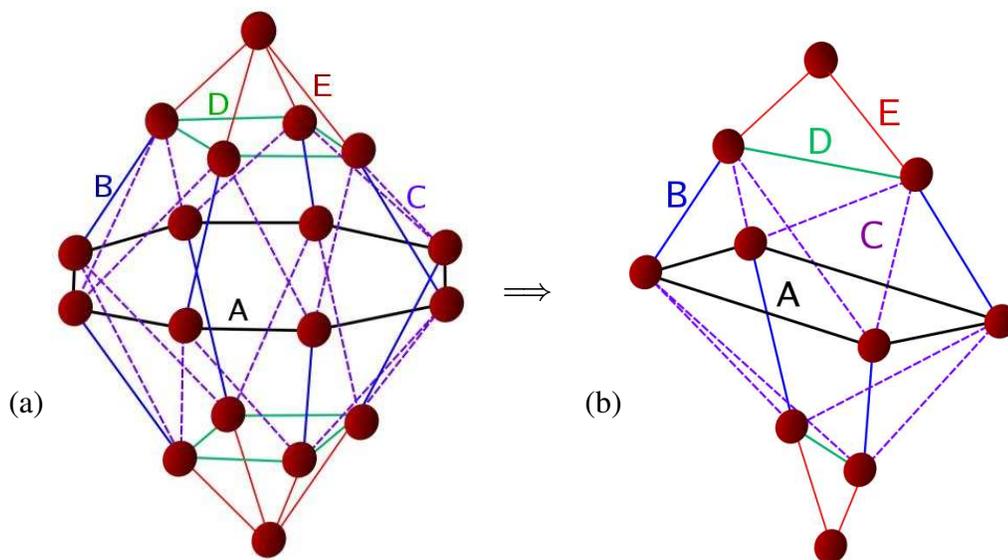


Figura 4.18: Reducción del modelo de 18 centros (a), prácticamente inabordable, a uno de 10 centros (b).

La figura 4.18 muestra la relación entre el modelo para el sistema completo V_{18} y para el sistema simplificado V_{10} .

Topología del modelo frente a la topología original

La simplificación del sistema, con la reducción de la nuclearidad desde 18 hasta 10, se llevó a cabo de la forma en que implicara cambios mínimos en la topología magnética.

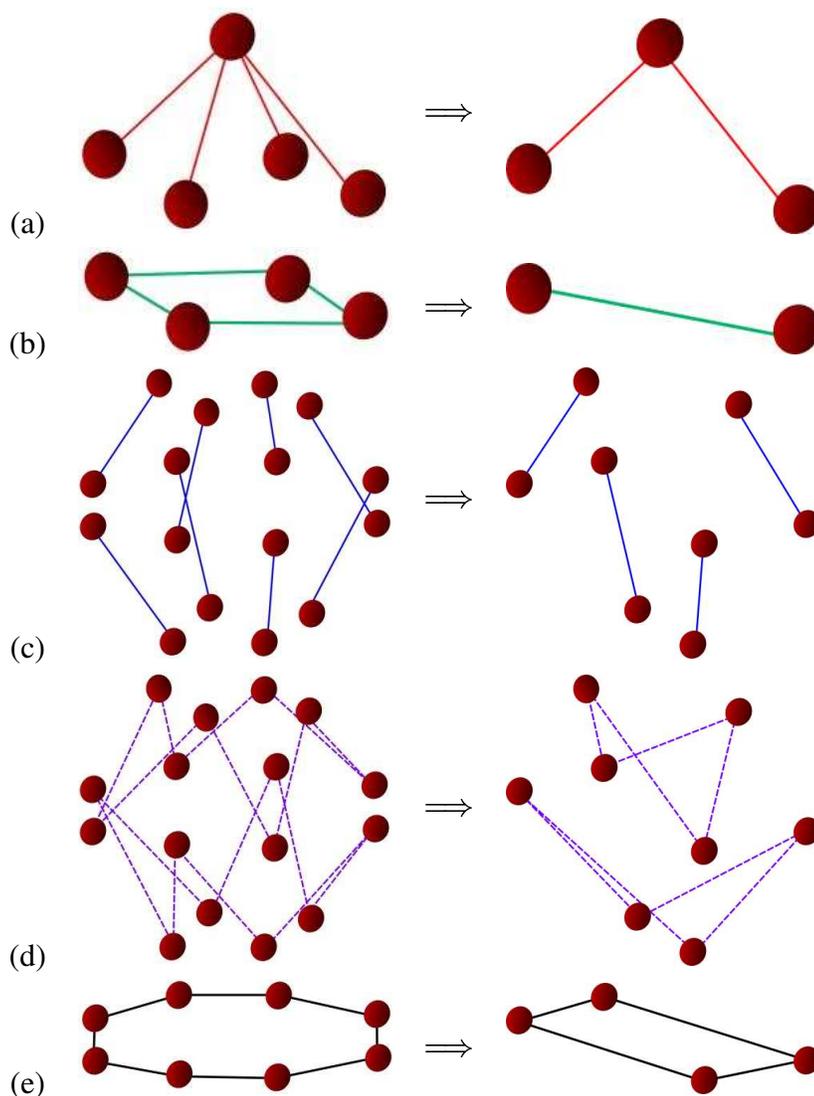


Figura 4.19: Correspondencia de las rutas de canje y transferencia desde el modelo de 18 centros al de 10.

Como vemos en la figura 4.19, se mantienen los cinco tipos de rutas de canje y transferencia. Esto hace posible que traslademos el signo y las relaciones entre los

parámetros estimados teóricamente para el modelo V_{18} .

De igual forma, encontramos análogos para los tres tipos de polígonos de frustración de espín (dos triángulos y un pentágono),¹² como vemos en la figura 4.20.

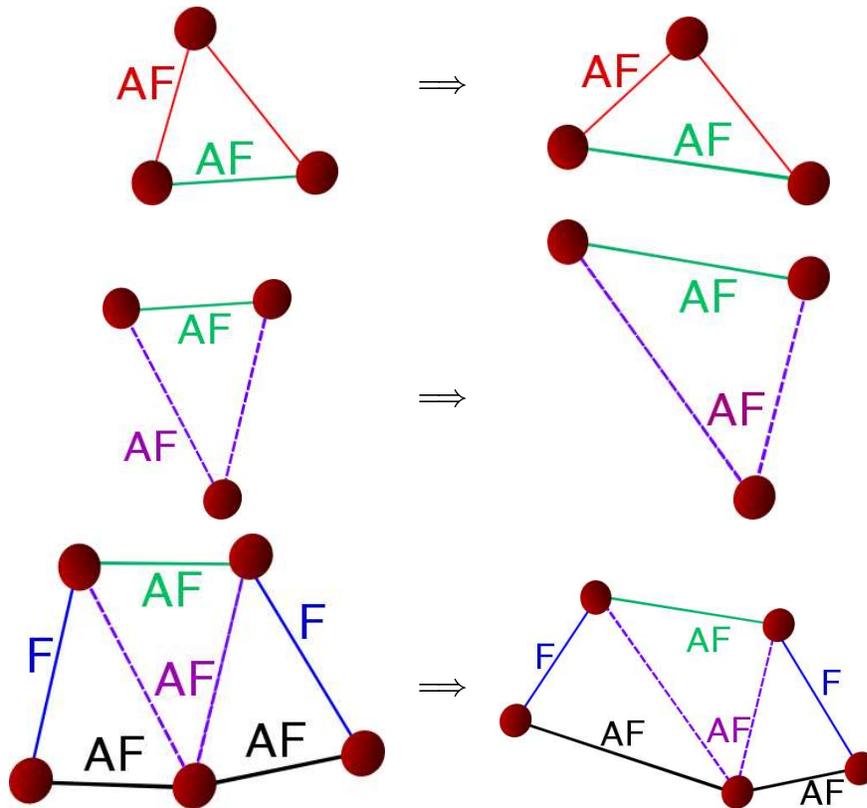


Figura 4.20: Correspondencia de los polígonos de frustración de espín desde el modelo de 18 centros al de 10.

Por tanto, aunque en ningún modo este modelo puede servir para hacer razonamientos cuantitativos, sí es de esperar que los comportamientos cualitativos relacionados con el esquema de conectividad sean reproducidos.

¹²Los triángulos de frustración de espín (los dos primeros casos) son tres espines conectados entre sí por interacciones antiferromagnéticas. El que he llamado “pentágono de frustración de espín” consiste en cinco espines conectados entre sí por dos interacciones ferro y tres antiferromagnéticas. Esta estructura tampoco permite una disposición de los espines en la que no se contradiga al menos a una de las interacciones.

Criterio de elección de los parámetros

La simplificación del modelo hace que pierda sentido el tratar cada interacción individualmente, de forma que se agruparon en los cinco tipos que se muestran en la figura 4.19:

- apical-díada
- díada-tétrada, conexiones simples
- díada-tétrada, conexiones dobles
- dentro de la díada
- dentro de la tétrada

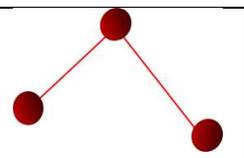
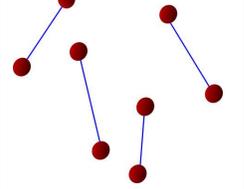
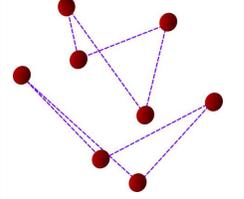
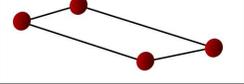
interacción	J	t
	$-63,5cm^{-1}$	$-1471cm^{-1}$
	$-61,0cm^{-1}$	$-1787cm^{-1}$
	$55,5cm^{-1}$	$-820cm^{-1}$
	$-31,8cm^{-1}$	$-1276cm^{-1}$
	$-59,4cm^{-1}$	$-824cm^{-1}$

Tabla 4.6: Valores de los parámetros de canje y transferencia escogidos para el modelo V_{10} .

Se eligió promediar los parámetros de canje que habían sido ajustadas para reproducir el comportamiento magnético del V_{18} . Los parámetros de transferencia electrónica se adecuaron a los de canje, teniendo en cuenta la relación $J = \frac{t^2}{U}$, dentro del modelo sencillo de Anderson:

$$t_{ajustada} = t_{abinitio} \cdot \sqrt{\frac{J_{ajustada}}{J_{abinitio}}} \quad (4.3)$$

Finalmente, se consideró el incremento del canje antiferromagnético de un 10 % obtenido en los cálculos *ab initio* (ver sección 4.2.5, página 189). Los parámetros así calculados se recogen en la tabla 4.6.

Es importante notar que, pese a que el modelo recoge bien los patrones de conectividad y frustración de espín, el haber promediado los parámetros puede tener una influencia importante sobre este fenómeno.

Población electrónica del modelo

Consecuentemente con la reducción de centros, se redujo la población electrónica del modelo decanuclear en comparación con el octadecanuclear. El sistema semioxidado, con 10 electrones en 18 centros, supone un problema interesante, ya que no es posible aplicar sencillamente un factor $\cdot \frac{1}{1,8}$, como se hizo en el número de centros, por obtenerse un número fraccionario de electrones. Tampoco parece razonable dividir entre dos, ya que se obtendrían poblaciones electrónicas impares, fundamentalmente diferentes en su comportamiento a las pares: pasa a ser imposible obtener un estado fundamental diamagnético, por ejemplo.

Como solución de compromiso, se supuso una población de 6 electrones en 10 centros como análoga a 10 electrones en 18 centros.

También es posible racionalizar magnetoquímicamente esta solución, asumiendo que las dos posiciones apicales son especiales, análogamente a como se procedió al reducir la nuclearidad. Es posible presumir que estas posiciones no intervienen decisivamente en los procesos de deslocalización electrónica. Si se consideran co-

mo ocupados por electrones en todos los casos, esto nos dejaría con la conversión $(16 + 2) \rightarrow (8 + 2)$, para el caso totalmente reducido, y $(8 + 2) \rightarrow (4 + 2)$, para el caso semioxidado.

Condiciones de cálculo

Con el modelo V_{10} , y parámetros promediados a partir de los que se estimaron por cálculos *ab initio*, se hicieron cálculos en tres condiciones distintas:

reducido: 10 electrones en 10 centros, o modelo completamente reducido, análogo al de 18 electrones en 18 centros del V_{18} . Con este cálculo se buscaba comprobar si el comportamiento cualitativo (acoplamiento antiferromagnético) era reproducido.

semioxidado-sin-t: 6 electrones en 10 centros, o modelo semioxidado, considerando únicamente el canje magnético. Se buscaba el análisis de la influencia del aumento del estado de oxidación en el momento magnético. La introducción de huecos electrónicos sin consideración de la transferencia electrónica se introdujo para analizar el efecto del alivio de las frustraciones de espín, así como de la disminución de momentos magnéticos totales.

semioxidado: 6 electrones en 10 centros, o modelo semioxidado, considerando transferencia electrónica además de canje magnético. La comparación de este caso con el anterior puede ayudar a aislar el efecto de la transferencia electrónica.

4.2.7. Resultados y discusión de los cálculos *ab initio* sobre el modelo decanuclear

Niveles de energía y χT a alta temperatura

Se resolvió el sistema para parámetros en un rango alrededor de los recogidos en la tabla 4.6, y se llegó a la conclusión de que pequeñas variaciones en el canje

magnético hacían oscilar al estado fundamental entre ferro- y antiferromagnético, así como el comportamiento magnético a baja temperatura. Dado que los parámetros de transferencia son dominantes frente a los de canje en este sistema, es de esperar que los primeros sean decisivos a alta temperatura, mientras que los segundos afecten al estado fundamental y a las bajas temperaturas. Adicionalmente, hay que considerar que la reproducción de los fenómenos de frustración de espín puede verse limitada por la obligación de homogeneizar los parámetros.

En la figura 4.21 se recogen los niveles de energía calculados para el conjunto de parámetros de la tabla 4.6, para los tres casos considerados (**reducido**, **semioxidado-sin-t** y **semioxidado**), y los productos $\chi_m T$ a temperatura ambiente correspondientes.

Para el sistema con 10 electrones en 10 centros, vemos que son accesibles térmicamente los niveles de espín 0, 1 y 2 (y, con menor población, incluso el $S=3$). El producto $\chi_m T$ a temperatura ambiente es de $2,9 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$. El valor absoluto no guarda una relación directa con el del sistema completo V_{18} ($> 3,2$), pero veremos que su evolución sí que es interesante.

Podemos ver que la retirada de electrones propicia la aparición de muchos nuevos niveles de energía, para todos los estados de espín, y que aumenta significativamente la diferencia de energía singlete-triplete, pero los niveles de $S = 2$ siguen siendo relativamente accesibles a temperatura ambiente. Hay que destacar el hecho de que la forma del esquema de niveles de energía se mantiene, y sólo cambia la escala de espín. Veremos que este hecho se refleja en las curvas de susceptibilidad magnética frente a la temperatura. La señal magnética a temperatura ambiente se ha reducido en la misma magnitud que el número de electrones desapareados. De esta forma, podemos concluir que los fenómenos de frustración de espín no tienen una influencia neta apreciable en las propiedades magnéticas a alta temperatura en este sistema.

Sin embargo, al introducir la transferencia electrónica, la forma del esquema de niveles de energía cambia totalmente: se estabilizan sensiblemente los estados singlete y triplete, y la diferencia de energía entre el estado singlete fundamental y el primer estado quintuplete se hace de más de 600 K. Naturalmente, los únicos estados apreciablemente poblados a temperatura ambiente son los de $S = 0$ y $S = 1$,

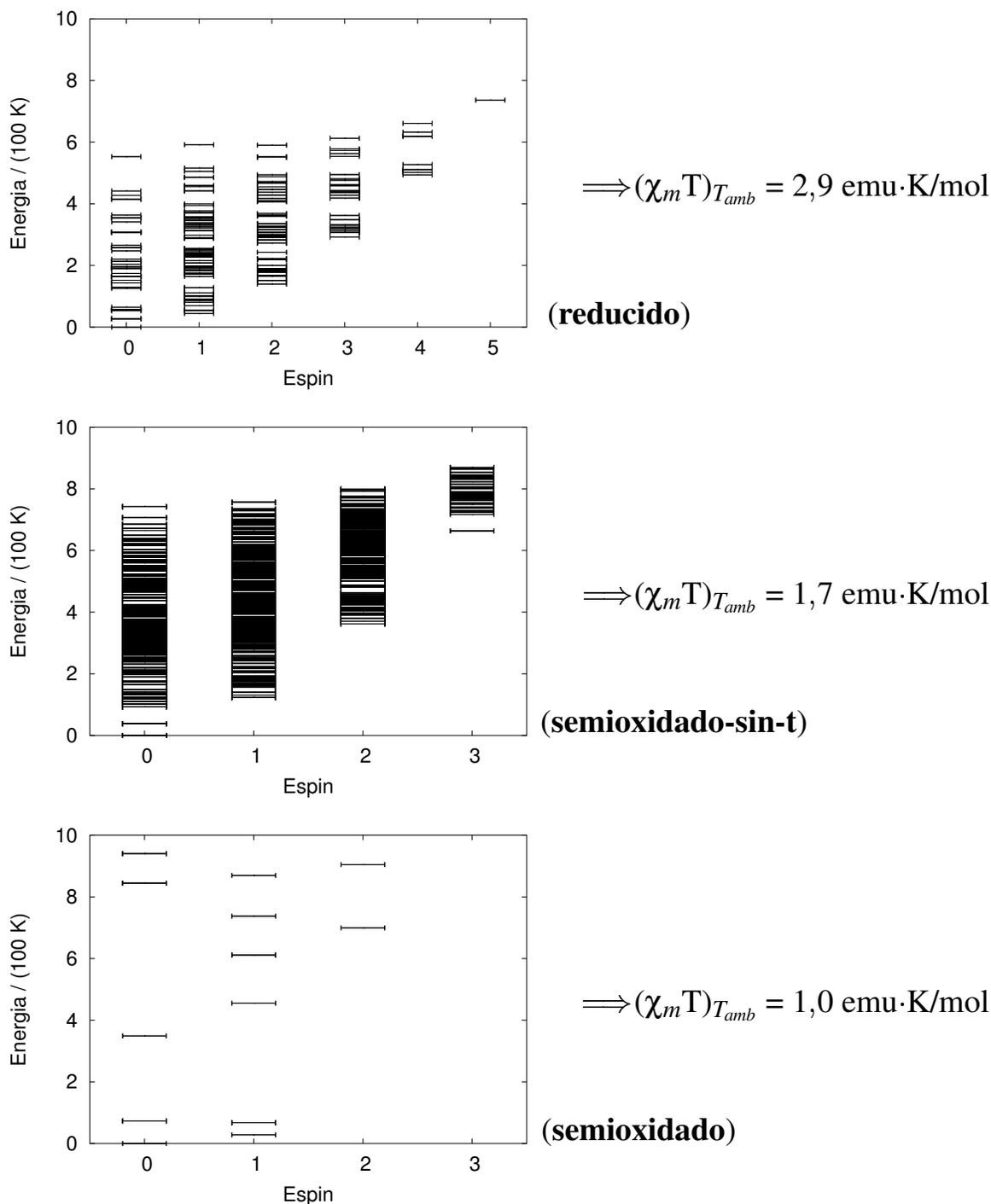


Figura 4.21: Niveles de energía de espín normalizados y producto $\chi_m T$ a temperatura ambiente resultante, para el modelo V_{10} con 10 electrones desapareados (**reducido**), con 6 electrones desapareados, acoplados por canje magnético (**semioxidado-sin-t**) y con 6 electrones itinerantes, acoplados por canje magnético y transferencia electrónica (**semioxidado**)

con lo que el producto $\chi_m T$ no supera la unidad, coincidiendo así con el resultado experimental. Esto indica que la interacción entre canje magnético y transferencia electrónica puede ser de gran importancia para el comportamiento magnético a alta temperatura de la serie de compuestos $V_{18}O_{42}^{n-}$, como era de esperar por la magnitud de los parámetros implicados.

Para el modelo simplificado V_{10} , y, en la medida en que los resultados sean trasladables, para el sistema completo V_{18} , podemos hacer la siguiente racionalización:

- Los parámetros de transferencia electrónica son un orden de magnitud mayores que los de canje magnético, y, por tanto, serán los dominantes a temperatura ambiente. El efecto principal de la transferencia electrónica es estabilizar los estados de $S = 0$ y $S = 1$. Este efecto parece totalmente paralelo al encontrado experimentalmente.
- A bajas temperaturas, entrarán en juego los fenómenos de canje magnético y frustración de espín, que decidirán si el estado fundamental es singulete o triplete, y la diferencia de energía entre ellos. En este rango, el modelo simplificado no reproduce adecuadamente el comportamiento magnético del sistema completo, probablemente por la homogeneidad forzada de los parámetros.

Incremento del canje magnético ‘efectivo’ con la oxidación

En la figura 4.22 se representa el producto de la susceptibilidad magnética por la temperatura calculada para los tres casos. La señal magnética se ha normalizado de forma que sea igual a la unidad para el sistema completamente reducido. Los sistemas semioxidados se normalizaron por el mismo factor, y se escalaron de acuerdo con su menor población electrónica. De esta forma, es posible comparar el cambio en el canje magnético ‘efectivo’ global para el sistema.

En el caso del compuesto totalmente **reducido**, vemos que se reproduce la tendencia cualitativa: el acoplamiento es antiferromagnético, la señal magnética baja con la temperatura, el estado fundamental es diamagnético. Como principal diferencia, no se ve el hombro a baja temperatura, pero hemos visto tanto en los ajustes del modelo del V_{18} como en los del V_{10} que la diferencia de energía singlete-triplete es muy sensible a variaciones relativamente pequeñas de los parámetros.

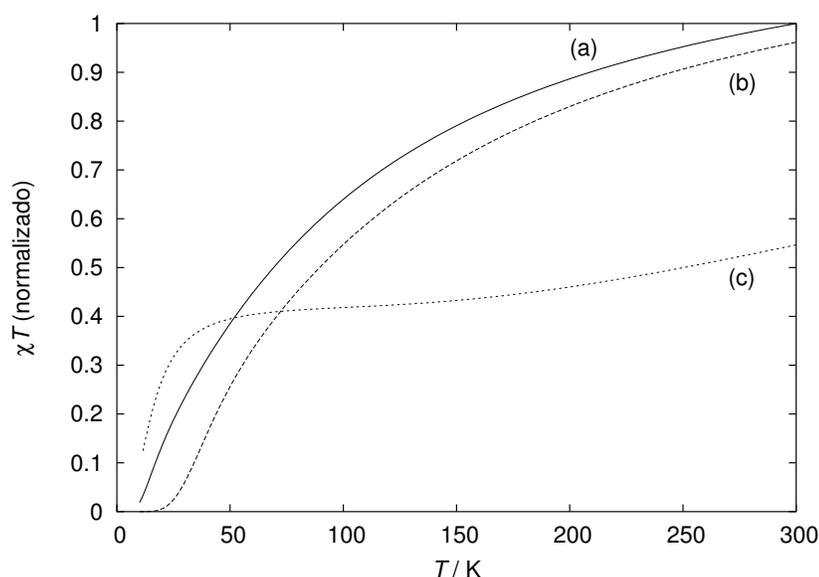


Figura 4.22: Producto de la susceptibilidad magnética por la temperatura para el modelo V_{10} (a) con 10 electrones desapareados (**reducido**), (b) con 6 electrones desapareados, acoplados por canje magnético (**semioxidado-sin-t**) y (c) con 6 electrones itinerantes, acoplados por canje magnético y transferencia electrónica (**semioxidado**)

Al retirar cuatro electrones, pero antes de considerar la transferencia electrónica (sistema **semioxidado-sin-t**), hay un descenso proporcional en la señal magnética. Esto es algo esperado, al disminuir el número de espines desapareados de 10 a 6. Al representarse la señal escalada al número de electrones, vemos que las curvas prácticamente se superponen. Por lo demás, no hay un incremento significativo del acoplamiento antiferromagnético. Esto indica que, si la importancia de los polígonos de frustración de espín es decisiva para el comportamiento magnético, el modelo simplificado V_{10} no reproduce este efecto. Este resultado es coherente con el mantenimiento de la forma del esquema de niveles de energía.

Al introducir la transferencia electrónica (sistema **semioxidado**), se aprecia una caída significativa de la señal magnética, o incremento en el canje magnético ‘efectivo’, que ya no puede justificarse por la disminución de espines ni por el alivio de frustraciones de espín. Esto apunta a que sea la transferencia electrónica la que esté en el origen del mayor acoplamiento antiferromagnético ‘efectivo’ observado experimentalmente en el sistema de valencia mixta.

4.2.8. Conclusiones y perspectivas

De los resultados expuestos en este capítulo podemos extraer las siguientes conclusiones principales:

1. Un incremento importante en el tamaño del baño de cargas puntuales y pseudopotenciales que rodea al fragmento no tiene un efecto significativo sobre los parámetros de transferencia electrónica y el canje magnético. Esto nos indica que el tamaño del baño escogido es suficiente para reproducir el campo de Madelung sobre estas interacciones. Este es un resultado muy interesante, ya que, conociendo el tamaño suficiente del baño, permite otros estudios de compuestos análogos [29, 40, 41].
2. Se ha encontrado que una de las interacciones es ferromagnética, algo poco usual en este tipo de compuestos. El signo de esta interacción fue confirmado recalculando la transferencia electrónica con un fragmento mayor. Dos estudios de las correlaciones magneto-estructurales del valor del canje magnético con la distancia ‘vanadio–vanadio’ y con el ángulo ‘vanadio– μ -oxígeno–vanadio’ mostraron que, para la geometría del complejo, es esperable una interacción débilmente ferromagnética.
3. La extracción, a través de cálculos *ab initio* muy precisos, de un número grande de parámetros de interacciones entre vanadios ha permitido el análisis magnetoestructural antes mencionado. Los datos sobre canje magnético en polioxovanadatos forman un cuerpo de conocimiento útil, pero aún muy limitado, que se beneficiará de esta aportación.
4. La persistencia de los parámetros extraídos con distintos tamaños de baño y de fragmento corrobora la hipótesis de partida de que, en estos compuestos, la transferencia electrónica y el canje magnético son fenómenos esencialmente locales, esto es, que sólo dependen dinámicamente de los átomos en los que tienen lugar, y sólo se ven influidos por el entorno de forma promedio.
5. A través de un modelo simplificado, se ha reproducido el comportamiento magnético de la pareja de compuestos isoestructurales V_{18}^{12-} , V_{18}^{4-} . Al disminuir el número de electrones deslocalizados, alejándose los espines entre

sí por la repulsión de Coulomb, el acoplamiento antiferromagnético aumenta (en vez de disminuir). Esto nos ha permitido racionalizar este comportamiento relacionándolo con la interacción entre el canje magnético y la transferencia electrónica, más que como un puro efecto del alivio de frustración de espín.

Este trabajo representa el estudio más complejo abordado por el momento en los polioxometalatos de valencia mixta magnéticos (y quizá también en cualquier *cluster* magnético de valencia mixta). En polioxometalatos, los estudios anteriores se limitaban a modelar un sistema formado por 2 electrones deslocalizados sobre 12 centros (anión de Keggin dirreducido). En el campo de la valencia mixta, los cálculos se han limitado a *clusters* de baja nuclearidad (2, 3 y 4). Por otra parte, este estudio muestra la utilidad de combinar los cálculos *ab initio*, que permiten extraer información precisa sobre los parámetros electrónicos locales (t y J), con los cálculos con hamiltonianos efectivos $t - J$. Estos hamiltonianos determinan los niveles de energía del sistema completo, expresados en función de los parámetros locales, pero que no proporcionan ninguna información sobre los valores de estos parámetros.

Bibliografía

- [1] J.-J. Girerd, *J. Chem. Phys.*, 79(4), 1983, 1766-1775
- [2] (a) M.T. Pope, G.M. Vargas, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 1249;
(b) M.T. Pope, E. Papaconstantinou, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6 1147;
(c) E. Papaconstantinou, M.T. Pope, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6 1152;
(d) G.M. Vargas, E. Papaconstantinou, M.T. Pope, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9 662;
(e) E. Papaconstantinou, M.T. Pope, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9 667.
- [3] (a) C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 3194; C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier,
(b) *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 6817.
- [4] Brunschwig, B.S., Creutz C., Sutin N., *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, 3, 168-184
- [5] Attila Szabo, Neil S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill Publishing Company
- [6] Peskin, M. and D. Schroeder, *An introduction to quantum field theory*. **1995**
- [7] J. Cabrero, N. Ben Amor, C. de Graaf, F. Illas and R. Caballol, *J. Phys. Chem.* **2000**, A 104, 9983.
- [8] *Physical Reviews B.*, **2000**, 62, 402.
- [9] Artículo aún no publicado, recogido en la parteVII, a partir de la página 273.
- [10] J. Cabrero, N. Ben Amor, C. de Graaf, F. Illas, R. Caballol, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 9983

- [11] D. Muñoz, F. Illas, I. de P.R. Moreira, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 1579
- [12] N. Suaud, M.B. Lepletit, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 402
- [13] C.J. Calzado, J. F. Sanz, J. P. Malrieu, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5158
- [14] I. de P.R. Moreira, F. Illas, C.J. Calzado, J. F. Sanz, J. P. Malrieu, N. Ben Amor, D. Maynau, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 6593
- [15] C. de Graaf, C. Sousa, I. de P.R. Moreira, F. Illas, *J. Phys. Chem.* **2001**, *A 105*, 11371.
- [16] Creutz, C.; Taube, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 3988
- [17] W. Lovenberg, Ed., *Iron-Sulfur Proteins*, Academic Press, Vol. 1, **1973**; Vol. 2, **1974**; Vol. 3, **1976**
- [18] Wilmanns, M.; Lappalainen, P.; Kelly, M.; Sauer-Eriksson, E.; Sarste, M., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1995**, *92*, 11955
- [19] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez, A. R. Kortan, *Nature*, *350*, 600-601 **1991**
- [20] C. N. R. Rao, *Chem. Eur. J.*, *2*, **1996**, 1499
- [21] (a) M. Kozik, C. F. Hammer, and L. C. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 2748;
(b) M. Kozik, and L. C. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 3159;
(c) M. Kozik, N. Casañ-Pastor, C. F. Hammer, and L. C. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 1697;
(d) M. Kozik, and L. C. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 7604.
(e) N. Casañ-Pastor, and L. C. W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 10384;
- [22] J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado and B. S. Tsukerblat, *Chem. Phys.* *195* **1995** 1–15
- [23] J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado and B. S. Tsukerblat, *Chem. Phys.* *195* **1995** 17–28

- [24] G. K. Johnson, E. O. Schlemper, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 3645
- [25] A. Müller et al, *Inorg Chem* **36**, 23 1997, 5239-5250
- [26] A. Syamal *Coord. Chem. Rev.* **1975**, 16, 309
- [27] A. Müller, F. Peters, M.T. Pope, D. Gatteschi, *Chem.Rev.* **98**, 1998, 239-271
- [28] W. Plass *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 627
- [29] N. Suaud, A. Gaita-Ariño, J. M. Clemente-Juan, J. Sánchez-Marín and E. Coronado *J. Am. Chem. Soc* **2002**, 124, 15134.
- [30] C.J. Calzado, C. de Graaf, E. Bordas, R. Caballol, J.P. Malrieu, *Phys. Rev. B*, **67**, **2003**, 132409.
- [31] Nicolas Suaud, tesis doctoral.
- [32] D. Gatteschi, L. Pardi, A.L. Barra, A. Müller, *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Antiretroviral Activity*; M.T. Pope, A. Müller, Eds.; Kluwer: Dordrecht, **1994**, p.219
- [33] W. Plass, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 627
- [34] A. Neves, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, 150, 183
- [35] A. Müller, J. Döring, M. Penk, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 595, **1991**, 251
- [36] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H. Bögge, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26, **1987**, 1045
- [37] A. Müller, J. Döring, H. Bögge, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 273
- [38] A. Müller, M. Penk, J. Döring, *Inorg. Chem.*, 30, **1991**, 4935
- [39] A. Rodríguez-Forteza. P. Alemany, S. Alvarez, E. Ruiz, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2004** 143-153
- [40] Nicolas Suaud, Alejandro Gaita-Ariño, Juan M. Clemente-Juan, José Sánchez-Marín and Eugenio Coronado *Polyhedron*, **2003**, 22, Issues 14–17 2331–2337.

- [41] Nicolas Suaud, Alejandro Gaita-Ariño, Juan Modesto Clemente-Juan and Eugenio Coronado *Chem. Eur. J.*, en prensa
- [42] B. O. Roos, *Adv. Chem. Phys.* **69**, 399 (1987)
- [43] R. McWeeny “Methods Of Molecular Quantum Mechanics”
- [44] *Acta Cryst.* **1976** B32, 740

Parte IV

Conclusiones finales y perspectivas

4.3. Conclusiones finales

En esta memoria he recogido la parte principal de mi trabajo sobre dos temas de gran interés en el área del magnetismo molecular:

- las interacciones de canje en *clusters* de iones metálicos Co(II) con fuerte anisotropía magnética y los niveles de energía y estados magnéticos que de ellas se derivan, y
- la coexistencia de canje magnético con deslocalización electrónica y la influencia que éstas tienen en el acoplamiento magnético en polioxovanadatos de valencia mixta.

Los estudios se llevaron a cabo combinando síntesis, experimentos de dispersión inelástica de neutrones, susceptometría magnética y medidas de calor específico con cálculos cuánticos a partir de primeros principios y hamiltonianos efectivos.

En lo que se refiere al primer tema, los resultados más relevantes son los siguientes:

1. Revisión experimental del modelo teórico comúnmente asumido hasta la fecha para el estudio de complejos polinucleares de Co(II). En anteriores trabajos, se presumía que los tensores de anisotropía de todos los cationes Co(II) eran paralelos entre sí, así como al eje principal de simetría de la molécula. En los presentes estudios, en cambio, se demuestra que, al menos en ciertos casos, es preciso un refinamiento del modelo. Sólo adecuando las orientaciones de los tensores de anisotropía a la simetría del sistema ha sido posible la adecuada racionalización de las medidas experimentales.
2. Se ha realizado un análisis conjunto de dos polioxometalatos estructuralmente relacionados, aprovechando el análisis del Co_3W , que era unívoco, para acotar el ajuste en el NaCo_3 , que permitía diversas interpretaciones. Así, se ha hecho posible la extracción de parámetros y la resolución de un sistema que, por sí solo, hubiera resultado inabordable.

En cuanto al segundo apartado, los estudios sobre deslocalización electrónica en sistemas de valencia mixta, y su influencia en el acoplamiento magnético, los resultados más relevantes son los siguientes:

1. Se pudo racionalizar el sorprendente comportamiento magnético de una familia de polioxovanadatos con diferentes estados de oxidación V_{18}^{n-} , combinando los datos experimentales disponibles con cálculos *ab initio* y hamiltonianos modelo.

A través de la combinación de cálculos *ab initio* con hamiltonianos modelo para parejas de metales, se extrajeron parámetros de canje y de transferencia electrónica.

- Estos parámetros, introducidos en un hamiltoniano modelo para el polioxometalato completo, permitieron la resolución del sistema totalmente reducido, obteniéndose estados y valores propios para la energía y el momento magnético. Esto permitió el cálculo de las propiedades magnéticas macroscópicas.
 - La elaboración de un modelo simplificado permitió el aprovechamiento de los parámetros estimados por cálculos teóricos para una demostración cualitativa del efecto de la interacción entre canje magnético y transferencia electrónica en un sistema complejo, afectado por frustración de espín.
2. Se pudieron obtener correlaciones magneto-estructurales. Generalmente, es difícil encontrar sistemas reales lo suficientemente parecidos estructuralmente como para encontrar relaciones entre pequeñas diferencias en los parámetros estructurales (como ángulos y distancias de enlace) y pequeñas diferencias en parámetros magnéticos (como canje magnético o transferencia electrónica). Los estudios teóricos usualmente permiten estos estudios, pero a costa de alejarse de la geometría determinada por difracción de rayos X. En nuestro caso, la presencia de pequeñas diferencias en la estructura, dentro de un mismo polioxovanadato, nos ha proporcionado varias interacciones claramente análogas en las que determinar posibles relaciones entre estructura e interacciones magnéticas.

4.4. Perspectivas

4.4.1. Estudios de series de polioxometalatos por dispersión inelástica de neutrones

Los estudios de polioxometalatos magnéticos por combinación de dispersión inelástica de neutrones y medidas magnéticas termodinámicas constituyen una línea de investigación madura. Se han estudiado con éxito diversos sistemas [1, 2, 3, 4, 5, 6].

Sin embargo, quedan algunos problemas importantes por resolver:

- La serie de manganeso(II): Con estructuras análogas a las ya resueltas, pero sustituyendo Co(II) por Mn(II), hay una serie de **Mn₅**, **Mn₄**, **Mn₃Zn₂** cuyo comportamiento no se ha podido modelar hasta la fecha, a pesar de haberse recogido muchas medidas experimentales. Desde el punto de vista magnético, estos sistemas son aparentemente mucho más sencillos que sus análogos de cobalto(II) o níquel(II),¹³ así que la ausencia de un modelo que reproduzca sus propiedades es preocupante científicamente. Es necesario que futuras investigaciones en este campo arrojen algo de luz sobre esta familia de compuestos.
- La serie de cobalto(II): Los dos compuestos trinucleares estudiados en este trabajo forman parte de una familia más amplia, {**Co₂**, **Co₃W**, **NaCo₃**, **Co₄**, **Co₅**, **Co₇**, **Co₉**}. Hasta el momento, ha sido posible interpretar algunos de los miembros de la serie (los de menor nuclearidad, quedando fuera los de nuclearidad 7 y 9), pero no hay un modelo general que permita relacionar directamente los resultados de un miembro con los de otro. La extensión y generalización del modelo refinado en el presente estudio darán finalmente como resultado una comprensión general de los compuestos de esta serie.

¹³El Mn(II), con una población electrónica d^5 , en campos débiles como los generados por los polioxotungstatos, adopta una disposición de alto espín, correspondiente a un término 6A_1 , esto es, totalmente isótropo. El canje magnético entre estos iones debiera ser perfectamente descrito por un modelo de canje isótropo, que da lugar a un esquema de niveles sencillo.

Por ejemplo, la figura 4.23 recoge los ejes de anisotropía magnéticos del compuesto Co_4 , cuya estructura está muy relacionada con la de los complejos Co_3W y NaCo_3 . La reinterpretación de este sistema debería pasar por cambiar las relaciones impuestas entre los parámetros de canje, análogamente a como se ha hecho en el presente trabajo.

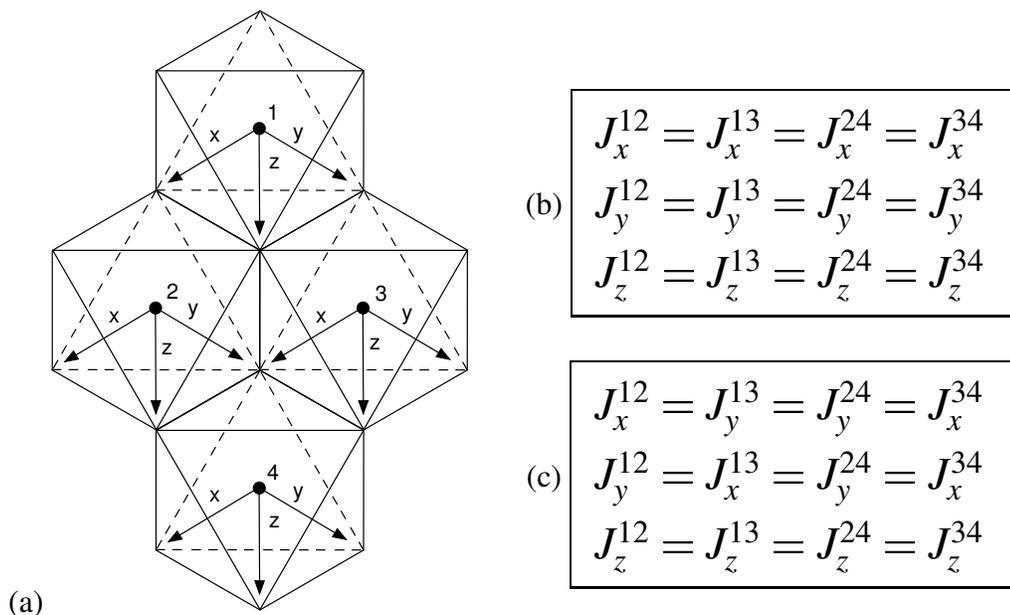


Figura 4.23: (a) Ejes de anisotropía magnéticos propuestos para el compuesto Co_4 , y restricciones impuestas a las relaciones entre los parámetros de canje (b) inicialmente y (c) de resultados de este trabajo.

4.4.2. Estudios combinando cálculos *ab initio* con hamiltonianos modelo: sistemas más complejos

Por su parte, los estudios de polioxometalatos magnéticos combinando cálculos *ab initio* con hamiltonianos modelo aún están en una etapa relativamente temprana. De hecho, los resultados que se presentan en esta memoria son los primeros que utilizan esta metodología ‘híbrida’ cálculos *ab initio*–hamiltonianos modelo. En este trabajo sólo se contemplan polioxoaniones de valencia mixta con un o ningún electrón por metal, pero es posible, en principio, extender estos cálculos a:

- sistemas en los que coexisten electrones deslocalizados con momentos magnéticos localizados, o
- sistemas con más de un electrón por centro.

En estos tipos de sistemas podríamos observar el efecto de la deslocalización electrónica en el acoplamiento entre momentos magnéticos que no están directamente en contacto. Este fenómeno es interesante, por ser análogo al modelo de canje indirecto RKKY postulado para metales y aleaciones, pero a escala molecular.

4.4.3. Estudios combinando cálculos *ab initio* con hamiltonianos modelo: sistemas más sencillos

En el otro extremo, es fácil ver los beneficios de estudios de sistemas de menor nuclearidad: sería posible combinar estudios a partir de primeros principios, de gran exactitud, con hamiltonianos modelo que no precisen simplificación. Así, evitaríamos las limitaciones que nos hemos encontrado en el presente trabajo, al trabajar con el V_{18} .

A este respecto, se hallan en estado avanzado estudios sobre el sistema W_{10} (ver figura 4.24), que no se incluyeron en este trabajo por no haberse concluido. Sobre este sistema es posible calcular parámetros de canje magnético, transferencia electrónica y repulsión electrostática, e integrarlos en un hamiltoniano modelo completo, y resolver el sistema de forma exacta. Así, además del establecimiento de correlaciones magneto-estructurales, es posible la racionalización, e incluso la predicción, de las propiedades magnéticas de los distintos derivados reducidos posibles.

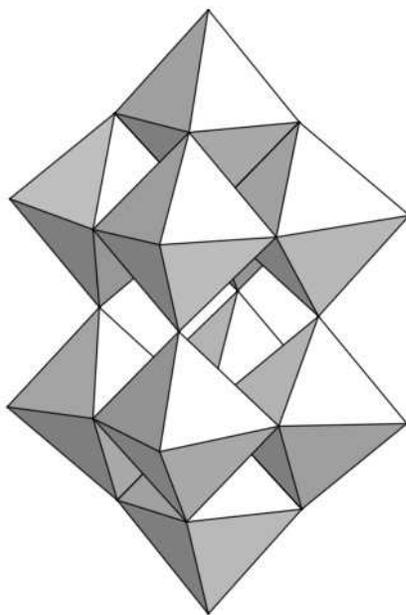


Figura 4.24: Estructura del sistema \mathbf{W}_{10} .

Bibliografía

- [1] L. C. W. Baker, T. P. McCutcheon *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 4503-4510
H. Andres, M. Aebersold, H. U. Güdel, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado,
H. Hütner, D. Kearley, M. Zolliker, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 289, 224-230
- [2] T. J. R. Weakley, H. T. Evans, J. S. Showell, G. F. Tourné, C. M. Tourné, *J. Chem. soc. Chem. Comm.* **1973**, 4, 139-140
R. G. Finke, M. W. Droege, P. J. Domaille, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3886-3896
- [3] C. M. Tourné, C. F. Tourné, F. Zonnevijlle *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 143-155
H. Andres, J.M. Clemente-Juan, R. Basler, M. Aebersold, H. U. Güdel, J. J. Borrás- Almenar, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, H. Büttner, S. Janssen, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 1943-1950
- [4] Juan M. Clemente-Juan, Eugenio Coronado, Alejandro Gaita-Ariño, Carlos Giménez-Saiz, Gregory Chaboussant, Hans-Ulrich Güdel, Ramón Burriel and Hannu Mutka *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, nº 24
- [5]
- [6] J.N. Clemente-Juan, E. Coronado, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 361, 193–195.

Reconocimientos y copyright

Elaboración

Para este trabajo de Tesis se ha hecho uso extensivo del sistema operativo GNU/Linux, (además de, en menor medida, Mac OS, Mac OS X e IRIX). Reconozco, admiro y agradezco la labor de las personas que han puesto a mi disposición libre y gratuitamente este fantástico sistema operativo.

Redacción

Este documento ha sido redactado en Vim y procesado con L^AT_EX. Reconozco, admiro y agradezco la labor de las personas cuyo trabajo ha puesto a mi disposición libre y gratuita¹⁴ este extraordinario editor y este potente maquetador de textos.

Copyright

Salvo que se especifique lo contrario, usualmente el copyright de los artículos científicos queda en manos de los editores de las revistas, una situación que espero que cambie con iniciativas como la Public Library of Science.

Entiendo que la parte de este trabajo que no solapa con las publicaciones, como las introducciones de los diferentes capítulos que he vuelto a redactar sin basarme en otras introducciones con copyright, no está en manos de los editores, y por tanto dispongo que quede bajo la Licencia Pública de Documentación GNU y, como tal Contenido Abierto, puede pasar a formar parte de Enciclopedias Libres como la Wikipedia¹⁵.

¹⁴Vim es charityware, se encarece a los usuarios satisfechos (como yo) a realizar donaciones para la infancia de Uganda.

¹⁵<http://en.wikipedia.org> (en inglés) y <http://es.wikipedia.org> (en castellano)

Parte V

Apéndices técnicos

Apéndice A

Dispositivos experimentales

A.1. Magnetometría con SQUID

Para todas las medidas de susceptibilidad magnética frente a la temperatura, a diferentes campos, y de magnetización frente al campo aplicado, a diferentes temperaturas, se utilizó un magnetómetro dotado de **SQUID** (Superconducting Quantum Interference Device).

La muestra, de masa conocida, se introduce, compactada para evitar el movimiento de las partículas, en una pequeña bolsa o cápsula de plástico diamagnético, que ha sido previamente calibrada en el mismo intervalo de temperaturas y de campos magnéticos al que se van a hacer las medidas de la muestra. La bolsa o cápsula se introduce en un tubo de plástico que se sitúa en el interior de la antecámara, que se cierra herméticamente. Tras montar la muestra, se purga repetidas veces la antecámara con ciclos de baja presión - Helio, de forma que se evita la presencia de humedad o dióxígeno en la antecámara. Después, se abre la válvula, que comunica la antecámara con la cavidad en la que se hacen las medidas.

Durante las medidas, se baja la muestra mediante una varilla de aluminio, y se la hace pasar de forma cíclica por dos bobinas superconductoras. Cada vez que la muestra pasa a través de una bobina, el flujo magnético de la bobina cambia en una cantidad proporcional al momento magnético de la muestra. Este cambio produce

en el circuito superconductor una corriente inducida ΔI , que se relaciona con la variación de flujo $\Delta\Phi$, y con la impedancia del circuito L mediante la expresión

$$\Delta I = \frac{\Delta\Phi}{L}. \quad (\text{A.1})$$

La corriente inducida es detectada por el **SQUID**, que, a su vez, genera una diferencia de potencial de salida proporcional a la corriente que circulaba por el circuito superconductor, y, por lo tanto, al momento magnético de la muestra. La corriente de salida generada por el SQUID oscila con el movimiento cíclico de la muestra y es máxima cuando ésta pasa por cada una de las bobinas, aunque con la polaridad invertida. La diferencia entre los picos correspondientes a cada bobina es la lectura que muestra el instrumento, una vez transformada matemáticamente para expresarla en unidades de $\frac{emu}{g}$ o $\frac{emu}{mol}$. Este método minimiza ruidos de fondo y desviaciones instrumentales. Además, el detector superconductor proporciona dos ventajas frente a los detectores de bobinas convencionales:

1. La intensidad generada es independiente de la velocidad del cambio de flujo de campo magnético, y
2. La sensibilidad para la detección de cambios de flujo es mucho mayor en un detector dotado de SQUID que en uno convencional.

El campo magnético es generado mediante un solenoide superconductor que está especialmente compensado para lograr un campo magnético uniforme.

Para las medidas de magnetización se mantiene la temperatura constante y se hace variar el campo magnético, generalmente entre 1 y 50kG ($G = 1 \text{ Gauss} = 10^4 \text{ Tesla}$). La variación de la energía potencial (medida como atracción o repulsión, y asimilada a un cambio aparente de peso) frente a la variación de campo magnético aplicado es la magnetización:

$$M = -\frac{dE}{dH} \quad (\text{A.2})$$

Esta variación se consigue variando la corriente del solenoide superconductor. Una vez alcanzado el campo deseado se cierra el circuito superconductor y se desconecta el interruptor, quedando así la corriente “atrapada” en el solenoide, y, por tanto,

fijo el campo magnético. La superconductividad del solenoide asegura que no hay disminución en la corriente ni, por tanto, en el campo magnético generado. Este sistema también amortigua el ruido de fondo y elimina las oscilaciones en la fuente de alimentación. Asimismo, se disminuye el consumo de He, ya que no se disipa calor en ausencia de resistencia eléctrica. Para atenuar el ruido de fondo hasta en tres órdenes de magnitud, se utiliza un escudo superconductor situado entre el imán y la muestra.

El otro tipo de experiencias realizadas en el susceptómetro es la medida de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Para ello, se fija el campo magnético y se hace variar la temperatura, generalmente entre 2 y 300K. La temperatura de la muestra se controla mediante He gaseoso que se obtiene por evaporación de He líquido en un Dewar, y cuyo flujo se controla mediante una válvula de precisión. La temperatura de este He gaseoso se controla mediante un calentador situado debajo de la cámara de medida. Un termómetro que se encuentra muy próximo a la muestra mide continuamente su temperatura. Para conseguir descender hasta temperaturas de 1.7K, se llena un pequeño depósito de He líquido junto a la muestra, y se evapora a presión reducida, con lo que se consigue rebajar 2.5K su punto de ebullición.

Por lo general, los susceptómetros nos dan la medida de la imanación o magnetización M , que es proporcional al campo magnético H , en un amplio intervalo de éste. El factor de proporcionalidad es la susceptibilidad magnética χ :

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (\text{A.3})$$

$$M = \chi \cdot H \quad (\text{A.4})$$

Así pues, el cálculo de la susceptibilidad resulta inmediato a partir de la medida de la imanación suministrada por el susceptómetro y del valor del campo magnético al que se ha realizado la medida. La susceptibilidad así calculada corresponde a la masa de muestra utilizada. A fin de poder establecer comparaciones, esta susceptibilidad se divide entre la masa de la muestra, obteniéndose la susceptibilidad másica χ_g , y se multiplica por el peso molecular de la muestra, obteniéndose la susceptibilidad molar χ_m .

A.2. Calorimetría

La capacidad calorífica específica c_p de una sustancia es la variación de la energía interna E de la muestra (por ejemplo, por movimientos de sus moléculas y átomos constituyentes) en función de la temperatura, normalizada, bien dividiendo por la masa m de la muestra, para dar la capacidad calorífica por gramo c_{pg} , bien por el número n de moles, para dar la capacidad calorífica por mol c_{pm} .

$$c_{pg} = \frac{\partial E / \partial T}{m} \quad (\text{A.5})$$

$$c_{pm} = \frac{\partial E / \partial T}{n} \quad (\text{A.6})$$

El valor de c_p está en función de los niveles de energía accesibles, a la temperatura de medida, para la sustancia en cuestión. Si a cierta temperatura, la sustancia no tiene niveles excitados fácilmente accesibles, un aumento de energía interna implicará, forzosamente, la ocupación de niveles muy excitados, que corresponderán a una temperatura mayor. Esto implica una capacidad calorífica baja. Si, en cambio, hay accesibles muchos niveles de energía a poca energía, o casi degenerados, será posible introducir mucha energía en la muestra sin aumentar sustancialmente su temperatura. En esto consiste una capacidad calorífica alta.

En sólidos aislantes a baja temperatura, la capacidad calorífica sufre un incremento de orden cúbico con la temperatura, al irse haciendo accesibles excitaciones fonónicas o vibraciones de red cristalina. Si en el sistema hay niveles magnéticos, separados típicamente por energías pequeñas, será posible observar la llamada *anomalía de Schottky*, correspondiente al llenado de esos niveles. A la temperatura a la que se pueblan esos niveles hay un aumento brusco de la capacidad calorífica, que vuelve al nivel corriente una vez estos niveles están poblados.

En la práctica, estas anomalías son débiles, con lo que, para poder cuantificarlas adecuadamente, es muy conveniente disponer de una muestra análoga, pero diamagnética. Se asume que la contribución de las vibraciones de red será esencialmente igual, si la composición y estructura son similares, de forma que la diferencia entre ambas medidas es igual a la contribución magnética.

El calorímetro calienta de forma controlada la muestra, y mide con exactitud, tanto la temperatura de la muestra, como la energía que se le inyecta, y el aumento de temperatura del recipiente que la contiene (de capacidad calorífica perfectamente conocida). Así, es posible calcular la capacidad calorífica a cada temperatura.

A.3. Espectrómetro de tiempo de vuelo IN6

El IN6 es un gran dispositivo de medida de dispersión inelástica de neutrones en el Institut Laue-Langevin (ILL)¹. Éste es el aparato que se usó en este trabajo para llevar a cabo los experimentos de dispersión inelástica de neutrones.

El uso de un haz de neutrones como base de un experimento espectroscópico exige, en primer lugar, una fuente lo bastante intensa de neutrones, esto es, un reactor nuclear. A partir de la liberación de los neutrones, se requiere un montaje especial para manipularlos y poderlos utilizarlos como sonda espectroscópica.

Una guía especial conduce los neutrones desde el reactor nuclear del ILL hasta el espectrómetro IN6. Se seleccionan los neutrones de la energía elegida a través de un sistema de monocromadores de grafito pirolítico y de ‘cortadores de haz’ Es posible escoger neutrones de longitudes de onda entre 4 y 6 Å: 4.1, 4.6, 5.1 y 5.9 Å.

Los ‘cortadores de haz’ son discos perforados que giran sincrónicamente. El haz continuo que llega al primer disco se transforma en un haz pulsado al atravesarlo, ya que la mayor parte del tiempo el camino está bloqueado, y sólo cuando el orificio del disco coincide con el haz se permite el paso de neutrones. Sin embargo, estos neutrones que pasan se dispersan, pues aún tienen un rango de energías, esto es, de velocidades. Así, tenemos un haz pulsado, con pulsos que se van ensanchando. A cierta distancia, está el siguiente disco rotatorio. Sólo los neutrones que lleven exactamente la velocidad requerida para cubrir la distancia entre los discos en el tiempo que toma una rotación podrán atravesarlo. El momento en el que está permitido el paso de los neutrones, cuando el orificio del segundo disco coin-

¹Los datos técnicos detallados del dispositivo IN6 que se describe en este apartado, así como su esquema de funcionamiento, se pueden encontrar en el ‘YellowBook’ del Institut Laue-Langevin <http://www.ill.fr/YellowBook/IN6/>

cide con el haz, se toma como ‘tiempo cero’. Al ser conocida la velocidad de los neutrones en este punto, se determina inequívocamente el momento en el que cada paquete o pulso de neutrones llega a la muestra. En este punto, la energía y, por tanto, la velocidad de los neutrones cambian por interacción con la muestra, y se pueden calcular conociendo la distancia recorrida entre la muestra y el detector y el *tiempo de vuelo* (Time Of Flight, **TOF**) empleado en ese trayecto.

La velocidad, la energía y la longitud de onda de los neutrones se relacionan entre sí a través de las siguientes fórmulas:

$$E_{cin} = \frac{1}{2} \cdot m_{neu} \cdot v_{neu}^2 = h \cdot f_{neu} = h \cdot \frac{v_{neu}}{\lambda_{neu}} \quad (\text{A.7})$$

donde:

E_{cin} es la energía cinética,

$m_{neu} \simeq 1,675 \times 10^{-27}$ kg es la masa del neutrón,

v_{neu} es su velocidad,

$h \simeq 6,626 \times 10^{-34}$ Js es la constante de Planck,

f_{neu} es la frecuencia del neutrón, y

λ_{neu} es su longitud de onda.

Más allá de la muestra, hay una extensa superficie curva recubierta de contadores cuyo sistema de detección está basado en una reacción entre el neutrón incidente y un átomo de isótopo ^3He (Figura A.1). Esto permite detectar simultáneamente a los neutrones que se han desviado a diferentes ángulos, diferenciando su energía según su tiempo de vuelo desde el cortador de Fermi.

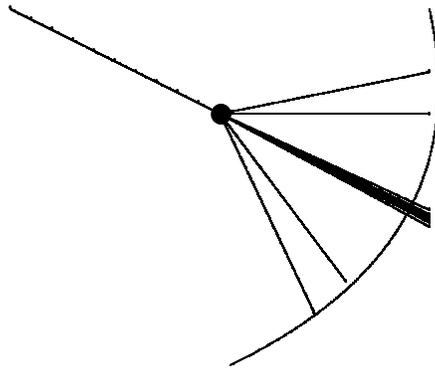


Figura A.1: Detección de los distintos haces de neutrones. Toda la pared curva está forrada de detectores individuales. La zona lineal, donde impactan todos los neutrones que no han interactuado con la muestra, tiene un escudo, para absorber el impacto de la radiación.

Apéndice B

Programas de ordenador

B.1. Programa magpack: Resolución computacional de sistemas magnéticos polinucleares

B.1.1. Elección de la base de funciones

Para hacer posible la resolución de los problemas de acoplamiento magnético en clusters de diversa nuclearidad y con distintos metales como un único problema, es preciso elaborar una estrategia que permita su planteamiento de forma general.

Son posibles diversas estrategias en el acoplamiento de los espines. En general, la solución óptima puede ser diferente para cada caso. Sin embargo, es de gran utilidad plantear un esquema general, que sea válido para todos los casos. De esta forma, no es necesario replantear el esquema de cálculo cada vez que se afronta un sistema nuevo, sino que puede empezar a trabajar directamente.

En el caso que nos ocupa, se plantea el sistema magnético de la siguiente forma: Está definido por N centros, en cada uno de los cuales se sitúa un espín¹ S_i

¹El planteamiento, tal y como está planteado, es válido para momentos magnéticos en general, sean orbitales o de espín. En este trabajo, el programa se aplica únicamente a espines (o espines efectivos).

($i = 1, 2, \dots, N$). Estos espines son independientes, así que cada centro puede tener asociado un espín distinto. Para definir nuestras funciones base de forma general, acoplamos estos espines entre sí sucesivamente, de forma que cada espín se acopla con la suma de todos los anteriores:

$$\begin{aligned}
 S_1 + S_2 &= \tilde{S}_2, \\
 \tilde{S}_2 + S_3 &= \tilde{S}_3, \\
 \tilde{S}_3 + S_4 &= \tilde{S}_4, \\
 \vdots + \vdots &= \vdots, \\
 \tilde{S}_{N-1} + S_N &= \tilde{S}_N.
 \end{aligned}
 \tag{B.1}$$

Las funciones base se denotan entonces como:

$$|S_1 S_2(\tilde{S}_2) S_3(\tilde{S}_3) \dots S_{N-1}(\tilde{S}_{N-1}) S_N\rangle = |(\tilde{S}) SM\rangle \tag{B.2}$$

donde $\tilde{S}_2 = S_{12}, \tilde{S}_3 = S_{123}, \dots$ son los espines intermedios del sistema; (\tilde{S}) representa el conjunto de espines intermedios posibles y SM son el espín total y su proyección. Esta estrategia particular de acoplamiento de los espines es adecuada para su implementación en forma de algoritmo informático.

Hay que notar que un planteamiento que tuviera en cuenta la simetría del sistema podría aumentar notablemente la economía del cálculo, en cuanto a la memoria utilizada, aunque con un sobrecoste de tiempo de cálculo.²

²Si bien es probable que se implemente eficazmente en el futuro, por la utilidad que tendría para sistemas grandes, que se bloquean porque requieren demasiada memoria, durante el transcurso de este trabajo la implementación disponible aumentaba desproporcionadamente el tiempo de cálculo, haciéndola inviable. En el otro sentido, también es probable que se implante la posibilidad de paralelización del cálculo, con lo que se lograría el efecto opuesto: una mayor velocidad, con una penalización en el uso de memoria. Esto sería interesante para sistemas sencillos, que se podrían resolver aún más rápidamente.

B.1.2. De operadores de espín a Operadores Tensoriales Irreducibles

Un **tensor irreducible** M_J de rango J (donde J es entero o semientero) se define como un conjunto de $2J + 1$ funciones (componentes) M_{JM} , donde

$$M = \{-J, (-J + 1), \dots, (J - 1), J\} \quad (\text{B.3})$$

que satisface ciertas reglas de conmutación con los componentes esféricos del operador momento angular.

Un **operador tensorial** se puede definir como un conjunto de operadores que se transforman linealmente uno en otro bajo la rotación del sistema de coordenadas. Un conjunto de $(2k + 1)$ operadores tal que se transforma linealmente uno en otro se llama operador tensorial de orden o rango k , $\hat{T}^{(k)}$

Los **operadores tensoriales irreducibles (OTI)** ocupan una posición central en la teoría del momento angular.[4] Bajo las rotaciones del sistema de coordenadas, estos tensores se transforman de la misma forma que las funciones propias del operador momento angular. El uso de esta propiedad nos permite desarrollar métodos muy efectivos para el cálculo de los elementos de matriz de diferentes operadores mecano-cuánticos, como, en este caso, los operadores de espín.

En cada centro actúa un **OTI** individual $S^{(k)}$ independiente. Para obtener el operador que actúa sobre el espacio de espín total, es necesario acoplar estos operadores, de forma equivalente al acoplamiento de espines:

acoplamiento de espines	acoplamiento de OTIs
$S_1 + S_2 = \tilde{S}_2$	$T_q^{(k)} = \{S^{k_1} \otimes S^{(k_2)}\}_q^{(k)}$
$ S_1 S_2(\tilde{S}_2) S_3(\tilde{S}_3) \cdots S_{N-1}(\tilde{S}_{N-1}) S_N\rangle = (\tilde{S}) SM\rangle$	$T_q^{(k)} = \{\dots \{ \{ S^{(k_1)} \otimes S^{(k_2)} \}_{\tilde{k}_2} \otimes S^{(k_3)} \}_{\tilde{k}_3} \dots \}_{\tilde{k}_N}$

Tabla B.1: Analogía entre el acoplamiento de espines y el acoplamiento de **OTIs**, en un caso simple (entre dos centros), y en el caso general.

k_i es el rango de los **OTIs** individuales, y \tilde{k}_i el de los **OTIs** intermedios, y son equivalentes a S_i y \tilde{S}_i en al acoplamiento de espines. Los valores de k_i y \tilde{k}_i dependen de la clase de interacción que se pretenda expresar en el hamiltoniano. q_i , por su parte, es equivalente a M_{S_i} .

B.1.3. Hamiltoniano generalizado de espín

Cualquier interacción entre funciones $|(\tilde{S})SM\rangle$ en el sistema así definido se puede expresar en forma de uno de los términos de un hamiltoniano generalizado de espín de la siguiente forma:

$$\hat{H}_s = \sum_{k_1 k_2 \dots k_N} \sum_{\tilde{k}_1 \tilde{k}_2 \dots \tilde{k}_{N-1}} \sum_{kq} C_q^{(k)} \hat{T}_q^{(k)}(k_1 k_2 (\tilde{k}_2) \dots k_{N-1} (\tilde{k}_{N-1}) k_N) \quad (\text{B.4})$$

donde $\hat{T}_q^{(k)}(k_1 k_2 (\tilde{k}_2) \dots k_{N-1} (\tilde{k}_{N-1}) k_N)$ es la componente q del **operador tensorial irreducible** de orden k que proviene del acoplamiento sucesivo (en el mismo orden que en las funciones base se han acoplado los espines)³ de los operadores tensoriales irreducibles $\hat{S}^{(k_i)}(i)$ que actúan sobre el espacio de espín individual de cada centro ($i = 1, 2, \dots, N$) y $C_q^{(k)}$ es un parámetro relacionado con el tipo de interacción, como se explica en el siguiente subapartado.

Este hamiltoniano generalizado, en el que los operadores están acoplados en cadena, actúa sobre espines también acoplados en cadena, definidos en la sección anterior. Para utilizar los operadores del hamiltoniano generalizado de espín en el esquema de operadores tensoriales irreducibles (OTIs) descrito, es necesaria su traducción a partir de los términos habituales.

Traducción de un hamiltoniano de canje isótropo

A modo de ejemplo ilustrativo, veamos la traducción de un hamiltoniano de canje isótropo $\hat{S}_1 \hat{S}_2$ al esquema de OTIs.

En un primer paso, la expresión general es:

$$\sum_{k=|k_1-k_2|}^{k_1+k_2} c_{k_1 q_1 k_2 q_2}^{kq} T_q^{(k)} \quad (\text{B.5})$$

³De nuevo, la elección del método es arbitraria pero conveniente: podríamos haber elegido otra forma de acoplar los espines, y acorde con esta, de acoplar los operadores. Esta forma se eligió por su generalidad, ya que podemos expresar cualquier hamiltoniano de espín sobre cualquier conjunto arbitrario de espines, y por la relativa sencillez de su implementación computacional.

, pero es posible simplificar mucho esta expresión. Hemos dicho que k es equivalente a S , y q es equivalente a M_s . Por tanto, análogamente a

$$|S_1 - S_2| \leq \hat{S}_2 \leq S_1 + S_2 \quad (\text{B.6})$$

tenemos que

$$|k_1 - k_2| \leq \hat{k}_2 \leq k_1 + k_2 \quad (\text{B.7})$$

Tratándose de canje isótropo, sabemos que la variación en S y en M_s han de ser nulas. Así que sabemos que $k = 0$, $q = 0$ y $k_1 = k_2 = 1$ (luego $q_1 = \{0, \pm 1\}$; $q_2 = \{0, \pm 1\}$). De esta forma, sólo son posibles las combinaciones

$$\begin{aligned} q_1 = 0 & \quad ; \quad q_2 = 0 \\ q_1 = -1 & \quad ; \quad q_2 = 1 \\ q_1 = 1 & \quad ; \quad q_2 = -1 \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

, que son equivalentes a las soluciones $S_z S_z$, $S_+ S_-$, $S_- S_+$.

Consultando la tabla de coeficientes de Clebsch-Gordan, esto nos lleva a:

$$SS = -\sqrt{3}\{S^{(1)} \otimes S^{(1)}\}^{(0)} = -\sqrt{3}T^0 \quad (\text{B.9})$$

Habitualmente, se usa la notación S para **OTIs** individuales y T para **OTIs** completos.

Es posible, aunque no entraremos en detalles, la expresión en términos de OTIs de estos todos los operadores, si se tienen en cuenta que el espín total de cada centro se comporta como un tensor irreducible de orden 1 y conociendo la equivalencia entre las componentes esféricas de un vector y las componentes de un tensor irreducible de orden 1. Así se obtienen parámetros $C_q^{(k)}$ correspondientes a cada tipo de interacción para integrarlos en la ecuación B.4.

Los detalles de la traducción de hamiltonianos efectivos “ordinarios” en estos hamiltonianos generalizados se recogen en las referencias [3, 5].

B.1.4. Evaluación de los elementos de matriz

Una vez acoplados los espines en forma de cadena, y una vez aplicado el hamiltoniano generalizado a esta cadena de espines, ya está expresado el problema de

forma general. Para resolverlo, hay que “desacoplarlo” de nuevo.

Es posible, aunque no entraremos en ello, por encontrarse bien descrito en los trabajos originales [3, 5], la evaluación de los elementos de matriz del hamiltoniano generalizado de espín. Esto se lleva a cabo a través de su descomposición en coeficientes tabulados que dependen únicamente del espín total y de los espines parciales ⁴ y otros que dependen del valor de la proyección del espín sobre el eje z.

B.1.5. Construcción y diagonalización de la matriz

Las herramientas teóricas de los Operadores Tensoriales Irreducibles y los coeficientes de Clebsch-Gordan, así como las consideraciones sobre la sección eficaz en la dispersión de neutrones, se implementaron, previamente a este trabajo de tesis, en forma de programa [3, 5, 6] en el lenguaje de programación *fortran77*. De esta forma, todo el tratamiento en principio se aplica de forma sencilla y resulta transparente al usuario, que sólo ha de introducir conjuntos de parámetros de canje magnético “efectivos” como datos al programa, y, tras ejecutarlo, obtiene como salida funciones propias, valores propios (energías) y propiedades macroscópicas. La complejidad máxima del sistema que es posible tratar depende, en principio, solamente de la potencia de cálculo del ordenador utilizado para ejecutar el programa.

B.1.6. Cálculo de las propiedades magnéticas

El cálculo en las propiedades magnéticas es trivial, a partir de las funciones propias y valores propios obtenidos tras la diagonalización de la matriz, en el apartado anterior.

Se aplican ecuaciones generales, como:

⁴Los coeficientes de Clebsch-Gordan son coeficientes de adición de dos vectores. Representan un papel importante en la descomposición de representaciones reducibles del grupo de rotación en representaciones irreducibles. Los símbolos $9j$ de Wigner se asocian con coeficientes de transformación unitaria que conectan vectores de estado correspondientes a diferentes esquemas de acoplamiento entre cuatro momentos angulares.

$$\begin{aligned}
 M &= N_A \cdot k_B \cdot T \frac{\partial \ln(Z)}{\partial H} \\
 \chi &= \frac{\partial M}{\partial H} \\
 C_p &= \frac{\partial \left(RT^2 \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} \right)}{\partial T}
 \end{aligned}$$

y, en cada caso, se aproxima la derivada parcial por un incremento mínimo. Así, en cada punto, se construye y diagonaliza el hamiltoniano para dos campos magnéticos muy próximos, o, en el caso de la capacidad calorífica, se calcula la población de los estados del sistema a dos temperaturas muy próximas.

B.1.7. Cálculo de los espectros de INS

En este caso, las ecuaciones generales aplicadas son algo más complejas y menos conocidas. Se trata de esta ‘fórmula maestra’⁵:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{k'}{k} e^{(-2W(Q))} \sum_{\alpha\beta} \left(\delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2} \right) S^{\alpha\beta}(Q, \omega) \quad (\text{B.10})$$

donde $S^{\alpha\beta}(Q, \omega)$ es la función magnética de dispersión,

$$S^{\alpha\beta}(Q, \omega) = \sum_{i,j} F_i^*(Q) F_j(Q) e^{iQR_{ij}} \sum_{\mathbf{v}\mathbf{v}'} \langle \mathbf{v} | \hat{S}_i^\alpha | \mathbf{v}' \rangle \langle \mathbf{v}' | \hat{S}_i^\beta | n \mathbf{u} \rangle \delta(\hbar\omega + E_{\mathbf{v}} E_{\mathbf{v}'}) \quad (\text{B.11})$$

$F(Q)$ es un factor de forma magnético adimensional de cada centro, definido como la transformada de Fourier de la densidad de espín normalizada asociada al ión magnético, y que depende de la parte espacial del sistema y de la disposición geométrica de los núcleos con respecto al haz de neutrones. $e^{(-2W(Q))}$ es el factor de Debye-Waller. \hat{S}_i^α es el operador de espín que actúa sobre el ión i .

⁵Más detalles sobre esto se pueden encontrar en los libros de texto sobre dispersión de neutrones de las referencias [1, 2]

B.2. Programa andrei: Resolución computacional de sistemas magnéticos de valencia mixta

B.2.1. Distribuciones de electrones, distribuciones de espines

Se tienen en cuenta todas las $\frac{M!}{N!(M-N)!}$ posibles distribuciones de electrones de N electrones en M sitios.

Dentro de cada distribución electrónica, se tienen en cuenta todas las 2^N posibles disposiciones de espines. Con esto se obtienen todos los microestados considerados.

Este conjunto de microestados se puede reducir, si se dejan de considerar aquellas distribuciones electrónicas cuya suma de repulsiones electrostáticas supere cierto umbral.

B.2.2. Interacciones tenidas en cuenta

Dentro de cada microestado, se tratan las interacciones de canje, de forma que unas distribuciones interactúan (se mezclan) con otras a través de transferencia electrónica.

Los hamiltonianos relevantes son los descritos en las ecuaciones 3.1 y siguientes, en la página 141 y siguientes:

$$t = \langle \text{capa-cerrada} \cdot \psi_a | H | \text{capa-cerrada} \cdot \psi_b \rangle \quad (\text{B.12})$$

(base localizada)

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} 0 & t \\ t & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.13})$$

(base deslocalizada)

$$\hat{H}_t = \begin{pmatrix} t & 0 \\ 0 & -t \end{pmatrix} \quad (\text{B.14})$$

B.2.3. Implementación computacional

B.2.4. Interacciones de canje

Las interacciones de canje se tratan de forma análoga al programa **magpack**, descrito en el apartado anterior.

B.2.5. Transferencia electrónica

Para el estudio de la transferencia electrónica en el programa **andrei**, se adoptó una estrategia diferente a la de los operadores tensoriales irreducibles del **magpack**. Se consideró más apropiado desacoplar las funciones en forma de determinantes de Slater y coeficientes de Clebsch-Gordan. De esta forma, se pudieron hacer ciertas simplificaciones de simetría previas a la resolución del problema.

Una vez más, la elección del método es arbitraria, y sería posible, en principio, obtener los mismos resultados con otra estrategia.

El método se detalla más en las referencias [7, 8].

B.3. Paquetes de programas: MOLCAS y CASDI

Los cálculos *ab initio* que se llevaron a cabo en este trabajo son complejos, de forma que están estructurados en paquetes de programas, para poder operar de forma modular. Se toman algunos datos de la bibliografía, o de nuestro conocimiento

del sistema, y con ellos se alimenta a los programas. Los datos de salida de unos programas sirven como dato de entrada a otros, pero la separación entre unos y otros nos da flexibilidad, y la posibilidad de intervenir en el proceso, así como de obtener información valiosa sin necesidad de completar la cadena de programas.

B.3.1. Cálculo de las integrales con *seward*

Datos de entrada y fundamentos del cálculo

El programa ***seward*** acepta a modo de entrada un conjunto de coordenadas cristalográficas, que describen posiciones nucleares en la estructura cristalina del compuesto.

Para el programa ***seward*** hay dos tipos de posiciones atómicas o coordenadas cristalográficas:

- las que describen a *átomos*, en el sentido de que se tendrán en cuenta sus electrones explícitamente, se calcularán sus integrales monoeléctricas y bielectricas, y que constituyen lo que llamamos ‘el fragmento de interés’, y
- las que describen a cargas puntuales y pseudopotenciales, que sirven para reproducir el campo de Madelung y la repulsión de Pauli, que son los principales efectos del cristal sobre el fragmento, es decir, ‘el baño’.

Para las primeras, se ha de especificar el conjunto de orbitales (la base) que definen la capa de valencia de cada átomo, así como, en su caso, el núcleo o *capa-cerrada* que se encarga de reproducir la parte más interna del átomo, que no participa directamente en los fenómenos en estudio, y que sirve para definir adecuadamente el apantallamiento de la carga nuclear. Los electrones *capa-cerrada* ya no se tendrán en cuenta explícitamente en fases posteriores del cálculo, sólo estarán presentes como influencia implícita en las integrales mono- y bielectricas. Para la base se escogen, en nuestro caso, la capa de valencia y la inmediatamente infe-

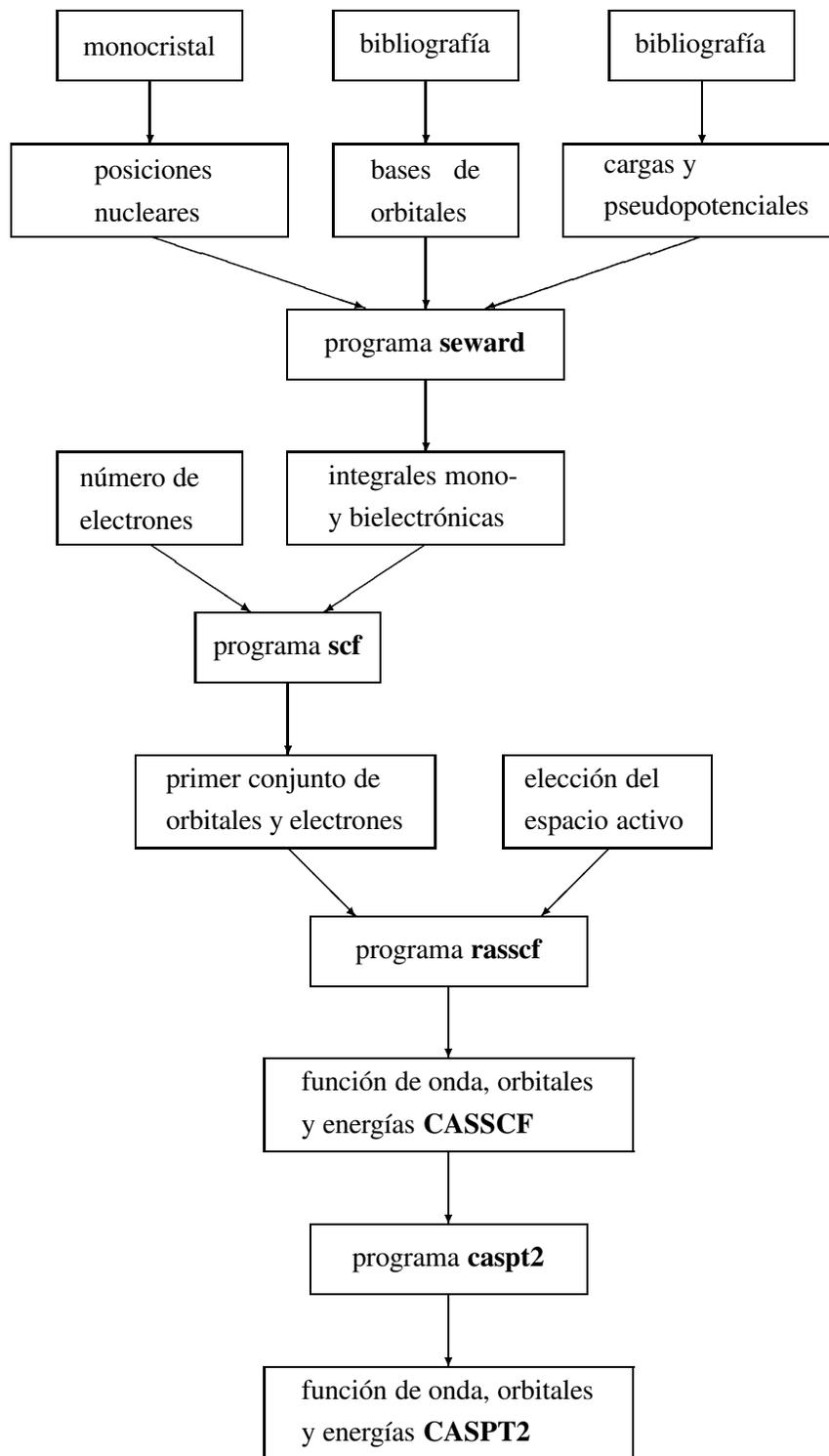


Figura B.1: Diagrama de flujo general del paquete de programas MOLCAS

rior. Las excitaciones desde capas inferiores tendrán un efecto muy pequeño sobre las interacciones que estudiamos.

Para las segundas, se ha de definir la carga efectiva que tiene cada átomo (o ión). Será la suma de las influencias de estas cargas la que genere el campo de Madelung. Para evitar que las cargas positivas de los cationes queden ‘desnudas’, deformando irrealmente las nubes electrónicas de los átomos cercanos, se recubren de un ‘pseudopotencial’. El efecto de éste es impedir la entrada de electrones en las proximidades del núcleo al que envuelven. En un sistema cuántico, este es el efecto que tiene la repulsión de Pauli.

Es importante tener en cuenta que el coste computacional de ampliar el fragmento es muy alto, de forma que hay que escoger el mínimo fragmento que incluya a los átomos responsables de la interacción en estudio, y a otra capa de átomos unidos a éstos, para minimizar el efecto del ‘corte’. Sin embargo, el coste del baño de cargas puntuales y pseudopotenciales es prácticamente nulo, ya que sólo es una perturbación de los cálculos sobre el fragmento, pero no precisa ningún cálculo propio, más allá del cálculo clásico para obtener el campo eléctrico que generan.

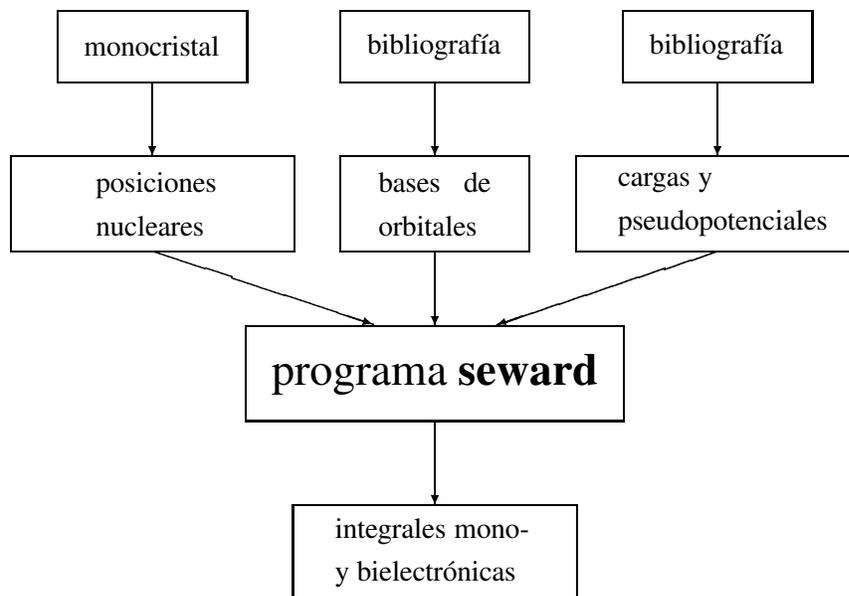


Figura B.2: Diagrama de flujo del programa **seward**

Datos de salida

Calcula las integrales mono y bielectrónicas. Las integrales bielectrónicas que se calculan en este punto son, usualmente, los ficheros de mayor tamaño que hay que manejar a lo largo del cálculo. Para los sistemas en estudio en este trabajo, estas integrales tenían un tamaño de entre 4 y 9 Gb por cada fragmento.

B.3.2. Cálculos de Campo Autoconsistente (SCF) con el programa *scf*

Datos de entrada y fundamentos del cálculo

El programa *scf* usa las integrales mono- y bielectrónicas calculadas por el programa *seward*. Requiere que se especifique el número de electrones (no *capa-cerrada*) que pueblan el sistema. Puede trabajar a partir de un resultado previo del mismo programa (si aún no ha convergido, por ejemplo), o construir un punto de partida a partir de un esquema tipo Hückel, muy simple.

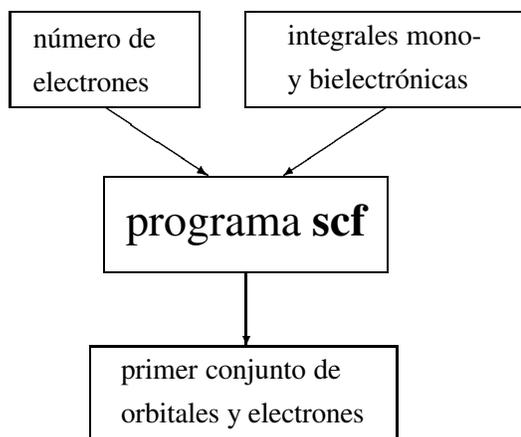


Figura B.3: Diagrama de flujo del programa *scf*

El método consiste, esencialmente, en suponer una distribución electrónica para el sistema, calcular el campo eléctrico que ésta genera en cada punto del espacio, y recalculer cómo se distribuirían los electrones del sistema en este campo eléctrico.

Para esto los electrones se disponen de forma que minimicen las repulsiones entre ellos, a la vez que maximizan la atracción electrón-núcleo⁶, y que cumplen con las leyes de la mecánica cuántica, como no tener los 4 números cuánticos iguales. De esta forma se genera una nueva distribución electrónica, y así se procede de forma iterativa, hasta que el campo eléctrico sea autoconsistente.

Datos de salida

Realiza ciclos hasta llegar a unos orbitales que generen un campo autoconsistente, o hasta llegar al máximo número de ciclos dados en la entrada. Los orbitales que se obtienen sirven como primer conjunto a partir del que introducir correlación con los programas CASSCF o CASPT2, si es necesario.

B.3.3. Espacio Activo Completo y Campo Autoconsistente o CASSCF con rasscf

Datos de entrada y fundamentos del cálculo

El método CASSCF [42] es un caso particular de método de campo autoconsistente multiconfiguracional.⁷

Conociendo la interacción en estudio, se divide el total de orbitales en tres conjuntos:

- los orbitales inactivos, que están doblemente ocupados,
- los orbitales activos, a partir de los cuales se construye el *espacio activo* (Active Space, **AS**), consistente en un espacio de determinantes que describe e incluye al número de electrones y orbitales que participan con mayor importancia en el fenómeno de interés (los orbitales magnéticos), y

⁶Esta minimización de la energía es el *criterio variacional*: según las aproximaciones que se han adoptado, tenemos la seguridad de estar por encima de la energía real del sistema, así que, cuanto menor sea la energía que calculemos, más cerca estaremos de la energía real.

⁷Se puede encontrar una explicación del método MC-SCF en el manual [43].

— los orbitales virtuales, que están vacíos.

Es importante notar que la elección del espacio activo reviste una importancia crucial, y que debe depender tanto del fragmento sobre el que se está trabajando como del fenómeno que se esté estudiando. Se define el espacio activo como el espacio generado por n electrones y m orbitales, restringido por simetría y por multiplicidad de espín.

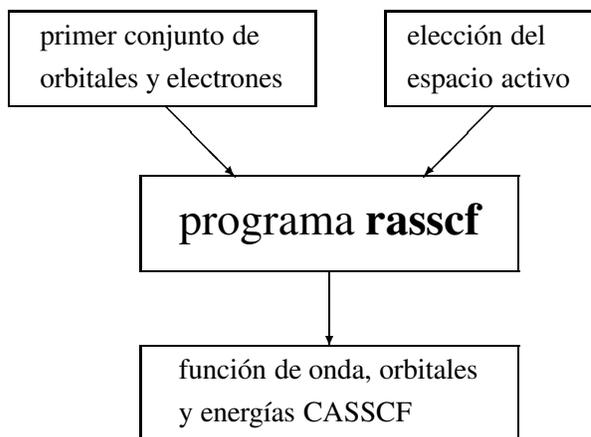


Figura B.4: Diagrama de flujo del programa **rasscf**

El espacio activo se trata entonces variacionalmente, es decir, de la forma más exacta posible, teniendo en cuenta todas las excitaciones posibles dentro del **CAS**, y diagonalizando el espacio así obtenido. Esta diagonalización se lleva a cabo dentro del campo medio generado por el resto de electrones, ‘inactivos’, y bajo la influencia de las *capas-cerradas* de los átomos implicados, de las cargas puntuales que logran el efecto del resto del cristal, y de los pseudopotenciales que evitan deformaciones aberrantes en la formas de los orbitales.

A través de la optimización de los orbitales se obtiene el campo medio, y se recalculan los orbitales y los coeficientes de la función de onda expresada en el **CAS**.

Repitiendo el cálculo hasta consistencia, la diagonalización trata *completamente* los efectos entre los electrones activos, en el campo de los electrones inactivos, Por esto a este cálculo se le llama de *Complete Active Space CAS*.

El criterio de convergencia es otro dato de entrada: dependiendo del sistema y de la interacción en estudio, se pueden optimizar los orbitales para minimizar la energía del estado fundamental, o de los primeros n estados excitados, ponderando la importancia de cada estado con pesos que se pueden elegir arbitrariamente.

Datos de salida

Realiza ciclos hasta converger hacia un conjunto de orbitales que minimicen las energías dispuestas como datos de entrada. A la hora de interpretar estas energías y utilizar estos orbitales en cálculos subsiguientes, es importante tener en cuenta el criterio con el que han sido optimizados.⁸

B.3.4. Teoría de Perturbaciones hasta Segundo Orden o CASPT2

Datos de entrada y fundamentos del cálculo

Se trabaja a partir de las integrales monoeléctricas y bielectrónicas calculadas por el programa **seward**, y de un conjunto de orbitales convergido por **rasscf**.

El método trabaja con perturbaciones hasta el segundo orden, de forma que no se altera la función de onda de orden 0, determinada por un método **CASSCF**. Se tienen en cuenta todas las mono- y biexcitaciones, pero sólo de forma perturbativa. Esto tiene varias consecuencias:

- El método es poco exigente en tiempo de cálculo, frente a otros métodos variacionales que mostraremos en los siguientes apartados, si bien sí utiliza bastante memoria.

⁸Si se calculan diferencias de energías entre un estado singlete de espín ($S=0$) y uno triplete ($S=1$), por ejemplo, y los orbitales de los dos han sido optimizados para el singlete, el resultado será más antiferromagnético (o menos ferromagnético) que si han sido optimizados para el triplete. Desde luego, en este caso, la mejor estimación correspondería a la diferencia de energía cuando cada estado se determina usando orbitales optimizados para su espín.

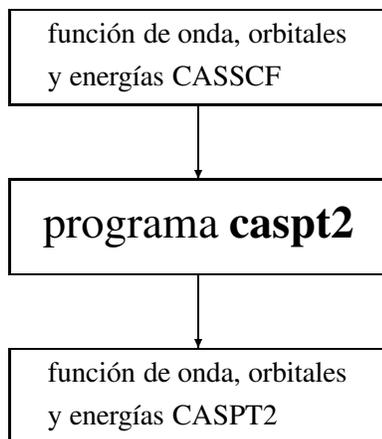


Figura B.5: Diagrama de flujo del programa **caspt2**

- Los resultados del método son muy dependientes de la calidad de los orbitales que se usen como punto de partida, determinados usualmente a nivel CASSCF.
- Se recupera una parte significativa de la correlación dinámica más allá del espacio activo, pero de forma incompleta.

Datos de salida

Se obtiene un conjunto de orbitales y energías a nivel de cálculo CASPT2.

B.3.5. Cálculo de las monoexcitaciones o MONO

Datos de entrada y fundamentos del cálculo

Como datos de entrada, se introducen los orbitales a nivel CASSCF.

El método introduce monoexcitaciones:

- desde los orbitales inactivos al espacio activo,
- desde el espacio activo a los orbitales virtuales, y

— desde los orbitales inactivos a los orbitales virtuales.

Estas excitaciones se hacen sobre todos los determinantes del espacio activo.

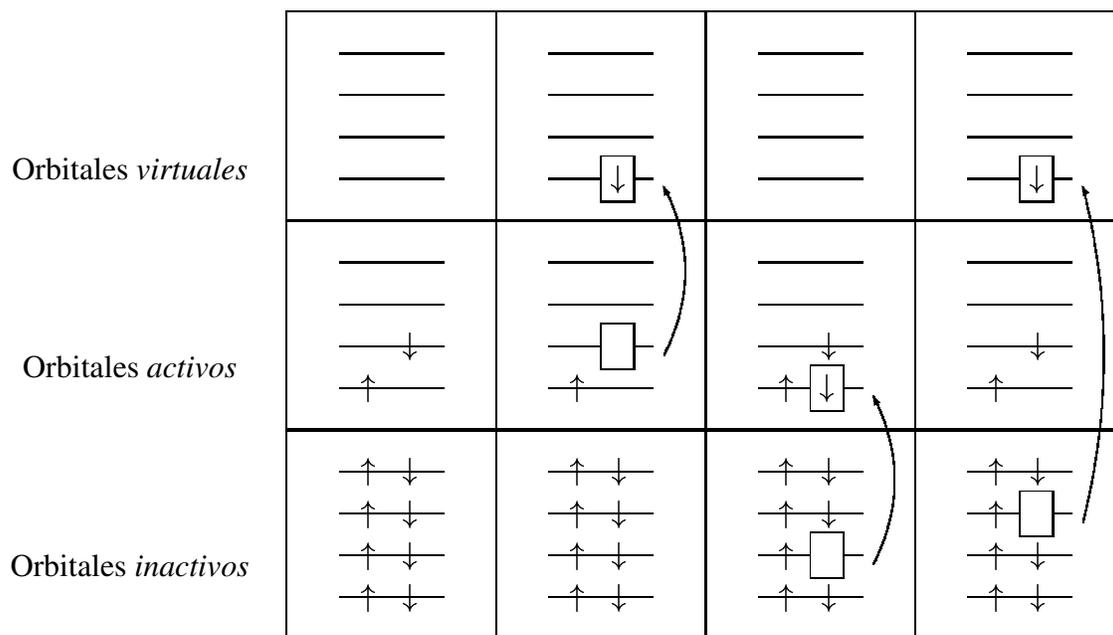


Figura B.6: Excitaciones incluidas en el nivel de cálculo MONO: todas las monoexcitaciones.

Estas monoexcitaciones se tienen en cuenta variacionalmente, es decir, se diagonaliza la matriz resultante. De esta forma, aunque se tienen en cuenta menos efectos que en el **CASPT2**, se realiza mucho trabajo de recuperación de correlación dinámica.

Datos de salida

Se obtiene un conjunto de energías a nivel de cálculo MONO.

B.3.6. Mono- y diexcitaciones o DDCI2

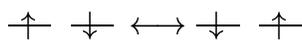
Datos de entrada y fundamentos del cálculo

Como datos de entrada, se introducen los orbitales a nivel CASSCF.

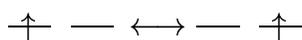
El método introduce mono- y biexcitaciones:

- desde los orbitales inactivos al espacio activo,
- desde el espacio activo a los orbitales virtuales, y
- desde los orbitales inactivos a los orbitales virtuales.

Sólo se tienen en cuenta aquellas mono- y biexcitaciones que, en el segundo orden de perturbación, alteran las diferencias de energías entre estados que se diferencian entre sí por su espín. De esta forma, se reduce hasta en varios órdenes de magnitud el espacio de trabajo, mientras que los efectos de interés están bien considerados.



(a)



(b)

Figura B.7: Cuando se calcula al nivel DDCI2, se considera el cambio de la función de espín (a), pero no el cambio de la función espacial (b).

El nivel DDCI2 trata todas las excitaciones que tienen efecto, hasta el segundo orden de perturbación, sobre un sistema magnético, es decir, cuando sólo cambia la parte de espín y no la parte espacial, como de ilustra en la figura B.7. Esto implica que el nivel DDCI2 es adecuado para extraer parámetros J de canje magnético, donde sólo nos interesan estados de diferente momento magnético. Sin embargo,

para la extracción de parámetros de transferencia electrónica no tiene una validez general (aunque generalmente de buenos resultados). Para este fenómeno es preferible llegar al nivel DDCI.

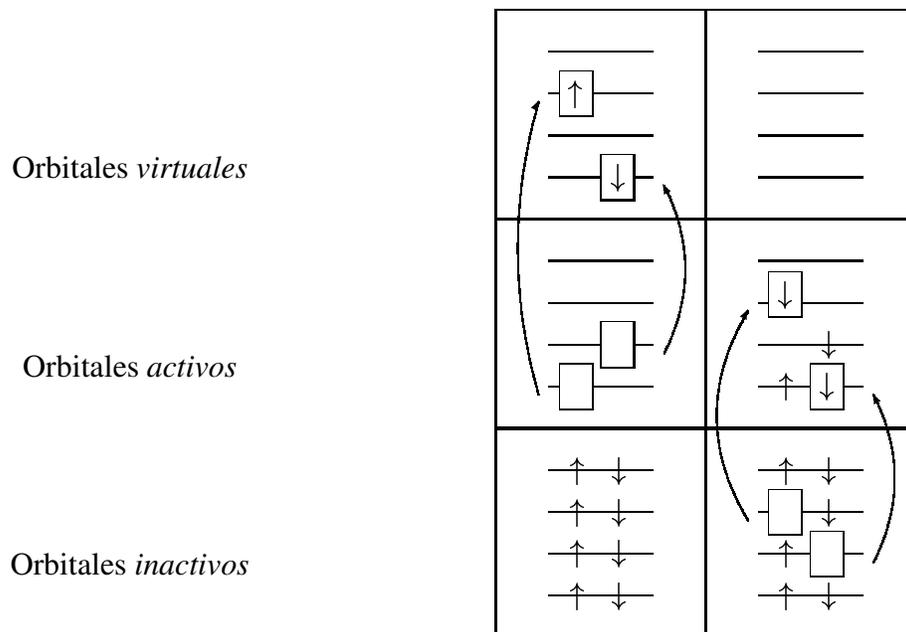


Figura B.8: Excitaciones adicionales incluidas al nivel de cálculo DDCI2, además de las ya tenidas en cuenta en el nivel MONO

Estas mono- y biexcitaciones se tienen en cuenta variacionalmente, es decir, se diagonaliza la matriz resultante. De esta forma, aunque se tienen en cuenta menos efectos que en el **CASPT2**, se realiza mucho trabajo de recuperación de correlación dinámica. El **DDCI2** es un nivel de cálculo intermedio entre el **MONO**, que puede quedarse corto y el **DDCI**, que en ocasiones es inaccesible por lo colosal de sus requerimientos de cálculo.

Datos de salida

Se obtiene un conjunto de energías a nivel de cálculo DDCI2. No hay iteraciones.

B.3.7. Interacción de Configuraciones Dedicada a Diferencias de Energía o DDCI

Datos de entrada y fundamentos del cálculo

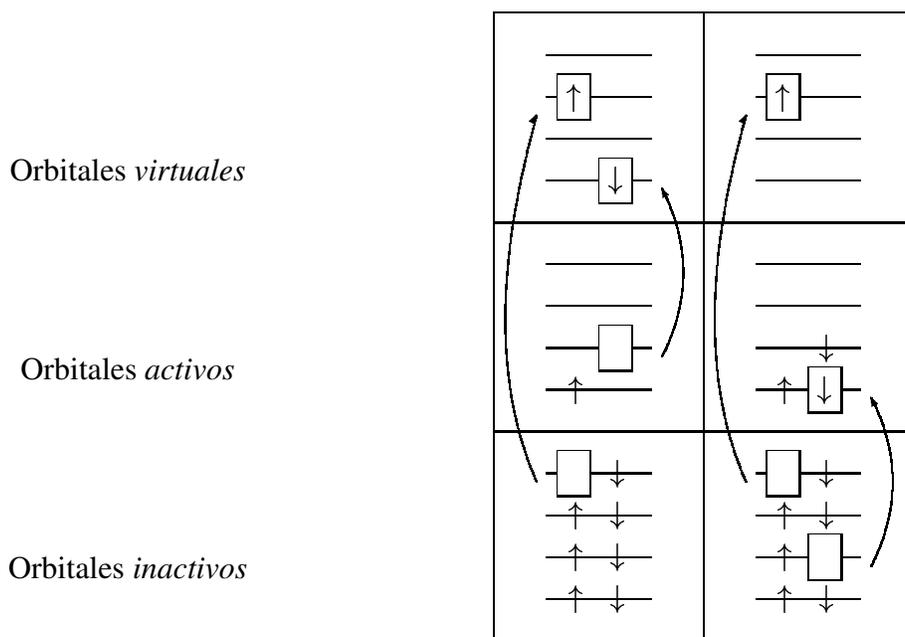


Figura B.9: Excitaciones adicionales incluídas al nivel de cálculo DDCI, desde el nivel MONO

Datos de salida

Se obtiene un conjunto de niveles de energía a nivel de cálculo DDCI. Se recuperan todas las excitaciones que afectan a la diferencia de energía al segundo orden de perturbación, para cualquier estado del CAS. Los resultados son generalmente de la mayor calidad posible dentro de este esquema de trabajo.

Bibliografía

- [1] G.L. Squires, *Thermal Neutron Scattering*, Cambridge University Press, Cambridge, 1978
- [2] W. Marshall and S.W. Lovesey, *Theory of Thermal Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford, 1971
- [3] J. M. Clemente-Juan, Tesis Doctoral **1998**, 143
- [4] D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev, V.K. Kherronskii, “Quantum Theory of Angular Momentum”, World Scientific, Singapur **1988**
- [5] J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6081.
- [6] J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 985.
- [7] J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado and B. S. Tsukerblat, *Chem. Phys.* 195 (1995) 1.
- [8] J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado and B. S. Tsukerblat, *Chem. Phys.* 195 (1995) 17;

Parte VI

**Magnetism in Polyoxometalates:
Anisotropic Exchange Interactions in
the Co_3^{II} Moiety of
 $[\text{Co}_3\text{W}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]$. A
Magnetic and Inelastic Neutron
Scattering Study.**

Parte VII

**Magnetism in Polyoxometalates:
Anisotropic Exchange Interactions in
the Co^{II}_3 Moiety of
 $\text{Na}_{17}[(\text{NaOH}_2)\text{Co}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_2]$.**

Parte VIII

**Role of electron transfer and
magnetic exchange in the magnetic
properties of mixed-valence $V_{18}O_{42}^{n-}$
complexes.**

Parte IX

Índices de figuras, de tablas y alfabético

Índice de figuras

1.	Polioxometalatos estudiados en este trabajo: Co_3W , NaCo_3 y V_{18} .	33
1.1.	Descomposición de un movimiento arbitrario en una componente radial y una angular alrededor de un centro arbitrario de rotación. .	48
1.2.	Modelo ‘clásico’ de acoplamiento ferro- o antiferromagnético, como suma de vectores paralelos o antiparalelos, respectivamente. .	51
1.3.	Modelo “cuántico” del esquema de la interacción de canje entre dos momentos magnéticos.	54
1.4.	Niveles de energía de un catión Co(II) en un campo octaédrico. . .	56
1.5.	Interacción de canje magnético entre dos iones Co(II) con $J_i \leq J_j \leq J_k$, y los niveles energéticos que resultan.	59
1.6.	Esquema de la trayectoria del haz de neutrones, ilustrando las desviaciones que experimentan los neutrones al interactuar con la muestra, en la cápsula que la contiene.	62
1.7.	Esquema de transiciones en un sistema magnético. Bandas de absorción correspondientes en un experimento de INS	64
2.1.	Niveles de energía magnéticos para el espín fundamental $S = 10$ de la molécula $\text{Mn}_{12}\text{Ac}_{16}$	68

2.2. Estructuras de polioxoaniones. Anión de Keggin $XW_{12}O_{40}$ y esquema de la eliminación de una tríada de octaedros, dando lugar al ligando hexacoordinante $A-(XW_9O_{34})^{n-}$ y al heptacoordinante $B-(XW_9O_{34})^{n-}$	70
2.3. Estructuras del anión de Dawson-Wells $P_2W_{18}O_{58}$ y su derivado 'trivacante', que actúa como ligando quelato heptadentado en el compuesto $NaCo_3$	70
2.4. Anión de Keggin trivacante encapsulando a un grupo de cuatro metales dispuestos en forma de rombo. Dos moléculas de agua completan la coordinación octaédrica de los metales.	76
2.5. Estructuras de la serie de polioxotungstatos que encapsulan a iones Co^{II} : Co_2 , Co_2ZnW , Co_3W , $NaCo_3$, Co_4 , Co_5 , Co_7 , y Co_9	79
2.6. Detalle de la estructura de seis centros $MM'_2M''X_2$ (verde-azul ₂ -morado-rojo ₂), que puede corresponder a Zn_3WZn_2 (Zn_5W), $ZnCo_2WZn_2$ ($ZnCo_2W$), Co_3WZn_2 (Co_3W), Co_4P_2 (Co_4), Co_3WCo_2 (Co_5) o $NaCo_3P_2$ ($NaCo_3$).	80
2.7. Disposición de los vectores de anisotropía en el estudio original del Co_4 , y restricciones impuestas a las relaciones entre los parámetros de canje.	82
2.8. Estructura de los polioxowolframatos de Co^{II} estudiados, $NaCo_3P_2$ ($NaCo_3$) y Co_3WP_2 (Co_3W), y detalle de la estructura metálica encapsulada, $MM'_2M''X_2$	84
2.9. Representación ORTEP de la estructura molecular del anión Co_3W , resuelta por difracción de rayos X	92
2.10. Representación ORTEP de la estructura molecular del anión $NaCo_3$, resuelta por difracción de rayos X	95
2.11. Comparación de las estructuras de los compuestos Co_3W y $NaCo_3$ y semejanza con el compuesto Co_4	96

2.12. Estructura de la tríada de cobaltos en el Co_3W	97
2.13. Estructura de la tríada de cobaltos en el NaCo_3	98
2.14. Espectros infrarrojos de NaCo_3 y Na_2Co_2	100
2.15. Espectro de INS de la muestra policristalina de $\text{Na}_{12}\text{Co}_3\text{W}$ con una longitud de onda de los neutrones incidentes de 4,1 Å, a 1,7, a 5,0, a 10,0 y a 30,0 K Los picos I, II y III son fríos, IV y V son calientes.	101
2.16. Espectro de INS de la muestra policristalina de $\text{Na}_{12}\text{Co}_3\text{W}$ con una longitud de onda de los neutrones incidentes de 5,9 Å, a 1,7, a 10,0 y a 30,0 K	102
2.17. Esquema de niveles para el Co_3W deducido de la espectroscopía de neutrones, y transiciones observadas.	103
2.18. Espectro de INS de la muestra policristalina de $\text{Na}_{17}\text{NaCo}_3$ con una longitud de onda de los neutrones incidentes de 5,9 Å, a 1,7, a 10,0 y a 30,0 K	104
2.19. Esquema de niveles para el NaCo_3 deducido de la espectroscopía de neutrones, y transiciones observadas.	105
2.20. Tensores de anisotropía magnética en el Co_3W , y restricciones impuestas por simetría a las relaciones entre los parámetros de canje.	107
2.21. Esquema de niveles para el Co_3W , incluyendo el valor del número cuántico de espín de la función predominante para cada nivel. . . .	110
2.22. Ejes de anisotropía magnética propuestos para los compuestos Co_3W y NaCo_3 , y restricciones impuestas por simetría a las relaciones entre los parámetros de canje.	112
2.23. Esquema de niveles para el NaCo_3 , incluyendo el valor del número cuántico de espín de la función predominante para cada nivel. . . .	115

2.24. Capacidad calorífica de los compuestos $\text{Na}_{12}\text{Co}_3\text{W}$ y $\text{Na}_{12}\text{Zn}_5$ entre 4 y 20 K; diferencia entre ambas, correspondiente a la anomalía de Schottky.	117
2.25. Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización para el compuesto $\text{Na}_{12}\text{Co}_3\text{W}$	119
2.26. Medidas de susceptibilidad magnética y magnetización para el compuesto $\text{Na}_{17}\text{NaCo}_3$	122
3.1. Esquema del punto de vista clásico de la transferencia: salto de un electrón entre una posición A y otra B	137
3.2. Esquema del punto de vista cuántico de la transferencia: mezcla de dos estados ‘localizados’, Ψ_A, Ψ_B , por transferencia de un electrón.	138
3.3. Curvas de energía (en unidades arbitrarias) frente al parámetro de asimetría en la vibración de “respiración”, para diferentes tipos de compuestos de la clasificación de Robin y Day, tomado de la referencia [4]. Distinguimos la variación desde los de tipo (I), totalmente localizado, a la izquierda, hasta los de tipo (III), totalmente deslocalizado, a la derecha.	139
3.4. Representación idealizada de un baño de cargas puntuales.	151
3.5. Efecto de la distancia en el campo eléctrico que un dipolo del baño ejerce sobre un átomo del fragmento central.	152
4.1. Complejo de Creutz-Taube, de importancia histórica en la familia de los compuestos de valencia mixta.	158
4.2. Anión de fullereno, superconductor de base molecular.	159
4.3. Elección del fragmento tetranuclear a partir del anión de Keggin (a), y los tres fragmentos dinucleares (b).	163

4.4. Introducción de los parámetros estimados por cálculos <i>ab initio</i> en las curvas generales calculadas por hamiltonianos efectivos.	164
4.5. Estructura genérica de la familia de polioxovanadatos $V_{18}O_{42}^{n-}$ (<i>clatrato</i>). 165	
4.6. Medidas magnéticas de los compuestos $V_{18}O_{42}^{12-}(H_2O)$ y $V_{18}O_{42}^{4-}(I^-)$. 166	
4.7.IÓN vanadilo. Entorno de pirámide de base cuadrada y orbitales magnéticos del vanadilo, en un entorno C_{4v}	169
4.8. Estructura molecular y esquema de interacciones magnéticas del polioxocomplejo V_{18}	170
4.9. Baños de diferentes tallas	174
4.10. Tipos de fragmentos utilizados para los cálculos sobre el $V_{18}O_{42}^{n-}$. 176	
4.11. Esquema de un fragmento típico utilizado en este trabajo.	178
4.12. Correlación magneto-estructural entre el ángulo V–O–V y el canje magnético, para los pares unidos por vértices (un oxígeno puente). 184	
4.13. Correlación magneto-estructural entre el ángulo V–O–V y el canje magnético, para los pares unidos por aristas (dos oxígenos puente). 185	
4.14. Correlación entre la distancia vanadio-vanadio y el canje magnético calculado entre ellos, para pares que comparten aristas.	186
4.15. Orbitales activos para diversos fragmentos, desde fuertemente antiferromagnético hasta ferromagnético.	188
4.16. Comparación entre la susceptibilidad magnética experimental y calculada, con los parámetros <i>ab initio</i> y con los ajustes, para el sistema V_{18} (totalmente reducido).	190
4.17. Dispersión de niveles de energía de 10 electrones en el V_{18}	192
4.18. Reducción del modelo de 18 centros, prácticamente inabordable, a uno de 10 centros.	194

4.19. Correspondencia de las rutas de canje y transferencia desde el modelo de 18 centros al de 10.	195
4.20. Correspondencia de los polígonos de frustración de espín desde el modelo de 18 centros al de 10.	196
4.21. Niveles de energía de espín normalizados y producto $\chi_m T$ a temperatura ambiente resultante, para el modelo V_{10} con 10 electrones desapareados (reducido), con 6 electrones desapareados, acoplados por canje magnético (semioxidado-sin-t) y con 6 electrones itinerantes, acoplados por canje magnético y transferencia electrónica (semioxidado)	201
4.22. Producto de la susceptibilidad magnética por la temperatura para el modelo V_{10} con 10 electrones desapareados (reducido), con 6 electrones desapareados, acoplados por canje magnético (semioxidado-sin-t) y con 6 electrones itinerantes, acoplados por canje magnético y transferencia electrónica (semioxidado)	203
4.23. Ejes de anisotropía magnéticos propuestos para el compuesto Co_4 , y restricciones impuestas a las relaciones entre los γ metros de canje inicialmente y de resultados de este trabajo.	216
4.24. Estructura del sistema W_{10}	218
A.1. Detección de los distintos haces de neutrones. Toda la pared curva está forrada de detectores individuales. La zona lineal, donde impactan todos los neutrones que no han interactuado con la muestra, tiene un escudo, para absorber el impacto de la radiación. . . .	233
B.1. Diagrama de flujo general del paquete de programas MOLCAS . .	245
B.2. Diagrama de flujo del programa seward	246
B.3. Diagrama de flujo del programa scf	247
B.4. Diagrama de flujo del programa rasscf	249

B.5. Diagrama de flujo del programa caspt2	251
B.6. Esquema del programa mono	252
B.7. Cuando se calcula al nivel DDCI2, se considera el cambio de la función de espín (a), pero no el cambio de la función espacial (b).	253
B.8. Esquema del programa ddci2	254
B.9. Esquema del programa ddci	255

Índice de Tablas

1.1. Representaciones irreducibles y operaciones del grupo doble de simetría O'	58
2.1. Valores promedio de los principales parámetros estructurales del sistema Co_3W	93
2.2. Valores promedio de los principales parámetros estructurales del sistema $NaCo_3$	94
2.3. Parámetros de canje hallados para el sistema Co_3W	108
2.4. Energías e intensidades relativas de las transiciones INS para el Co_3W : teóricas y experimentales.	109
2.5. Comparación de distancias relevantes (\AA), ángulos de enlace ($^\circ$) y ángulos dihedros ($^\circ$) en los compuestos $NaCo_3$ y Co_3W	113
2.6. Parámetros de canje hallados para el sistema $NaCo_3$	114
2.7. Energías e intensidades relativas de las transiciones INS para el $NaCo_3$: teóricas y experimentales.	114
2.8. Parámetros g de Landé hallados para el sistema Co_3W	120
2.9. Parámetros g de Landé hallados para el sistema $NaCo_3$	123

2.10. Parámetros de canje magnético J obtenidos en compuestos de la serie de polioxotungstatos de Co(II), en este y en anteriores trabajos.	125
4.1. Parámetros de canje magnético y transferencia electrónica extraídos a partir de los cálculos <i>ab initio</i> sobre el compuesto V_{18}	179
4.2. Análisis del efecto del baño en las constantes de canje magnético e integrales de salto en fragmentos A1 y B1	180
4.3. Parámetros de canje magnético para distintos polioxovanadatos.	182
4.4. Efecto de la oxidación en el canje magnético: parámetros de canje magnético de las distintas interacciones, sin dopar y con huecos positivos, en diferentes posiciones en las cercanías de la interacción. En los casos en los que se dan dos valores, estos corresponden a diferentes posiciones del hueco.	189
4.5. Parámetros de canje magnético ajustados a partir de los valores <i>ab initio</i> , teniendo en cuenta las propiedades magnéticas del sistema V_{18} (totalmente reducido).	191
4.6. Valores de los parámetros de canje y transferencia escogidos para el modelo V_{10}	197
B.1. Analogía entre el acoplamiento de espines y el acoplamiento de OTIs, en un caso simple (entre dos centros), y en el caso general.	237

Índice alfabético

- Acoplamiento magnético, 47, 51
 - Co₃W**, 117
 - V₁₈**, 159
- Aproximaciones cuánticas
 - de Born-Oppenheimer, 140
 - de Hartree-Fock, 140
 - OM-CLOA, 140
- Base de orbitales, 137
- Cálculos cuánticos
 - ab initio*, 137
 - semiempíricos, 139
 - sobre fragmentos embebidos, 144
 - baño, 144, 145, 166
 - fragmentos, 145, 169
- Cadena de programas MOLCAS, 236, 237
 - caspt2, 242
 - ddci, 247
 - ddci2, 245
 - mono, 244
 - rasscf, 240
 - scf, 239
 - seward, 236
- Calorimetría, 89, 222
- Campo de Madelung, 146, 166
- Campo magnético, 51
- Canje magnético, 22, 50
 - acepciones, 49
 - canje magnético anisótropo, 53
 - parámetros para el **Co₃W**, 107
 - parámetros para el **NaCo₃**, 113
 - parámetros para el **V₁₈**, 172, 173
- Capacidad calorífica
 - Na₁₂Co₃W**, 116
- CAS, 241
- Clasificación de Robin y Day, 134
- Cobalto(II)
 - espín efectivo, 56
 - series de polioxometalatos, 82
- Coefficientes de Clebsch-Gordan, 232
- Complejo de Creutz-Taube, 152
- Correlación electrónica, 141
- Dispersión Inelástica de Neutrones, 51, 58
 - espectro
 - Co₃W**, 62, 100, 101
 - NaCo₃**, 103
- Dobletes de Kramers, 55
- Efectos relativistas, 141
- Electrón desapareado o desaparejado, 22
- EPR, 51
- Estados propios, 44
- Frustración de espín, 160
- Función de onda, 44
- Hamiltoniano
 - de canje magnético, 164
 - anisótropo, 56
 - Co₃W**, 105
 - NaCo₃**, 110
 - de transferencia electrónica, 136
 - electrónico general, 142
 - generalizado de espín, 230
 - hamiltonianos modelo, 45
 - Heisenberg-Dirac-van-Vleck, 52
 - interacción espín-órbita, 53
 - Zeeman, 52
- Hamiltonianos modelo, 79
- IN6, 223
- Inducción magnética, 51

- Integrales
 - bielectrónicas, 138, 238
 - monoelectrónicas, 138, 238
- Interacción de configuraciones
 - CI, 139
 - Full CI, 139
- Método de Evjen, 147
- Momento magnético, 46
 - de espín, 46, 55
 - efectivo, 54
 - orbital, 46, 55
- Nivel de cálculo
 - CASPT2, 242
 - CASSCF, 240
 - DDCI, 247
 - DDCI2, 245
 - MONO, 244
 - SCF, 239
- Operador cuántico, 44
 - hamiltoniano, 44
- Parámetros de canje magnético, 148
- Polioxometalatos, 23, 33, 68
 - de valencia mixta, 153
- Pseudopotencial, 144, 238
- SCF, 140
- Sobreparametrización, 45, 80, 110, 143, 186
- Tiempo de vuelo, 224
- TOF, 224
- Transferencia electrónica, 22, 132, 135
 - hamiltoniano, 136
- Valencia mixta, 131
 - compuestos relevantes, 152
 - propiedades, 132
- Valores propios, 44
- Variacional, criterio, 239