



UNIVERSITAT DE VALENCIA



FACULTAT DE CIÈNCIES QUÍMIQUES

MAGNETISMO DE BAJA DIMENSIONALIDAD:

Caracterización por EPR de las Cadenas Ferrimagnéticas del EDTA. Estudio Teórico y
Análisis de las Propiedades Magnéticas de Diversos Tipos de Sistemas
Monodimensionales.

Memoria que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas
presenta:
Juan José Borrás Almenar
Burjassot, Junio de 1992



UMI Number: U603135

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U603135

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
BIBLIOTECA CIÈNCIES

Nº Registre 1567

DATA 23.6.92

SIGNATURA T.D 455

BIBLIOTECA
Nº LIBIS: R.1868227

29 cm.

D. EUGENIO CORONADO MIRALLES, Profesor Titular del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universitat de Valencia,

CERTIFICA:

Que el trabajo que presenta D. Juan José Borrás Almenar en esta memoria, bajo el título: *“Magnetismo de Baja Dimensionalidad: Caracterización por EPR de las Cadenas Ferrimagnéticas del EDTA. Estudio Teórico y Análisis de las Propiedades Magnéticas de diversos tipos de Sistemas Monodimensionales”* se ha realizado bajo mi dirección en el Departament de Química Inorgánica de la Facultat de Química de la Universitat de València.

Y para que así conste, a efectos de su presentación para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas, expido la presente, que firmo en Burjassot, a 12 de Junio de 1992.



Dr. Eugenio Coronado Miralles

DIRECTOR: Eugenio Coronado Miralles

TRIBUNAL FORMADO POR:

Presidente: Dr. Santiago Alvarez Reverter.

Secretario: Dr. José Vicente Folgado Mateu.

**Vocales: Dr. Dante Gatteschi.
Dr. Roland Georges.
Dr. Fernando Rodriguez.**

**Suplentes: Dr. Francisco LLoret Pastor.
Dr. Ramón Burriel Lahoz.**

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento a las dos personas que han hecho posible que esta tesis sea defendida en el día de hoy. A Eugenio por su ayuda, dedicación y aliento durante estos cuatro años de trabajo en común, acrecentados en los duros meses de escritura de esta tesis. Y a Carlos, amigo desde los ya lejanos días de convivencia en el Col. Mayor San Juan de Ribera. Su explosivo entusiasmo me ha servido de acicate y revulsivo en no pocas ocasiones.

También deseo expresar mi agradecimiento al Prof. Dante Gatteschi del Departamento de Química de la Università di Firenze, por la cálida acogida que me presto allá por el año 1989 cuando hice mi primera estancia en su laboratorio. Y a Claudia Zanchini, la persona con la que se hicieron todos los espectros de EPR que figuran en esta tesis, gracias por su comprensión y ternura. Gracias al Prof. Andrea Dei, a Lucca, a Fabrizio, a Roberta y al Caimano porque ellos, con su calor humano, hicieron tremendamente agradables mis estancias en Firenze. No puedo dejar de mencionar al Prof. Alessandro Bencini que me ofreció amistad y hospedaje en tantas ocasiones.

Al Prof. Roland Georges con el que he tenido el gusto de trabajar aquí en Valencia y en Burdeos. A él debo la segunda parte de este trabajo. Le agradezco sus esfuerzos por intentar enseñarme un poco de física. Espero que mi próxima estancia post-doc en su laboratorio sea tan fructífero como las anteriores colaboraciones.

La segunda parte de este trabajo no hubiera sido posible sin la inestimable ayuda de Rogelio Montañana, system manager del Centro de Cálculo de la Universidad de Valencia. Con su ayuda logré que los programas del Prof. Georges funcionaran en nuestra instalación. El agradecimiento se hace extensivo al Centro de Cálculo, por poner a mi disposición sus recursos de cálculo.

Finalmente deseo agradecer a todas las personas del Departamento el interés que han mostrado por mi trabajo, en especial durante estos últimos tiempos. Mencionarlos a todos sería demasiado prolijo por eso sólo citaré a las personas que tengo más cercanas (y espero que por mucho tiempo) Delfi, Maribel y ...Alicia . Un último recuerdo es para una persona que ya no está en este Departamento porque esta tesis es un poco tuya, Amparo.

A mis padres.

A mis hermanos.

INDICE

INTRODUCCION:

- INTRODUCCION Y ANTECEDENTES..... 1
- OBJETIVOS Y ORGANIZACION DEL TRABAJO 8

PARTE I: CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA DE SPIN ELECTRONICO DE LAS CADENAS FERRIMAGNETICAS DE LA FAMILIA DEL EDTA.....11

- *Artículo 1:* “Magnetic interactions and single-ion zero fields splitting effects in the two-sublattice manganese chain $Mn_2(EDTA).9H_2O$: Magnetism and single crystal E.P.R. spectra”15
- *Artículo 2:* “Single-crystal EPR study of the bimetallic ferrimagnetic chain $MnCu(EDTA).6H_2O$ ”19
- *Artículo 3:* “Magnetic interactions in the alternating copper chain $Cu_2(CDTA).4H_2O$: Magnetism and single crystal E.P.R. spectra”.....31
- *Artículo 4:* “Anisotropic exchange and dimerization in the ordered bimetallic chains $CoCo(EDTA).6H_2O$ and $CoCu(EDTA).6H_2O$. Single Crystal E.P.R. Investigation”53
- *Anexo I* :EPR de sistemas de baja dimensionalidad.

PARTE II: ESTUDIO TEORICO Y ANALISIS DE LAS PROPIEDADES MAGNETICAS DE DIVERSOS TIPOS DE SISTEMAS MONODIMENSIONALES.

- *Capítulo I:* Efecto de la alternancia de interacciones magnéticas y de la anisotropía local en las cadenas lineales de Heisenberg de spin $S = 1$. Análisis de las propiedades magnéticas del compuesto $\text{NiNi(EDTA)} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

1.- Introducción	59
2.- Modelo de la cadena alternada de Heisenberg de $S=1$	
2-1.- Consideraciones preliminares	61
2-2.- Propiedades magnéticas.....	62
2-3.- Propiedades térmicas: Calor específico magnético.....	69
3.- El Compuesto $\text{NiNi(EDTA)} \cdot \text{H}_2\text{O}$.	
3-1.- Descripción de los resultados: Propiedades magnéticas y térmicas.	71
3-2.- Análisis de los resultados	72

Anexo: Método de cálculo de los anillos de spin. Descripción del programa

- *Capítulo II:* Alternancia de interacciones ferro y antiferromagnéticas en una cadena lineal de Heisenberg de spin $S=1/2$

1.- Introducción	91
2.- Modelo.	
Resultados generales	92
Ajuste de las curvas a expresiones polinomiales.....	93
3.- Comparación del modelo con los resultados experimentales. Análisis del comportamiento magnético de las cadenas Cu(TIM)CuCl_4 y $\text{Cu}_2(\text{dmaeox})\text{N}_3)_2$	97

- *Capítulo III: Frustración de spin en sistemas magnéticos monodimensionales.*

1.- Introducción.....	105
2.- Cadenas frustradas de Heisenberg de $S=1/2$	106
Cadenas frustradas ferro/antiferro	107
Cadenas frustradas antiferro/antiferro.....	109
3.- Cadenas frustradas de Heisenberg de spin clásico.....	110

<i>Artículo 5.- “Classical-spin approach to a magnetic comb-like chain: application to the two-sublattice chain compound $MnMn(CDTA) \cdot 7H_2O$”.....</i>	125
--	-----

<i>Artículo 6.- “Spin frustration in one-dimensional magnetic materials.”.....</i>	131
--	-----

Anexo I: Modelo de Heisenberg de spines clásicos para una cadena en peine.

Anexo II: Modelo de Heisenberg de spines clásicos para una cadena de triángulos adyacentes.

PARTE III: SINTESIS Y CARACTERIZACION ESTRUCTURAL DE NUEVOS COMPLEJOS BIMETALICOS DE LA FAMILIA DEL EDTA. 133

- Artículo 7: “Crystal structure and magnetic properties of the complex $[Cu(en)_2]_2[Fe(EDTA)_2O] \cdot H_2O$. A heterobimetallic $Cu^{II}-Fe^{III}$ system containing a μ -oxo-di-iron moiety”.....	135
--	-----

- La serie $MnM'(EGTA) \cdot 8H_2O$ ($M'=Mn, Cd$).....	141
--	-----

CONCLUSIONES..... 155

INTRODUCCION

INTRODUCCION Y ANTECEDENTES

Hace casi cuarenta años¹ que los físicos del estado sólido comenzaron a interesarse por los sistemas magnéticos de baja dimensionalidad². Este interés se debió fundamentalmente a la mayor sencillez que suponía la disminución de la dimensionalidad magnética para el desarrollo de los modelos teóricos necesarios para comprender las propiedades magnéticas de estos sistemas.

Desde entonces hasta ahora el **magnetismo de baja dimensionalidad**, en particular el de los sistemas monodimensionales (1-d), ha experimentado un desarrollo espectacular, sobre todo en la última década³. Este desarrollo se debe por un lado al buen conocimiento que se posee del fenómeno de la interacción magnética de canje⁴, y por el otro a la capacidad del químico para concebir, sintetizar y enlazar moléculas cada vez más complejas, y formar así nuevos tipos de materiales de baja dimensionalidad. A su vez, las nuevas propiedades magnéticas que presentan estos sistemas han servido de estímulo para el desarrollo de nuevas teorías. Este tipo de metodología de trabajo, que supone e impone una estrecha colaboración entre químicos y físicos de materiales, es la característica fundamental de este área de la Ciencia de Materiales.

¹Los primeros estudios experimentales fueron realizados sobre las cadenas de manganeso(II) $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{MnCl}_3$, TMMC (Dingle, R.; Lines, M. E.; Holt, S. L., *Phys. Rev.* 1969, 187, 643; Smith, T; Friedberg, S. A., *Phys. Rev.* 1968, 176, 660). En cuanto a los modelos teóricos son de destacar el modelo de Ising para cadenas de spines $S=1/2$ (Fisher, M. E., *J. Math. Phys.* 1963, 4, 124; Suzuki, M.; Tsujiyama, B.; Katsura, S. *J. Math. Phys.* 1967, 8, 124), el modelo de Heisenberg de spines clásicos (Fisher, M. E., *Am. J. Phys.*, 1964, 32, 343) y el modelo de Heisenberg de spines $S = 1/2$ (Bonner, J. C.; Fisher, M. E., *Phys. Rev.* 1964, 135, 640) y $S = 1$ (Weng, C. Y., Tesis Doctoral, Carnegie Institute of Technology, 1968). En cuanto a trabajos de revisión y monografías de los sistemas magnéticos 1-d destacan los siguientes: (a) de Jongh L. J; Miedema A. R., *Adv. Phys.* 1974, 23, 1.(b) Miller J. S. en "Extended Linear Chain Compounds"; Plenum 1982.

²Por sistemas magnéticos de baja dimensionalidad entendemos aquellos sistemas en los que la topología de las interacciones magnéticas entre los centros paramagnéticos se extiende en una (sistemas 1-d) o dos dimensiones (sistemas 2-d).

³Un evento clave para este impulso fue la Conferencia de Castiglione de la Pescaia sobre "Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems". Eds. Willett, R. D; Gatteschi, D.; Kahn, O., NATO ASI Series. Reidel 1985. Los avances recientes en este área se discutieron en el Workshop de Menorca sobre "Organic and Inorganic Low Dimensional Crystalline Materials" Eds. Delhaes, P.; Drillon, M., NATO ASI Series. Vol. 168; Plenum 1987. Otra reunión más reciente ha tenido lugar en Il Ciocco (Italia) en el Workshop sobre "Magnetic Molecular Materials" Eds. Gatteschi, D.; Kahn, O.; Miller, J. S.; Palacio, F. NATO ASI Series. Vol E198; Kluwer 1991.

⁴Kahn, O. *Struct. Bonding* 1987, 68, 89.



El ejemplo más representativo del avance en este área lo constituye el diseño y la síntesis de las **cadenas ferrimagnéticas (o ferrimagnetos 1-d)**⁵. En estos materiales se ha conseguido que dos especies paramagnéticas diferentes se dispongan en la estructura de forma alternada. El nuevo problema planteado por estos sistemas en magnetismo es el de la alternancia de momentos magnéticos en una dimensión. Ello da lugar a un comportamiento magnético distintivo denominado *ferrimagnetismo 1-d*, que se caracteriza por la presencia de un mínimo en el producto de la susceptibilidad por la temperatura, χT , cuya forma y posición depende del tamaño y la anisotropía de las dos subredes magnéticas interaccionantes, así como de la intensidad del parámetro de interacción, J . Por debajo de este mínimo, χT diverge al disminuir la temperatura debido al momento magnético neto del estado fundamental de la cadena.

En la década de los ochenta han sido sintetizadas y caracterizadas varias familias de compuestos de este tipo⁵. Nuestro grupo ha participado activamente en este esfuerzo con la síntesis, caracterización magneto-estructural y modelización de una extensa familia de materiales bimetalicos denominada “**familia del EDTA**”⁶. Esta familia proporciona un gran número de sistemas magnéticos modelo para el estudio del ferrimagnetismo 1-d.

La más conocida es la *serie isoestructural $MM'(EDTA) \cdot 6H_2O$ ($M, M' = Mn, Co, Ni, Cu(II)$)*. Su estructura consiste en cadenas en zig-zag formadas por dos centros de coordinación diferentes denominados “quelado” e “hidratado” (Figura 1).

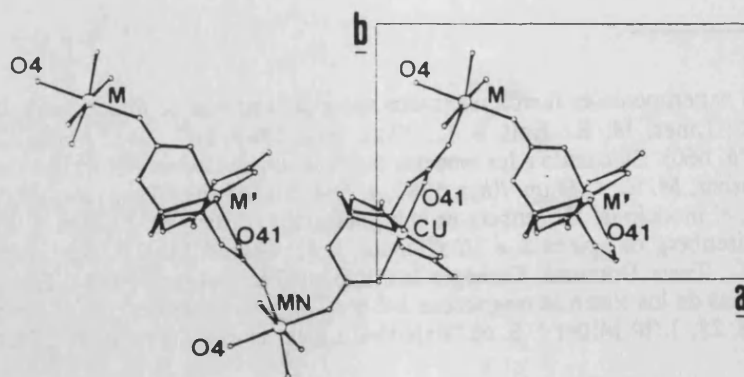


Figura 1

⁵Landee, C. P. en “Organic and Inorganic Low Dimensional Crystalline Materials” Eds. Delhaes, P.; Drillon, M. NATO ASI Series. Vol. 168; Plenum 1987.

⁶Coronado, E. en “Magnetic Molecular Materials” Eds. Gatteschi, D.; Kahn, O.; Müller, J. S.; Palacio, F.; NATO ASI Series. Vol E198; Kluwer 1991.

En el primero, un ion metálico se encuentra hexacoordinado por el ligando EDTA y forma el complejo aniónico $[M'(EDTA)]^{-2}$. En el segundo el ion M^{+2} se encuentra coordinado octaédricamente por cuatro moléculas de agua y dos átomos de oxígeno pertenecientes a dos grupos carboxilato puente de dos complejos adyacentes $[M'(EDTA)]^{-2}$. En los compuestos bimetalicos los dos centros de coordinación se encuentran selectivamente ocupados por iones metálicos diferentes dando lugar a cadenas bimetalicas ordenadas. Por otra parte, se observa una alternancia en las distancias $M-M'$ a lo largo de la cadena que se puede relacionar con una alternancia en las configuraciones de los grupos carboxilato puente que son de dos tipos: anti-sin y anti-anti (ver Figura 2-a y 2b, respectivamente).

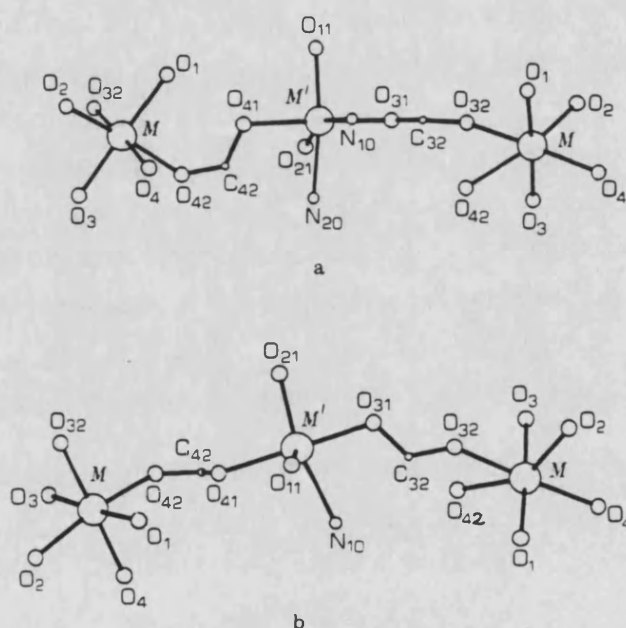
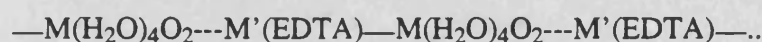


Figura 2

Las consideraciones anteriores permiten esquematizar la cadena bimetalica como:



donde las lineas continuas y discontinuas se refieren a la alternancia de distancias intermetalicas.

Por conveniencia, la formulación de estos complejos se abreviará como $[MM']$, donde el primer ion hará referencia al que ocupa la posición hidratada.

La versatilidad de esta serie se debe al elevado número de iones metálicos que se pueden acomodar selectivamente en las dos posiciones de coordinación sin que ello produzca variaciones significativas en la estructura de la cadena. Un ejemplo de esta versatilidad lo proporciona el ion

Co(II). Se pueden preparar cadenas en las cuales este ion ocupa selectivamente la posición hidratada, [CoNi] y [CoCu], la posición quelada, [MnCo], o ambas posiciones, [CoCo]. Al mismo tiempo, la alternancia de las distancias intermetálicas hace que esta serie pueda presentar una alternancia en las interacciones magnéticas entre próximos vecinos.

Todos estos sistemas se han caracterizado magnéticamente con medidas de susceptibilidad magnética y calor específico. La gran variedad de cadenas ferrimagnéticas que esta serie proporciona, con diferentes anisotropías de las interacciones magnéticas y diferentes valores de los momentos magnéticos interaccionantes, ha motivado un esfuerzo teórico muy importante para interpretar estas propiedades termodinámicas. Así, se han desarrollado modelos para *cadena ferrimagnéticas de Heisenberg*⁷ formadas por spines clásicos⁸, o por una alternancia spin clásico-spin cuántico⁹, o por una alternancia spin cuántico-spin cuántico¹⁰. En los dos primeros casos ha sido posible introducir una alternancia del parámetro de interacción magnética (*cadena ferrimagnéticas alternadas*)¹¹, e incluso interacciones magnéticas aleatorias a lo largo de la cadena (*cadena ferrimagnéticas aleatorias*)¹². Con la aproximación de spines cuánticos el modelo de Heisenberg sólo ha sido desarrollado para cadenas ferrimagnéticas de J uniforme, ignorando tanto la alternancia de las interacciones como los efectos derivados de la anisotropía local de los iones (desdoblamiento a campo nulo). Estos modelos han sido utilizados para analizar las propiedades de las cadenas ferrimagnéticas formadas por iones isótopos o quasi-isótopos¹³ como Mn, Ni y Cu^{II}.

Simultáneamente y para tener en cuenta la anisotropía de las interacciones magnéticas, se han desarrollado modelos para *cadena ferrimagnéticas de Ising*. La sencillez matemática de este tipo de aproximación ha permitido considerar en la cadena lineal la alternancia de las interacciones,

⁷En el caso más simple, la interacción magnética entre dos iones i y j se puede expresar a través del Hamiltoniano: $H = -\{J_{xy}(S_{ix}S_{jx} + S_{iy}S_{jy}) + J_z S_{iz}S_{jz}\}$ donde los casos límites corresponden a los modelos de Heisenberg ($J_{xy} = J_z$), Ising ($J_{xy} = 0$) y XY ($J_z = 0$).

⁸ Drillon, M.; Coronado, E.; Beltrán, D.; Georges, R., *Chem. Phys.* 1983, 79, 449.

⁹ Seiden, J. J. *Phys. Lett.* 1983, 44, L947.

¹⁰ Drillon, M.; Coronado, E.; Curely, J.; Georges, R.; Gianduzzo, J. C. *Phys. Rev. B* 1989, 40, 10992.

¹¹ Georges, R.; Kahn, O. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1989, 176, 473.

¹² Mosset, A.; Galy, J.; Coronado, E.; Drillon, M.; Beltrán, D., *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 2864.

¹³ Coronado, E.; Drillon, M.; Nugteren, P. R.; de Jongh, L. J.; Beltrán, D.; Georges, R., *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 3874.

junto con la anisotropía local de los iones¹⁴. Estos modelos han permitido interpretar satisfactoriamente los comportamientos magnéticos de las cadenas que contienen el ion Cobalto(II)^{15,16} poniéndose de manifiesto en todas ellas la presencia de una alternancia significativa de las interacciones magnéticas.

Aparte de la serie $MM'(EDTA) \cdot 6H_2O$, se han obtenido y caracterizado otras series de compuestos de la familia del EDTA que también pueden ser interesantes desde el punto de vista del magnetismo de baja dimensionalidad. Al igual que en la serie de los hexahidratos, la estructuras de todas ellas se caracterizan por la presencia de dos tipos de entornos metálicos, el "hidratado" y el "quelado", unidos entre si a través de grupos carboxilato-puente. Aquellos compuestos que presentan estructuras en cadena son los siguientes:

-La serie $MnM'(EDTA) \cdot 9H_2O$ ($M' = Mn, Cd^{II}$). Presenta cadenas en zig-zag que se caracterizan por la alternancia de dos entornos de coordinación de geometrías muy diferentes (Figura 3)¹⁷. En el entorno hidratado, indicado como [Mn1] en la figura, el ion Mn^{II} se encuentra hexacoordinado octaédricamente a cuatro moléculas de agua y dos oxígenos de dos grupos carboxilato. En el entorno quelado, indicado como Mn2 en la figura, el ion divalente (Mn o Cd^{II}) se encuentra heptacoordinado por el ligando EDTA y una molécula de agua.

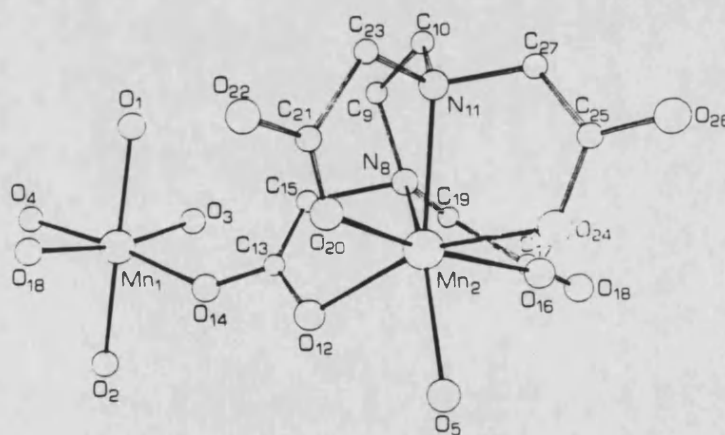


Figura 3

¹⁴(a) Georges, R.; Curely, J.; Drillon M. *J. Appl. Phys.* **1985**, *58*, 914; (b) Curely, J.; Georges, R.; Drillon, M., *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 6243; (c) Sapiña, F.; Coronado, E.; Drillon, M.; Georges, R. Beltrán, D. *J. Phys. (Paris)* **1988**, *49*, 1423.

¹⁵ En un entorno octaédrico distorsionado el ion Co^{II} se caracteriza por presentar un doblete fundamental muy anisótropo con $g_z \gg g_{xy}$, separado al menos 150 cm^{-1} del primer doblete excitado, lo que establece una preferencia de los momentos para alinearse en la dirección paralela al eje z (anisotropía tipo Ising).

¹⁶ Coronado, E.; Drillon, M.; Nugteren, P. R.; de Jongh, L. J.; Beltrán, D., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3907.

¹⁷ Solans, X.; Gali, S.; Font-Altaba, M., Oliva, J.; Herrera, J., *Afinidad* **1989**, *45*, 243.



-El compuesto $\text{CuCu}(\text{CDTA})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{CDTA} = \text{trans-ciclohexano-1,2-diamino-NNN}'\text{N}'\text{-tetra-acetato}$). En este caso los dos entornos son octaédricos. La estructura consiste en cadenas lineales (Figura 4)¹⁸. Al igual que en la serie de los hexahidratos, este compuesto presenta una alternancia en las distancias intermetálicas (5.44 Å y 5.61 Å) relacionada con la diferente topología adoptada por los dos grupos carboxilato-puente (del tipo anti-sin). Esta característica puede dar lugar a la presencia de una alternancia de las interacciones magnéticas a lo largo de la cadena.

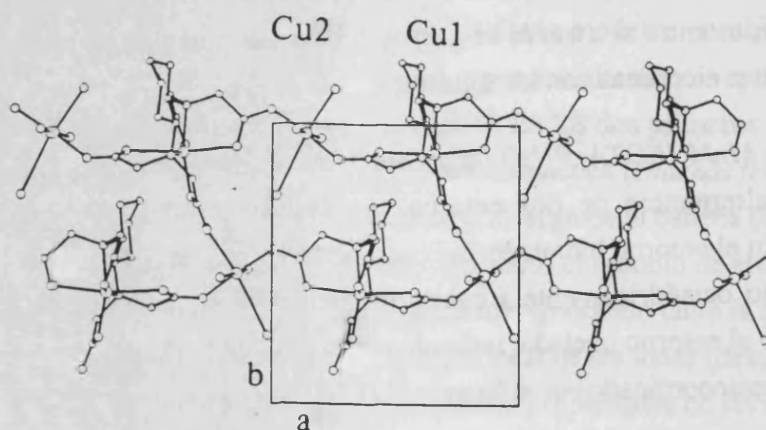


Figura 4

-La serie $\text{MnM}'(\text{CDTA})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{Mn}, \text{Cd}^{II}$). Su estructura consiste en cadenas de moléculas dimeras Mn-M' conectadas a través de grupos carboxilato puentes (Figura 5-a)¹⁹.

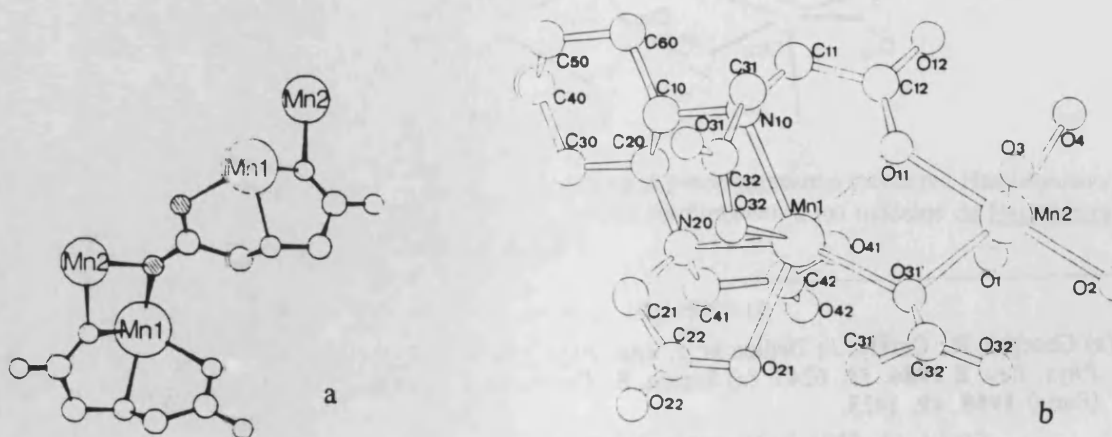


Figura 5

¹⁸Fuertes, A.; Miravittles, C.; Escrivá, E.; Coronado, E.; Beltrán, D. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1795.

¹⁹Mosset, A.; Galy, J.; Muñoz-Roca, C.; Beltrán, D. *Zeit. fur Krist.* **1987**, 181, 83.

Cada molécula dímera está formada por una posición quelada y una hidratada. En la posición quelada el metal M' se encuentra heptacoordinado a los seis átomos dadores del CDTA y a un oxígeno de un grupo carboxilato que pertenece al dímero adyacente de la cadena (Figura 5-b). En la posición hidratada el manganeso se encuentra hexacoordinado a cuatro moléculas de agua y a dos átomos de oxígeno de dos grupos carboxilato que se encuentran compartidos con el metal M'. Desde el punto de vista de las interacciones magnéticas, esta estructura puede dar lugar a un nuevo tipo de sistemas de baja dimensionalidad formado por una cadena de triángulos acoplados, que puede considerarse el primer sistema monodimensional con frustración de spin.

OBJETIVOS Y ORGANIZACION DEL TRABAJO

En este trabajo completaremos la caracterización magnetoquímica de las cadenas ferrimagnéticas de la familia del EDTA utilizando para ello la espectroscopia de Resonancia de Spin Electrónico (RSE). En los materiales de baja dimensionalidad esta técnica proporciona información de primera mano de la dinámica de los spines en estos sistemas, así como de la anisotropía y dimensionalidad de las interacciones magnéticas de canje²⁰. Este aspecto se presenta en la primera parte de la memoria.

Por otra parte, en la segunda parte de la memoria abordaremos el desarrollo de los modelos teóricos necesarios para comprender y analizar los comportamientos magnéticos de diversos sistemas 1-d (de la familia del EDTA y de otras familias relacionadas) que, por la naturaleza de los iones magnéticos implicados o por la topología de las interacciones magnéticas establecidas entre los mismos, puedan plantear problemas de interés en el área del magnetismo de baja dimensionalidad. En concreto, estudiaremos las siguientes cuestiones:

-Alternancia de las interacciones magnéticas y efecto de la anisotropía local en una cadena de Heisenberg de spin $S = 1$. Este estudio está motivado por la cadena alternada $\text{NiNi(EDTA)} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

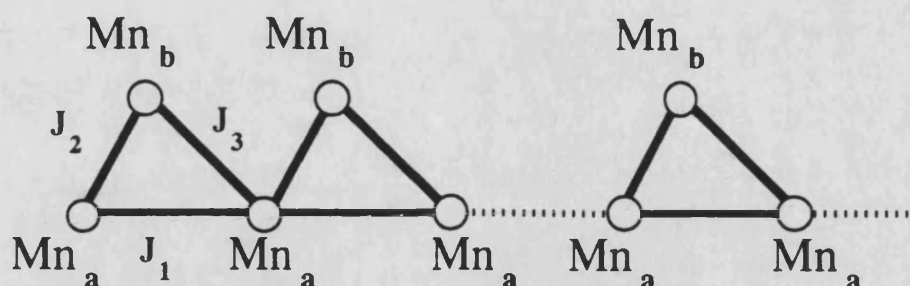
-Alternancia de interacciones ferro y antiferromagnéticas en una cadena de Heisenberg de spin $S = 1/2$. Se conocen varios ejemplos de cadenas de este tipo²¹, pero, por el momento, el único modelo que se ha desarrollado supone que las dos interacciones son antiferromagnéticas²².

-Frustración de spin en sistemas 1-d. Este estudio está motivado por la cadena $\text{MnMn(CDTA)} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ que presenta el siguiente esquema de interacciones magnéticas:

²⁰Gatteschi, D.; Sessoli, R., *Magn. Res. Rev.* **1990**, *15*, 1

²¹a) el compuesto $\text{CuCl}_3(4\text{-Bzpip})$ (4-Bzpip = 4-bencilpiperidinio): O'Brien, S.; Gaura, R. M.; Landee, C. P.; Ramakrishna, B. L.; Willett, R. D. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *141*, 83; (b) la cadena lineal $\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_4)\text{CuCl}_4$: Vasilevsky, I; Rose, N. R.; Stenkamp, R.; Willett, R. D. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4082; (c) la cadena lineal $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{TEMPOL}$ (TEMPOL = (4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)-N-óxido): Benelli, C.; Gatteschi, D.; Carnegie, D. W. Jr.; Carlin, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2560; (d) el compuesto $\text{Cu}_2(\text{dmaeox})(\text{N}_3)_2$ (dmaeox = Dimetil-aminoetil-oxamida), preparado y caracterizado por Julve, M.; Lloret, F.; Real, J. A.; Ruiz, R., resultados sin publicar.

²²Hall, J. W.; Marsh, W. E.; Weller, R. R.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1033.



Para terminar, presentaremos en la tercera parte la síntesis y caracterización magneto-estructural de dos nuevos tipos de compuestos de la familia del EDTA. Concretamente, presentaremos el complejo bimetálico $[\text{Cu}(\text{en})_2\{\text{Fe}(\text{EDTA})\}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que es el primer compuesto de esta familia que contiene un ion metálico trivalente, y la serie $\text{MnM}'(\text{EGTA}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{Mn}, \text{Cd}$), que se caracteriza por exhibir un nuevo tipo de red bidimensional en la cual el complejo octacoordinado $[\text{M}'(\text{EGTA})]^{2+}$ se encuentra unido a tres iones Mn^{2+} mediante tres grupos carboxilato del ligando que actúan como puentes.

Parte de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación ya ha sido publicada o se encuentra en prensa (ver lista de publicaciones que se adjunta). Con el fin de aligerar la memoria, hemos preferido presentar estos resultados mediante la inserción en la misma de los artículos correspondientes.

“Structure and magnetic properties of the complex $(\text{Cu}(\text{en})_2)_2(\text{FeEDTA})_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A heterobimetallic Cu(II)-Fe(III) system containing a μ -oxo diiron (III) moiety”

P. Gómez-Romero, J. J. Borrás-Almenar, E. Escrivá, G. B. Jameson, E. Coronado, D. Beltrán.
J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1988, 2747.

“1-D ferrimagnetism in homometallic chains”

E. Coronado, C. J. Gómez-García, J. J. Borrás-Almenar.
J. Appl. Phys. 1990, 67, 6009-6010.

“Magnetism and EPR spectra of the two-sublattice manganese chain $\text{Mn}_2(\text{EDTA}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ”

J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, C. J. Gómez-García, D. Gatteschi, C. Zanchini.
J. Appl. Phys. 1990, 67, 6006-6008.

“Magnetic interactions and single-ion zero fields splitting effects in the two-sublattice manganese chain $\text{Mn}_2(\text{EDTA})\cdot 9\text{H}_2\text{O}$: Magnetism and single crystal E.P.R. spectra”

J. J. Borrás-Almenar, R. Burriel, E. Coronado, D. Gatteschi, C. J. Gómez-García, C. Zanchini.

Inorg.Chem. **1991**, *30*, 947-950.

“Classical spin approach to a magnetic comb-like chain; application to the two-sublattice chain compound $\text{MnMn}(\text{CDTA})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ”

J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, C. J. Gómez-García, R. Georges, C. Muñoz-Roca. *Chem. Phys.Lett.* **1991**, *186*, 410-414.

“Anisotropic exchange and dimerization in the ordered bimetallic chains $\text{CoCo}(\text{EDTA})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoCu}(\text{EDTA})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Single Crystal E.P.R. Investigation”

J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, D. Gatteschi, C. Zanchini.

Inorg.Chem. **1992**, *31*, 294-298.

“Spin frustration in one-dimensional magnetic materials”

J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, J. C. Gallart, R. Georges, C. J. Gómez-García.

J. Magn. Magn. Mater. **1992**, *104-107*, 835-837.

“Magnetic interactions in the alternating copper chain $\text{Cu}_2(\text{CDTA})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$: Magnetism and single crystal E.P.R. spectra”

J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, C.J. Gómez-García, D. Gatteschi, C. Zanchini

Inorg. Chem., enviado.

“Single-crystal EPR study of the bimetallic ferrimagnetic chain $\text{MnCu}(\text{EDTA})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ”

J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, D. Gatteschi, C. Zanchini.

Inorg. Chim. Acta, enviado.

PORTE I

*CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA DE
RESONANCIA DE SPIN ELECTRONICO (RSE) DE LAS
CADENAS FERRIMAGNETICAS DE LA FAMILIA DEL
EDTA*

PARTE I

CARACTERIZACION POR ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA DE SPIN ELECTRONICO (RSE) DE LAS CADENAS FERRIMAGNETICAS DE LA FAMILIA DEL EDTA

Desde su descubrimiento en 1982¹, la serie de cadenas bimetálicas ferrimagnéticas MM'(EDTA)·6H₂O ha sido ampliamente estudiada a través de dos técnicas magnetoquímicas (susceptibilidad magnética y calor específico) que han proporcionado información complementaria acerca de la magnitud, naturaleza y dimensionalidad de las interacciones magnéticas en estos sistemas.

Las características magneto-estructurales más interesantes de esta serie son las siguientes²:

1) Las cadenas magnéticas se encuentran muy separadas entre si gracias al ligando EDTA (La distancia intermetálica más corta entre cadenas vecinas es de 7.3 Å), lo que conduce a un aislamiento magnético ideal de las mismas con una relación interacciones inter-cadena/interacciones intra-cadena del orden de 10⁻³.

2) El grado de alternancia de interacciones magnéticas en una cadena (J_2/J_1) depende dramáticamente de la naturaleza de los iones metálicos interaccionantes. Así, mientras las cadenas que contienen al ion anisótropo cobalto (II) se comportan prácticamente como dímeros aislados (por ejemplo, en los compuestos [CoCo] y [CoCu] $J'/J < 0.01$), las demás se comportan como cadenas uniformes ($J_1 \sim J_2$).

En esta parte del trabajo completaremos la caracterización magnética de estas y otras cadenas ferrimagnéticas relacionadas a través de un estudio de RSE. En algunos casos el estudio de RSE se completará con un estudio de susceptibilidad magnética. En concreto, examinaremos los siguientes sistemas:

i) MnMn(EDTA)·9H₂O

ii) MnCu(EDTA)·6H₂O

¹ (a) Beltrán, D.; Escrivá, E.; Drillon M.; *J. Chem. Soc. Faraday* **1982**, *78*, 1773; Beltrán, D.; Drillon, M.; Coronado, E.; Georges, R.; *Stud. Inorg. Chem.* **1983**, *3*, 589.

²E. Coronado en "Magnetic Molecular Materials" Eds. Gatteschi, D.; Kahn, O.; Miller, J. S.; Palacio, F.; NATO ASI Series. Vol E198; Kluwer 1991.

iii) $\text{CuCu}(\text{CDTA})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

iv) $\text{CoCo}(\text{EDTA})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CoCu}(\text{EDTA})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

En el compuesto **[MnMn]** presentamos los resultados de susceptibilidad magnética y de RSE. Las medidas de susceptibilidad magnética a.c. en el rango 1.1-300 K ponen de manifiesto la presencia de un acoplamiento antiferromagnético ($J = -0.5 \text{ cm}^{-1}$) entre próximos vecinos de la cadena. Por otra parte, la observación de un pico agudo en las medidas de susceptibilidad a $T_c = 1.489 \text{ K}$, junto con la presencia de una señal no nula en los datos de susceptibilidad imaginaria por debajo de esa temperatura, demuestran que el material presenta un débil ferromagnetismo en el estado ordenado. A partir de los valores de T_c y J hemos estimado que las interacciones entre cadenas son dos ordenes de magnitud inferiores a la interacción en la cadena ($J'/J \approx 0.01$). El origen del débil ferromagnetismo se ha atribuido a "spin canting" ya que las dos posiciones de coordinación presentan anisotropías muy diferentes (el entorno hidratado es hexacoordinado con un parámetro de desdoblamiento a campo nulo $D_1 \approx 5.4 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, mientras que el quelado es heptacoordinado con $D_2 \approx 0.11-0.13 \text{ cm}^{-1}$). El efecto de estas anisotropías se ha puesto de manifiesto en el estudio de RSE sobre monocristal. Así, para explicar la dependencia angular de la anchura de la señal se ha debido de considerar, además de la contribución dipolar al segundo momento, la contribución procedente de la anisotropía local del ion Mn(II) en la posición heptacoordinada. En nuestro caso los cálculos han mostrado que esta última contribución supera a la dipolar. Estos resultados se presentan en el artículo 1.

Para el compuesto **[MnCu]** presentamos un estudio de RSE sobre monocristal. La dependencia angular de la anchura de la señal se modeliza tomando en consideración las contribuciones procedentes de (i) la interacción dipolar, (ii) el desdoblamiento a campo nulo del Mn(II), y (iii) el acoplamiento hiperfino del Cu(II). Los cálculos de los segundos momentos indican que, en este caso, las dos primeras contribuciones son de magnitud comparable. Por otra parte, el estudio de la forma de la señal está de acuerdo con el buen carácter momodimensional de esta cadena ferrimagnética. Estos resultados se presentan en el artículo 2.

Para el compuesto **[CuCu]** presentamos los resultados de susceptibilidad magnética y de RSE. Las medidas de susceptibilidad magnética en el rango 1.1 K- 50 K proporcionan información sobre las interacciones magnéticas en la cadena. En concreto, ponen de manifiesto la presencia de una alternancia de las interacciones a lo largo de la cadena: $\dots J_1 - J_2 - J_1 - J_2 \dots$, con $J_1 = -2.6 \text{ cm}^{-1}$ y $J_2/J_1 = 0.3$. Por otra parte, las medidas de RSE proporcionan información complementaria sobre las interacciones magnéticas de canje entre cadenas. Así, las medidas de RSE sobre monocristal muestran una única señal para todas las orientaciones examinadas, que presenta un ensanchamiento significativo al pasar de banda X a banda Q. Este tipo de

comportamiento ha sido observado en sistemas que contienen posiciones magnéticas no equivalentes con factores de Landé anisótropos; aparece cuando las interacciones magnéticas de canje tienen una magnitud tal que el promediado de las señales asociadas a las diferentes posiciones es incompleto. En tales situaciones la anchura de la señal es proporcional al cuadrado de la frecuencia de microondas; la constante de proporcionalidad está relacionada con la inversa de la interacción magnética. Por tanto, una comparación de la anchura de la señal en las bandas X y Q permite obtener información directa del valor de esta interacción magnética. En nuestro caso, hemos aprovechado ésto para estimar las interacciones magnéticas entre cadenas que son del orden de $J'/J_1 = 10^{-3}$. Este estudio se presenta en el artículo 3.

En todas las cadenas magnéticas examinadas hasta aquí, las interacciones magnéticas implicaban iones con estados fundamentales no degenerados orbitalmente, que, por lo tanto, eran isótropos o, en todo caso, presentaban anisotropías de spin muy pequeñas comparadas con las interacciones magnéticas de canje. Los últimos sistemas que presentamos en esta parte del trabajo son los **compuestos [CoCo] y [CoCu]**. En estos sistemas las interacciones magnéticas de canje implican al ion Co(II) que, en entornos octaédricos, se caracteriza por presentar un doblete fundamental de spin altamente anisótropo. Mostramos como en estos casos la espectroscopía de RSE puede proporcionar información más directa que las medidas termodinámicas sobre la anisotropía de canje. Por otra parte, estas medidas proporcionan una evidencia adicional sobre la dimerización de las cadenas bimetálicas del EDTA que contienen Co(II). Estos resultados se presentan en el artículo 4.

Terminamos esta parte del trabajo con un anexo que explica la información que la técnica de RSE proporciona en los materiales de baja dimensionalidad, así como los cálculos necesarios para el análisis de los espectros de estos sistemas.

ARTICULO 1

“Magnetic interactions and single-ion zero fields splitting effects in the two-sublattice manganese chain $Mn_2(EDTA).9H_2O$: Magnetism and single crystal E.P.R. spectra”

J. J. Borrás-Almenar, R. Burriel, E. Coronado, D. Gatteschi, C. J. Gómez- García,
C. Zanchini.

Inorg.Chem. **1991**, 30, 947-950.

Contribution from the Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Valencia, 46100 Burjassot, Valencia, Spain, Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza, CSIC, 50009 Zaragoza, Spain, and Dipartimento di Chimica, Università di Firenze, 50144 Firenze, Italy

Magnetic Interactions and Single-Ion Zero-Field-Splitting Effects in the Two-Sublattice Manganese Chain $\text{MnMn}(\text{EDTA})\cdot 9\text{H}_2\text{O}$: Magnetism and Single-Crystal EPR Spectra

J. J. Borrás-Almenar,[†] R. Burriel,[‡] E. Coronado,^{*†} D. Gatteschi,^{*‡} C. J. Gómez-García,[†] and C. Zanchini[‡]

Received May 7, 1990

We report on the magnetic susceptibility data and single-crystal EPR spectra of the two-sublattice chain complex $\text{MnMn}(\text{EDTA})\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Its structure consists of infinite zigzag chains parallel to the *a* axis of the orthorhombic cell with alternating hexa- and heptacoordinated metal sites bridged by carboxylate groups: $\dots\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2-\text{Mn}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6\text{O}_2\dots$. The magnetic susceptibility data measured in the 1.1–300 K temperature range show a maximum at about 3 K, which agrees with the presence of an antiferromagnetic intrachain interaction ($J = -0.5 \text{ cm}^{-1}$), and a sharp peak at $T_c = 1.489(2) \text{ K}$, which indicates that the material is a weak ferromagnet in the ordered state. An analysis of the EPR spectra indicates that dipolar interactions between the paramagnetic centers cannot explain the broadening of the lines. A broadening mechanism arising from manganese zero-field splitting is suggested.

Introduction

The bimetallic compounds of the EDTA family formulated as $\text{MM}'(\text{EDTA})\cdot n\text{H}_2\text{O}$, where M and M' refer to divalent transition-metal ions, have proved to be extremely versatile magnetic materials for the investigation of low-dimensional ferrimagnetic systems.¹ Thus, in the hexahydrate series ($n = 6$) many different metals can easily be accommodated in a chain formed by two alternating different sites, with the consequent control in the size of the spins and the anisotropy of the exchange interaction.²⁻⁵ By conducting the synthesis under conditions of high temperature and pressure, we can obtain the dihydrate series ($n = 2$), in which the elimination of some water results in an intercrossing of the chains and, consequently, in an increase of the dimensionality of the system.⁶ The magnetochemistry of these series has been widely investigated by means of specific heat and susceptibility measurements, which has led to information about the strength, nature (isotropic or anisotropic), and dimensionality of the magnetic exchange interactions.

As a part of our studies on low-dimensional ferrimagnets, we have examined the magnetism and single-crystal EPR spectra of the two-sublattice homometallic chain $\text{MnMn}(\text{EDTA})\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in order to obtain information on magnetic interactions and spin dynamics. Its structure has been reported elsewhere⁷ and consists of infinite zigzag chains parallel to the *a* axis of the orthorhombic cell with alternating Mn(II) coordination sites. One manganese ion, indicated as [Mn1], is hexacoordinated to four water molecules and to two oxygen atoms of the EDTA ligands, while the other, [Mn2], is heptacoordinated to four oxygen atoms and two nitrogen atoms belonging to the EDTA ligands and one water molecule (Figure 1). On the other hand, slightly alternating Mn1–Mn2 distances occur along the chain, related to different bridging carboxylate topologies. Accordingly, the chain may be schematized as



Experimental Section

Susceptibility measurements were performed in the temperature range 1.1–300 K with two different techniques. The low-temperature data were obtained in a differential susceptibility setup, at zero static field, with an ac field smaller than 1 Oe at 200 Hz.⁸ In these measurements each point is calibrated against cerium magnesium nitrate. The data above 4 K were collected by using a pendulum-type Faraday balance. Single-crystal EPR spectra were recorded at X- and Q-band frequencies with a Varian E9 spectrometer. In the X-band experiment the crystal was rotated by means of a goniometer and a quartz rod, while at Q-band frequency the magnet was rotated. Low-temperature spectra were obtained only at X-band, by use of an Oxford Instruments ESR9 continuous-flow cryostat.

Results and Discussion

Magnetic Properties. The magnetic behavior is reported through a plot of χ_m as a function of temperature in Figure 2, where χ_m is the powder susceptibility per mole. The main features to be noted are as follows: (i) a rounded maximum of χ_m centered at 3 K, which agrees with the presence of short-range antiferromagnetic interactions between manganese ions; (ii) a small and sharp peak that defines a transition to a long-range magnetic ordering at a critical temperature $T_c = 1.489(2) \text{ K}$ (Figure 3); (iii) a change of slope of the susceptibility curve with a maximum slope at the same critical temperature.

Owing to the large spin of Mn(II), the data in the low-dimensional regime may be fit with the expression calculated by Fisher for a classical-spin Heisenberg chain,⁹ scaled to a real spin $S = 5/2$:

$$\chi_m = [2Ng^2\mu_B^2 S(S+1)/3kT](1-u)/(1+u) \quad (1)$$

where $u = -\coth K + 1/K$, $K = JS(S+1)/kT$, and the exchange Hamiltonian is written as $-JS\mathcal{S}_j$.

A very close agreement with experiment is obtained with $J = -0.50 \text{ cm}^{-1}$ and $g = 2.0$ (solid line of Figure 2). Despite the weakness of the exchange, the fact that the magnetic data can be described without considering other factors as the alternation in the exchange due to alternating metallic distances, or the local anisotropies of Mn(II), suggests that their effects are too slight to be detectable over the reported temperature range.

Dealing with the nature of the ordered state, it must be noticed that at T_c a small out-of-phase signal is observed in the zero-field susceptibility (Figure 3), which together with the peak indicates

- (1) Landee, C. P. In *Organic and Inorganic Low Dimensional Crystalline Materials*; Delbaen, P., Drillon, M., Eds.; NATO-ASI Series B168; Plenum Press: New York, 1987.
- (2) Coronado, E.; Drillon, M.; Fuentes, A.; Beltrán, D.; Mosset, A.; Galy, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 900.
- (3) Drillon, M.; Coronado, E.; Beltrán, D.; Georges, R. *Chem. Phys.* 1983, 79, 449.
- (4) Coronado, E.; Drillon, M.; Nugteren, P. R.; De Jongh, L. J.; Beltrán, D. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 3907.
- (5) Coronado, E.; Drillon, M.; Nugteren, P. R.; De Jongh, L. J.; Beltrán, D.; Georges, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 3874 and references therein.
- (6) Gómez-Romero, P.; Jaramona, G. B.; Casañ-Pastor, N.; Coronado, E.; Beltrán, D. *Inorg. Chem.* 1986, 25, 3171. Coronado, E.; Sapiña, F.; Gómez, P.; Beltrán, D.; Burriel, R.; Carlin, R. L. *J. Phys. (Paris)* 1988, 49, 853. Coronado, E.; Sapiña, F.; Beltrán, D.; Burriel, R.; Carlin, R. L. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1989, 176, 507.
- (7) Solans, X.; Gali, S.; Font-Altaba, M.; Oliva, J.; Herrera, J. *Añales* 1989, 45, 243.
- (8) Van der Bilt, A.; Jong, K. O.; Carlin, R. L.; De Jongh, L. J. *Phys. Rev. B* 1980, 22, 1259.
- (9) Fisher, M. E. *Am. J. Phys.* 1964, 32, 343.

[†] Universidad de Valencia.

[‡] Universidad de Zaragoza, CSIC.

[‡] Università di Firenze.

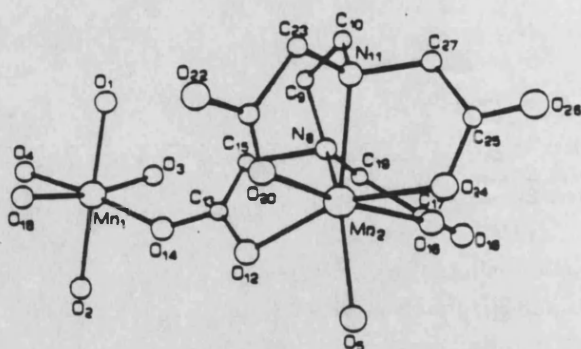


Figure 1. ORTEP view of $\text{MnMn}(\text{EDTA})\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ showing the two Mn sites: hydrated [Mn1] and chelated [Mn2].

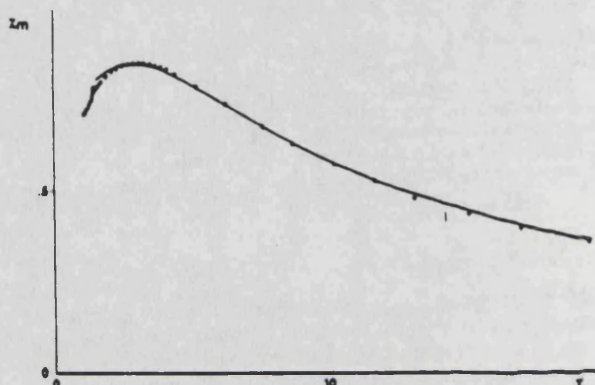


Figure 2. Magnetic behavior of $\text{MnMn}(\text{EDTA})\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. The solid line corresponds to the best fit with the Heisenberg classical-spin chain model ($J = -0.50 \text{ cm}^{-1}$, $g = 2.0$).

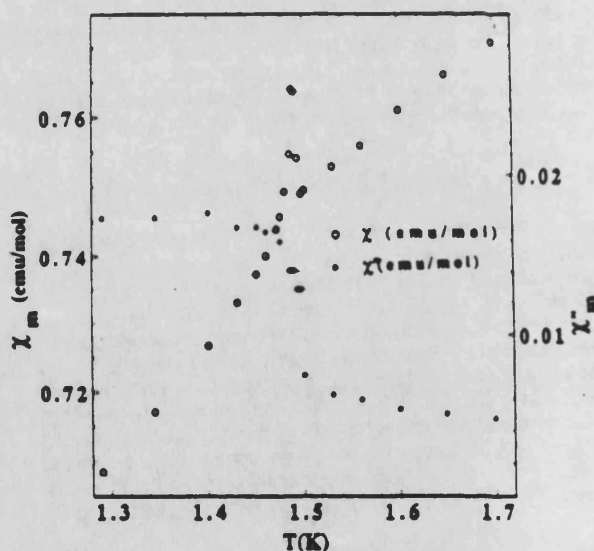


Figure 3. Low-temperature magnetic behavior of $\text{MnMn}(\text{EDTA})\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ showing a sharp peak at $T_c = 1.489 \text{ K}$ and an out-of-phase susceptibility (χ_m') step at the same temperature.

that the material is a weak ferromagnet in the ordered state. The origin of this ferromagnetism may be due to spin canting, since the two octahedral sublattices are alternatingly canted, and furthermore they have different anisotropies (see the next section). We would be able to give an estimation of the canting angle if we had magnetization measurements.¹⁰ From just the complex

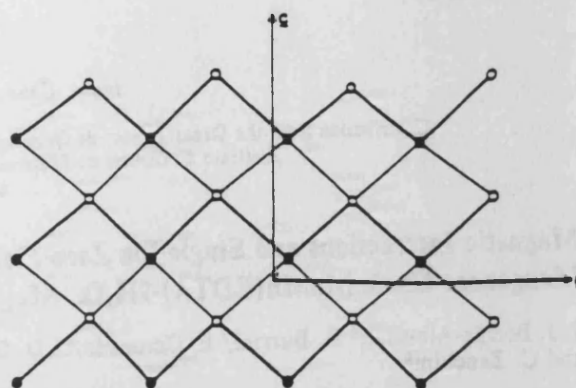


Figure 4. Schematic view of the manganese "lattice" in $\text{MnMn}(\text{EDTA})\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ showing the connections between the chains along the ac plane. Filled and open circles correspond to hexacoordinated [Mn1] and heptacoordinated [Mn2] manganese ions, respectively.

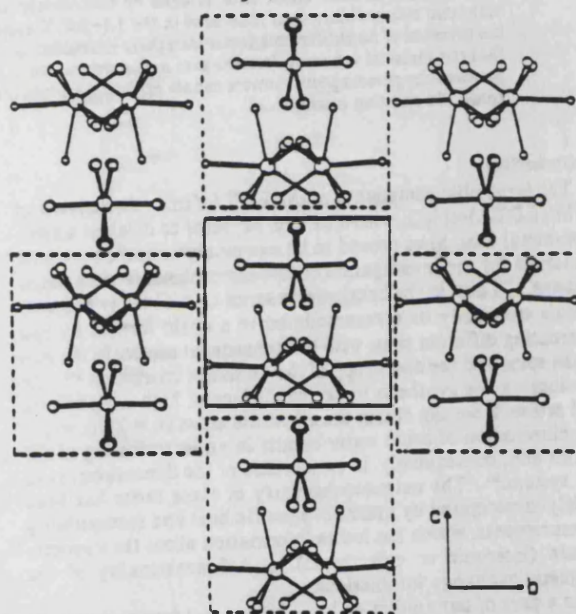


Figure 5. PLUTO view of the chains along the bc plane showing that each chain is surrounded by four nearest-neighbor chains.

susceptibility we can proceed no further in our analysis. The change of slope in the in-phase component is a general feature due to the onset of 3D antiferromagnetic ordering. Actually, the theoretical slope below T_c should be infinity.¹¹ The additional features of the narrow peak in the in-phase component and the small out-of-phase signal in the ordered region indicate the existence of canting; these are the peak due to critical oscillations close to T_c and the out-of-phase signal due to energy absorption arising from domain wall movement of the weakly ferromagnetic phase.

In the present case there is another important feature of the structure that could result in an additional contribution to the ferromagnetism. We notice that the shortest interchain separations involve manganese sites of different natures. Thus, each [Mn1] is surrounded by four nearest-neighbor [Mn2] atoms: two belonging to the same chain at 6.177 and 6.193 Å and the other two belonging to different chains at 6.124 and 6.141 Å (Figures 4 and 5). As a consequence, the (dipolar) antiferromagnetic interactions between adjacent chains will be unable to cancel the (slightly) unequal moments of the two sublattices, giving rise to a net magnetic moment in the ordered state. In this respect, [MnMn]

(10) Bartolomé, J.; Burriel, R. *Physica B+C* 1983, 113, 190.

(11) Fisher, M. E. *Philos. Mag.* 1962, 17, 1731.

A Two-Sublattice Manganese Chain

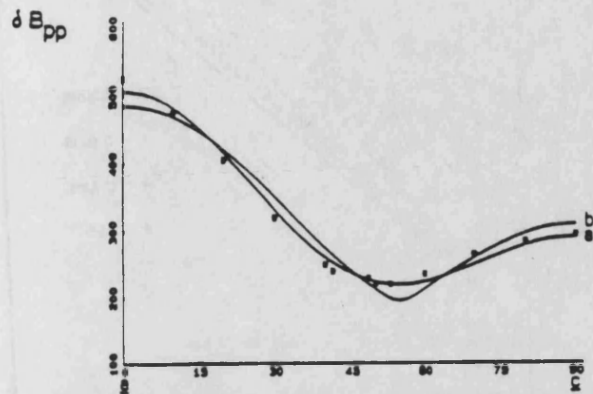


Figure 6. Angular dependence of the ΔB_{pp} (gauss) line width in the ac plane at room temperature and Q-band frequency. Full lines correspond to the best fit to expression 3, for $n = 2$ (a) and $n = 4/3$ (b).

may be viewed as a ferrimagnet constructed from ferrimagnetic chains assembled in a ferromagnetic fashion, similar to that found in several bimetallic chain compounds,¹² but with the novelty that this system is homometallic.

The last point deserving discussion concerns the one-dimensional character of this material. One measure of the isolation of the chains is provided by the ratio of J' to J , where J' represents the interchain exchange. In the case of a Heisenberg classical chain, Richards¹³ has proposed an expression that relates this ratio to the critical temperature T_c , the intrachain exchange J , and the local spin S . For an orthorhombic lattice in which a chain is weakly coupled to two nearest-neighbor chains by J'_1 and to the other two by J'_2 , as is our case (see Figure 4), this expression becomes

$$kT_c = JS(S+1)[2(J'_1 + J'_2)/J]^{1/2} \quad (2)$$

Using this expression, we obtain $(J'_1 + J'_2)/J = 2.8 \times 10^{-2}$. In the present case, the relevant interchain distances are 6.124 and 8.046 Å. Owing to the dipolar nature of the interchain interaction, a simple r^{-3} dependence of $J'_{1,2}$ upon Mn-Mn separation r allows us to estimate $J'_1/J'_2 = 2$ and, finally, $J'_1/J = 2.0 \times 10^{-2}$ and $J'_2/J = 0.8 \times 10^{-2}$. These ratios are 1 order of magnitude larger than those estimated for the bimetallic Heisenberg chains MnNi(EDTA)·6H₂O and MnCu(EDTA)·6H₂O,³ in agreement with the better isolation of chains in the hexahydrate series, for which the shortest interchain Mn-Mn distance is 7.34 Å.

Single-Crystal EPR Spectra. Suitable EPR single crystals of MnMn(EDTA)·9H₂O show well-developed 101 and 101 faces, so that the spectra were recorded with rotation around three orthogonal directions X, Y, and Z, with Y parallel to b and with X perpendicular to the 101 face, making an angle of 41.5° with a . The respective direction cosines in the orthorhombic cell are

	a	b	c
X	0.7489	0	0.6226
Y	0	1	0
Z	-0.6626	0	0.7489

Only one signal centered at $g = 2.0$ is observed for each orientation of the static magnetic field at both X- and Q-band frequencies, showing a practically frequency-independent line width. The low-temperature spectra show a general broadening of the lines without any evidence of g -shift effects.

The angular dependence of the line width resembles that of low-dimensional magnetic materials, with a maximum in the peak-to-peak width ($\Delta B_{pp} = 525$ G) along a , the chain direction, and a minimum ($\Delta B_{pp} = 235$ G) at $\theta = 55^\circ$ from a (Figure 6).

Inorganic Chemistry, Vol. 30, No. 5, 1991 949

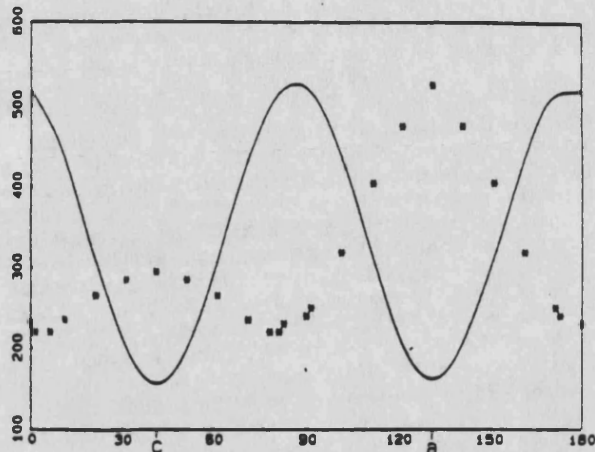


Figure 7. Angular dependence in the XZ (ac) plane of the experimental line width ΔB_{pp} (gauss) at room temperature and Q-band frequency ($^\circ$) and of the secular contribution to the dipolar second moment (—) for MnMn(EDTA)·9H₂O.

The line width along b is comparable to that along c . In fact, this behavior can be reproduced with functions of the type

$$\Delta B_{pp} = a + b(3 \cos^2 \theta - 1)^n \quad (3)$$

with $n = 4/3, 2$, which are typical of one-dimensional linear chains ($n = 4/3$) or two-dimensional ($n = 2$) Heisenberg antiferromagnets.¹⁴⁻¹⁶

For the analysis of the angular dependence of the line width, we assumed, in a first step, that the dipolar coupling is the responsible for the broadening of the lines. Considering the spins localized on the manganese ions, we attempted to estimate this effect by evaluating the dipolar contribution to the second moment relative to the [Mn]-[Mn] interactions:¹⁷⁻²²

$$M_2 = (3/4)S(S+1)\mu_B^2 g^2 \sum_i \sum_j r_{ij}^{-6} \{ (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)^2 + (\sin^4 \theta_{ij}) \exp[-(1/2)(2\omega_0/\omega_e)^2] + (10 \cos^2 \theta_{ij} \sin^2 \theta_{ij}) \exp[-(1/2)(\omega_0/\omega_e)^2] \} \quad (4)$$

where ω_0 and ω_e are the Zeeman and exchange frequencies, respectively, and θ_{ij} and r_{ij} are respectively the angle formed by the static magnetic field with the vector connecting the two paramagnetic interacting centers and the distance between them. In the calculations, the summation over i accounts for eight manganese centers, due to the presence of four nonequivalent sites in the unit cell, the other four being related to them by a translation along c (Figure 4). In low-dimensional materials the first secular term of (4) is expected to dominate over the other two nonsecular terms.¹⁶ As expected on the basis of the low-dimensional character of MnMn(EDTA)·9H₂O, the angular dependence of the total second moment is completely unrelated to the observed line width angular behavior, but also using only the secular component of M_2 , it is not possible to reproduce the experimental data (Figure 7).

An angular dependence of the line width of the type $(3 \cos^2 \theta - 1)^2$ is expected also for bidimensional systems, where θ is now the angle between the direction of the external magnetic field and

- (14) Richards, P. M. *Local Properties at Phase Transitions*; Editrice Compositori: Bologna, Italy, 1975; p 539.
 (15) Bartkowsky, R. R.; Hennessy, M. J.; Morosin, B.; Richards, P. M. *Solid State Commun.* 1982, 11, 405.
 (16) Beccini, A.; Gatteschi, D. *EPR of Exchange Coupled Systems*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 1990.
 (17) Kubo, R.; Tomita, K. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1954, 9, 888.
 (18) Drumheller, J. E. *Magn. Reson. Rev.* 1982, 7, 123.
 (19) Hennessy, M. J.; McElwee, C. D.; Richards, P. M. *Phys. Rev. B* 1973, 7, 930.
 (20) McGregor, K. T.; Soos, Z. G. *J. Chem. Phys.* 1976, 64, 2506.
 (21) Van Vleck, J. H. *Phys. Rev.* 1949, 74, 1168.
 (22) Gatteschi, D.; Guillou, O.; Zanchini, C.; Sessoli, R.; Kahn, O.; Verdager, M.; Pei, Y. *Inorg. Chem.* 1989, 28, 287.

(12) Kahn, O. In *Organic and Inorganic Low Dimensional Crystalline Materials*; Delham, P.; Drillon, M., Eds.; NATO-ASI Series B168; Plenum Press: New York, 1987.

(13) Richards, P. M. *Phys. Rev. B* 1974, 10, 4687.

the perpendicular to the magnetic plane. The structural features of the present compound might suggest some bidimensional character in the *ac* plane (Figure 4); however, no reliable exchange pathways yielding to magnetic bidimensionality can be found in the *bc* plane, perpendicular to the direction exhibiting maximum line width, thus eliminating such a possibility.

Between other possible broadening mechanisms, the single-ion zero-field splitting (ZFS) must be taken into consideration.¹⁶ The second moment for an axial zero-field splitting is given by

$$M_2 = (D^2/10)(2S - 1)(2S + 3)(1 + \cos^2 \theta) \quad (5)$$

where θ is the angle of the static magnetic field with the unique axis of the zero-field-splitting tensor, D . [Mn1] and [Mn2] can have different D tensors. Literature data for Mn(II) compounds indicate that D generally does not exceed 0.1 cm^{-1} in distorted octahedral environments, even if several systems appear to have larger values,²³ but similar information is not available for heptacoordinated manganese ions. An estimation of the principal values of D in the heptacoordinated site can be obtained from the EPR spectra of Mn(II) doped into the diamagnetic compound $\text{MgMg}(\text{EDTA}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. In fact, it has been shown that, in this solid, Mn(II) occupies a heptacoordinated site similar to that found in $\text{MnMn}(\text{EDTA}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.¹ A polycrystalline sample containing 1% manganese gives a spectrum that can be simulated reasonably well with values of the ZFS parameters of $D \approx 0.11\text{--}0.13 \text{ cm}^{-1}$ and $E/D \approx 0.03$. On the other hand, a similar procedure performed on Mn(II)-doped $\text{ZnZn}(\text{EDTA}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ samples allows us to obtain values of $D \approx 5.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ and $E/D \approx 0$ for Mn(II) occupying an octahedral hydrated site. From these D values we can finally evaluate, using expression 5, the contribution of the single-ion ZFS effects on the broadening of the EPR lines in the manganese chain. We notice that the [Mn1] contribution is much smaller than the dipolar one, while for [Mn2] this exceeds the dipolar one, with a ratio of 5:1 for the maximum value of line width. Thus, the experimental angular dependence of the line width could be explained by assuming that the ZFS is directed along *a*, but until independent experimental information is obtained, we cannot speculate further on this point. Although a D value of the order of 0.1 cm^{-1} should lead to some magnetic anisotropy, evidence of *g*-shift effects has been observed down to 4 K. Probably the influence of D on the preferred spin orientations is still too slight at this temperature.

Finally, with regard to the line shape, an analysis of the spectra with the field along the three crystallographic axes, and at $\theta = 55^\circ$ from *a*, is reported in Figure 8. We notice that the curve is Lorentzian at the magic angle ($\theta = 55^\circ$ from *a*), nearly Lorentzian along *a*, and intermediate between Lorentzian and Gaussian along *b* and *c*. For an ideal one-dimensional system, the line shape can be described by a Lorentzian curve at the magic angle and by the Fourier transform of $\exp(-t^2/2)$ along the chain (see Figure 8). The fact that the line shape is nearly Lorentzian along *a* is in agreement with the presence of nonnegligible interchain interactions of the order of magnitude estimated from magnetic data ($J'/J \approx 10^{-2}$).

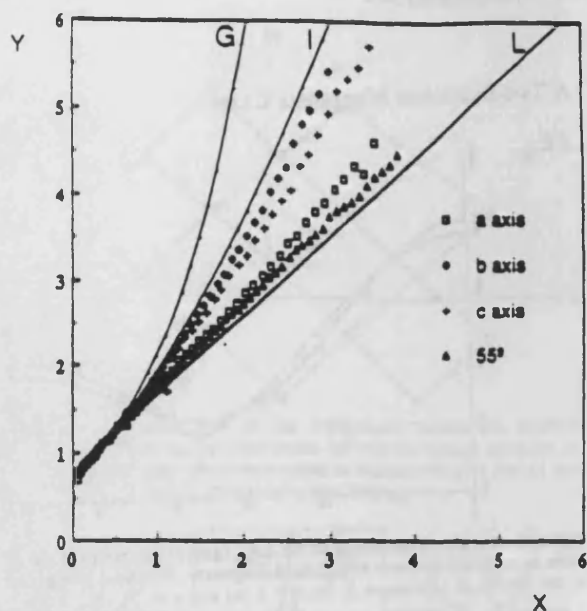


Figure 8. Line shape data. Plot of $[(I'_m/I)(B - B_0)(1/2\Delta B_m)]^{1/2}$ versus $[(B - B_0)/\Delta B_m]^{1/2}$ for a Lorentzian fit (L), a Gaussian fit (G), and a Fourier transform of $\exp(-t^2/2)$ and for the observed line shapes at the indicated directions.

Conclusion

We have discussed in this paper the magnetic and EPR properties of the two-sublattice chain $\text{MnMn}(\text{EDTA}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, which is formed by alternating hexa- and heptacoordinated metal sites. The interplay between these two techniques has allowed us to obtain a satisfactory characterization of this system. Thus, the magnetic susceptibility data have provided information on intrachain ($J = -0.5 \text{ cm}^{-1}$) and interchain interactions ($J'/J \approx 10^{-2}$) but appeared to be insensitive to the single-ion zero-field-splitting effects. In turn, this effect has been shown to be quite prominent in the broadening of the EPR lines. In the chains reported so far, the angular dependence of the line widths was discussed in relation to dipolar interactions between the paramagnetic centers.²² In our case, the large intermetallic separations, together with the magnitude of the zero-field splitting of heptacoordinated manganese ($D \approx 0.11\text{--}0.13 \text{ cm}^{-1}$), results in a broadening of the line controlled by single-ion zero-field-splitting effects.

Acknowledgment. This work was supported by the Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (Grants PB 85-106 and MAT 89-177), by the Institució Valenciana d'Estudis i Investigació, and by an Italo-Spanish Integrated Action (No. 41). J.J.B.-A. and C.J.G.-G. acknowledge the Ministerio de Educación y Ciencia for a fellowship. E.C. thanks the Generalitat Valenciana for a travel grant. The financial support of the Italian Ministry of Public Education and the CNR is gratefully acknowledged. We are deeply grateful to R. L. Carlin for allowing us to perform the ac magnetic measurements on his apparatus.

(23) Carlin, R. L. *Magnetochemistry*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 1986.

ARTICULO 2

**“Single-crystal EPR study of the bimetallic ferrimagnetic chain
MnCu(EDTA).6H₂O”**

J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, D. Gatteschi, C. Zanchini.

Inorg. Chim. Acta, enviado.

SINGLE-CRYSTAL EPR STUDY OF THE BIMETALLIC FERRIMAGNETIC CHAIN $\text{MnCu(EDTA)} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Juan J. Borrás-Almenar^a, Eugenio Coronado^a, Dante Gatteschi^b, Claudia Zanchini^b

^aDepartamento de Química Inorgánica, Universidad de Valencia, Dr. Moliner 50, 46100 Burjasot, Spain

^bDipartimento di Chimica, Università di Firenze, Via Maragliano 75/77, 50121 Firenze, Italy

Abstract

A single-crystal EPR study of the bimetallic chain compound $\text{MnCu(EDTA)} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is reported. The angular dependence of the line width is discussed in relation to the magnetic dipole-dipole interaction, manganese zero-field splitting (ZFS) and copper hyperfine coupling. The calculation of the second moments indicates that ZFS is comparable to the dipolar contribution. The EPR data support the one-dimensional character of the compound.

1. Introduction

The behavior of one-dimensional ferrimagnets has been widely investigated in the last decade from both theoretical¹⁻⁴ and experimental points of view⁵⁻¹¹. Different experimental techniques such as magnetic susceptibility or heat capacity measurements are currently used for their characterization, and novel theoretical models are now available to discuss these static properties. EPR is also being employed to obtain useful information on the spin dynamics and on the interactions of these low-dimensional materials¹²⁻¹⁴.

As a part of our studies on 1D ferrimagnets, we have examined the single-crystal EPR spectra of the bimetallic ferrimagnetic chain $\text{MnCu(EDTA)} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (in short [MnCu]). This compound belongs to an extensive isostructural series of infinite zigzag chains⁵⁻⁷ built up with alternated "hydrated" and "chelated" octahedra bridged by carboxylate groups: $\cdots\text{-Mn(H}_2\text{O)}_4\text{O}_2\text{-Cu(EDTA)-Mn(H}_2\text{O)}_4\text{O}_2\text{-Cu(EDTA)-}\cdots$ (Figure 1). Its magnetic properties⁷ showed the characteristic features of 1D ferrimagnets, with a minimum of the χT product at $T = 0.28$ K, and were discussed from a Heisenberg model to give an antiferromagnetic exchange interaction of ca. 0.15 cm^{-1} ($H = 2JS_1S_j$). Furthermore, the presence of an antiferromagnetic ordering at $T_c = 0.20$ K allowed to

estimate an interchain to intrachain ratio of the order of 10^{-3} , emphasizing the good one-dimensional character of the compound.

2. Experimental

Suitable single-crystals of $\text{MnCu}(\text{EDTA})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were obtained from aqueous solutions containing the tetrasodic salt of the EDTA ligand and the corresponding amounts of the metal nitrates, after addition of acetone until incipient turbidity and slow cooling. Well shaped single-crystals were oriented by using a Nonius Enraf CAD-4 four circles diffractometer. Single crystal spectra were recorded at both X and Q band frequency with a Varian E9 spectrometer. In the X-band experiment the crystal was rotated by means of a goniometer and a quartz rod, while at Q-Band frequency the magnet was rotated. Low temperature spectra were obtained only at X-band, by use of an Oxford-Instruments ESR continuous flow cryostat.

3. Results and discussion

Single crystal EPR spectra of a crystal showing well developed 100 , $\bar{1}10$, $1\bar{1}0$, $\bar{1}\bar{1}0$, and 110 faces were recorded with the static magnetic field in the bc , ac and ab planes of the orthorhombic lattice. Only one signal centered at $g = 2.0$ was observed for each orientation of the crystal in the static magnetic field, at both X- and Q-band frequencies. No half field transitions are observed.

The angular dependence of the linewidth in the three principal planes is given in Figure 2. The room temperature values obtained at X- and Q-band frequency compare well in the ab and bc planes, while worse agreement was found in the ac plane, where a difference as large as 30 G was observed in some orientations. However, the difference never exceeds the 10-12% of the X-band linewidth value, allowing us to conclude for an essentially frequency independent linewidth within experimental error. The more pronounced angular dependence of the linewidth is observed in the ac plane, with maxima along the two crystal axes ($\Delta B_{pp}(a^X) = 245$ G and $\Delta B_{pp}(c^X) = 255$ G at room temperature) and a minimum ($\Delta B_{pp} = 130$ G) at about 45° . The low temperature spectra show a general broadening of the lines ($\Delta B_{pp}(a^{LT}) = 308$ G, $\Delta B_{pp}(b^{LT}) = 233$ G, and $\Delta B_{pp}(c^{LT}) = 285$ G) without any evidence of g -shift. The values observed for the linewidths clearly indicate that the exchange narrowing regime is not reached in the present compound. We will try to analyze the different contributions to the broadening of the EPR lines in order to have a more insight in the electronic structure of the $[\text{MnCu}]$ ferrimagnetic chain. We will examine the broadening effects of the dipolar

coupling, of the manganese(II) single ion zero-field splitting, and of the hyperfine coupling of Cu(II), by computing their contributions to the second moment of the EPR lines.

The dipolar contribution to the second moment can be evaluated using the Kubo-Tomita formalism¹⁵. For [MnCu] an exchange interaction of $2J \approx 0.30 \text{ cm}^{-1}$ was obtained by magnetic and specific heat measurements⁷. In a tridimensional spin system, when the exchange frequency, ω_e , becomes comparable to the Zeeman ones ($\omega_o \approx 0.31 \text{ cm}^{-1}$ and $\approx 1.17 \text{ cm}^{-1}$ at X- and Q-band frequency, respectively), the importance of the non secular terms in determining the dipolar broadening of the EPR lines strongly depends on the ω_o/ω_e ratio, and a frequency dependence of the linewidth is expected with broader lines at lower frequency. On the other hand, in the one dimensional systems the modulation provided by the Zeeman interaction is fast enough to destroy the long time divergence of the non secular terms and the secular term is expected to dominate the broadening of the lines. For MnCu(EDTA)·6H₂O, both the frequency independence and the angular dependence of the linewidth confirm the substantial one-dimensional character. The angular dependence of the secular dipolar second moment is shown as dashed lines in Figure 3 and the stronger effect was observed in the *ac* plane, where the experimental behavior of the linewidth is reproduced with a good approximation. Worse agreement is obtained for the other two planes.

The single-ion ZFS of the manganese(II) and the hyperfine coupling of the copper(II) contributions to the second moment can be calculated with the previously reported formulas¹⁶⁻¹⁸ in the assumptions of axial tensors. Indications on their principal values and directions can be obtained through an EPR analysis of the isostructural ZnZn(EDTA)·6H₂O compound, [ZnZn], doped with manganese(II) ions, which substitute selectively zinc(II) in the hydrated sites, and with copper(II) ions, which occupy the chelated sites, respectively. The hyperfine couplin of the manganese(II) ion is expected to be isotropic, so adding an angular independent contribution to the second moment.

From the powder spectrum of a sample containing a ratio Mn/Zn of ca.1% (Figure 4-a) we obtain $|D| \approx 5.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. This value leads to a contribution to the second moment which is of the same order of magnitude than the dipolar secular term. In the single crystal EPR spectra of the Mn(II)-doped [ZnZn] sample, the very small anisotropy of Mn(II) and the presence of four magnetically non-equivalent sites in a general plane of the orthorhombic cell, prevented us to obtain good values and

directions of \mathbf{D}_{Mn} . The spectra along the three principal crystal axes, where the four sites become equivalent by symmetry, are shown in Figure 4b-d. Along \underline{a} (Figure 4b) signals over a more extended field than along \underline{b} and \underline{c} (Figures 4c and 4d) were observed suggesting that the axial direction of the tensor \mathbf{D}_{Mn} is not too far from \underline{a} . The agreement with the angular dependence of the linewidth of [MnCu] can be improved adding to the dipolar secular second moment the contribution of an axial Mn(II) ZFS parallel to the Mn-O4 bond direction, which makes angles of ca. 25°, 70° and 75° with \underline{a} , \underline{b} , and \underline{c} , respectively. In particular, the variation of ΔB_{pp} in the \underline{ab} plane is now better reproduced.

The coordination polyhedron of the chelated copper(II) ion can be described as an elongated octahedron with the axial direction parallel to the Cu-O41 (see Figure 1). This ion exhibits an axial EPR spectrum with $g_{\parallel} = 2.27$, $g_{\perp} = 2.02$ and $A_{\parallel} = 159 \text{ G}$ ⁶. From these data it is possible to evaluate the copper(II) hyperfine contribution to the second moment, and, as it is apparent from Figure 3 this term is definitely negligible with respect to the dipolar and manganese(II) ZFS contributions.

Finally, a line shape analysis was performed on the spectra recorded with the static magnetic field parallel to the three crystal axes, and at 54° from \underline{a} (in the \underline{ac} plane), using the Y vs X plots described in the caption of Figure 5. To a large extent, the line shape resembles that of one-dimensional systems being very close to the Fourier transform of $\exp(-t^{3/2})$ along the three axes and nearly Lorentzian at 54° from \underline{a} . This result provides further evidence that the chains are reasonably well isolated from each other, in agreement with the magnetic data.

4-Conclusion

We have presented in this paper the EPR properties of the ferrimagnetic chain MnCu(CDTA).6H₂O. The angular dependence of the single crystal EPR line widths has been discussed taking into account dipolar interactions between the paramagnetic centers, zero field-splitting of manganese(II) and hyperfine coupling of copper(II). In the bimetallic chains reported so far, the angular dependence of the line width was discussed in relation to dipolar interactions, only¹²⁻¹³. In our case, due to the large intermetallic separations, both dipolar and ZFS contributions are found to be comparable, although the stronger angular dependence of the dipolar contribution makes it the leading term. Finally, the enhancement of the secular dipolar contributions, as well as the line shapes support the good one-dimensional character of the bimetallic [MnCu] chain.

5. Acknowledgments

This work was supported by The Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (MAT89-177), by the Italo-Spanish Integrated Action Number 41, and by the Institució Valenciana d'Estudis i Investigació. J.J.B thanks a fellowship to the Ministerio de Educación y Ciencia. The financial support of the Italian Ministry of Public Education and the CNR are gratefully acknowledged.

6. References

- 1.- J. Curely, R. Georges, M. Drillon, *Phys. Rev.*, **33** (1986) p. 6243.
- 2.- R. Georges, J. Curely, M. Drillón, *J. Appl. Phys.*, **58** (1985) p. 914.
- 3.- M. Drillon, E. Coronado, R. Georges, J. C. Gianduzzo, J. Curely, *J. Phys. Rev. B*, **40** (1989) p. 10992.
- 4.- M. Drillon, E. Coronado, D. Beltrán, R. Georges, *Chem. Phys.* **79** (1983) p. 449.
- 5.- E. Coronado in *Magnetic Molecular Materials*; D. Gatteschi, O. Kahn, J.S. Miller, F. Palacio Ed.; NATO ASI Series E-198 (1991) p. 267.
- 6.- E. Coronado, M. Drillon, P.R. Nugteren, J. de Jongh, D. Beltrán, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) p. 3907.
- 7.- E. Coronado, M. Drillon, P.R. Nugteren, J. de Jongh, D. Beltrán, R. Georges, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) p. 3874.
- 8.- Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten, J.P. Renard, *Inorg. Chem.* **26** (1987) p. 138.
- 9.- O. Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J. P. Renard, J. Sletten, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) p. 782.
- 10.- Y. Pei, M. Verdaguer, O. Kahn, J. Sletten, J.P. Renard, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986), p. 7428.
- 11.- Y. Pei, O. Kahn, J. Sletten, J.P. Renard, R. Georges, J.C. Gianduzzo, J. Curely, X. Quiang, *Inorg. Chem.* **27** (1988) p. 47.
- 12.- D. Gatteschi, O. Guillou, C. Zanchini, R. Sessoli, O. Kahn, M. Verdaguer, Y. Pei, *Inorg. Chem.* **28** (1989) p. 287.
- 13.- D. Gatteschi, C. Zanchini, O. Kahn, Y. Pei, *Chem. Phys. Lett.* **160** (1988) p. 157.
- 14.- J.J. Borrás-Almenar, R. Burriel, E. Coronado, D. Gatteschi, C.J. Gómez-García, C. Zanchini, *Inorg. Chem.* **30** (1991) p. 947.
- 15.- R. Kubo, K. Tomita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9** (1954) p. 888.
- 16.- K.T. Mc Gregor, Z.G. J. Soos, *Chem Phys.* **64** 1976 p. 2506.
- 17.- D. Gatteschi, R. Sessoli, *Magn. Reson. Rev.* **15** (1990), p. 1.
- 18.- A. Bencini, D. Gatteschi, *EPR of Exchange Coupled Systems*. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, 1990.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1.- Pluto view of the bimetallic chain along the \underline{ac} plane. In our case $M=\text{Mn(II)}$ and $M'=\text{Cu(II)}$.

Figure 2.- Angular dependence of the peak-to-peak linewidth ΔB_{pp} in gauss in the three principal crystallographic planes: at room temperature X-band (open circles) and Q-band (full circles) and at 4.2 K at X-band (squares).

Figure 3.- Calculated total second moment (———) showing the three contributions: the secular part of the dipolar second moment (- - - -), the ZFS of Mn(II) (.....) and the hyperfine of Cu(II) (- ... - ..).

Figure 4.- X-Band spectra of the Mn-doped $\text{ZnZn(EDTA)6H}_2\text{O}$ (a) Powder spectrum; (b), (c) and (d) are the crystal spectra along the \underline{a} , \underline{b} and \underline{c} directions, respectively.

Figure 5.- Line shape analysis. Plot of $Y = [(I'_m/I')/(B-B_0)(1/2\Delta B_{pp})]^{1/2}$ versus $X = [(B-B_0)/(\Delta B_{pp})]^{1/2}$ for Lorentzian (L), Gaussian (G), and the Fourier transform of $\exp(-\tau^{3/2})$ functions and for the observed line shapes at the indicated directions. I' is the derivative EPR absorption and I'_m is its maximum. B_0 is the central field of the signal.



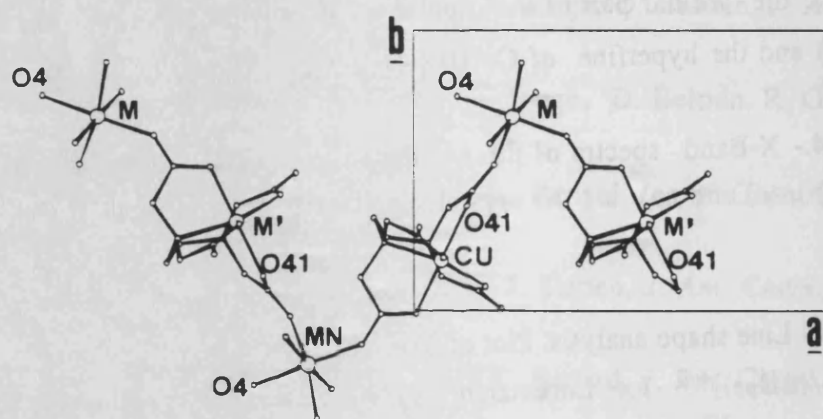


Figura 1.-

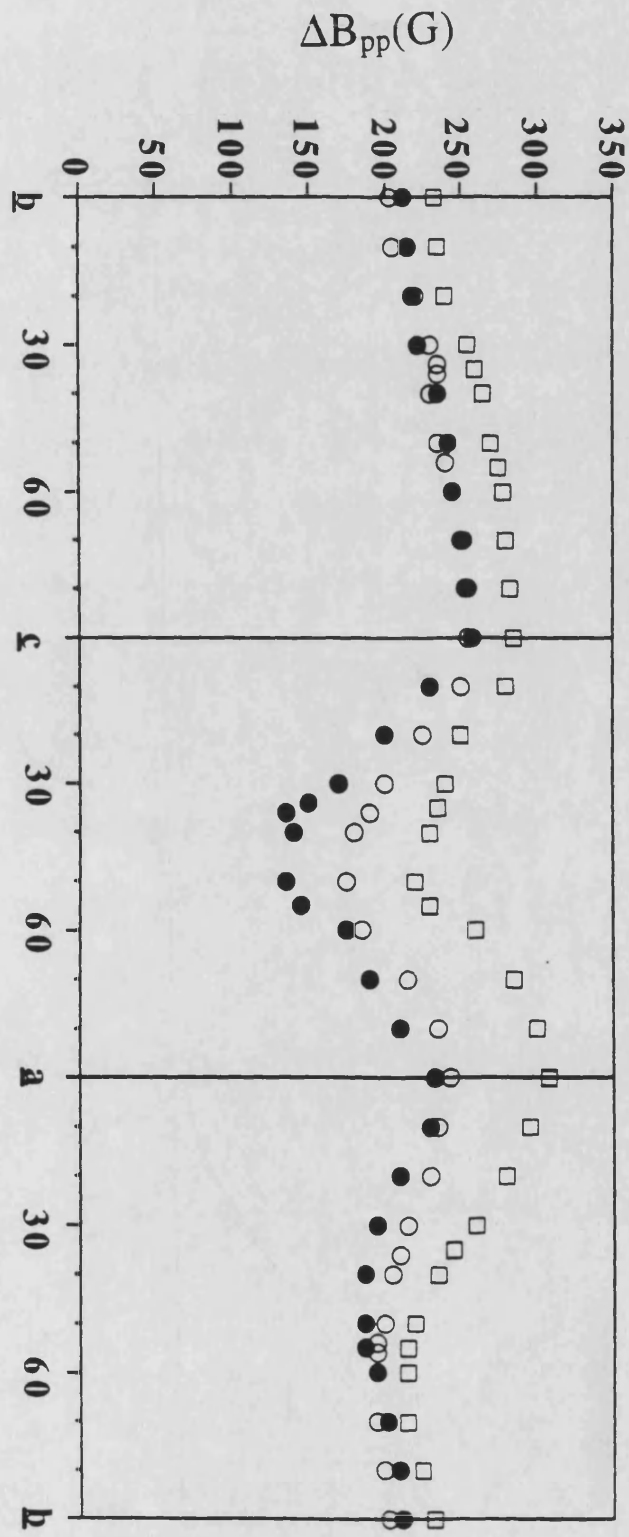


Figura 2.-

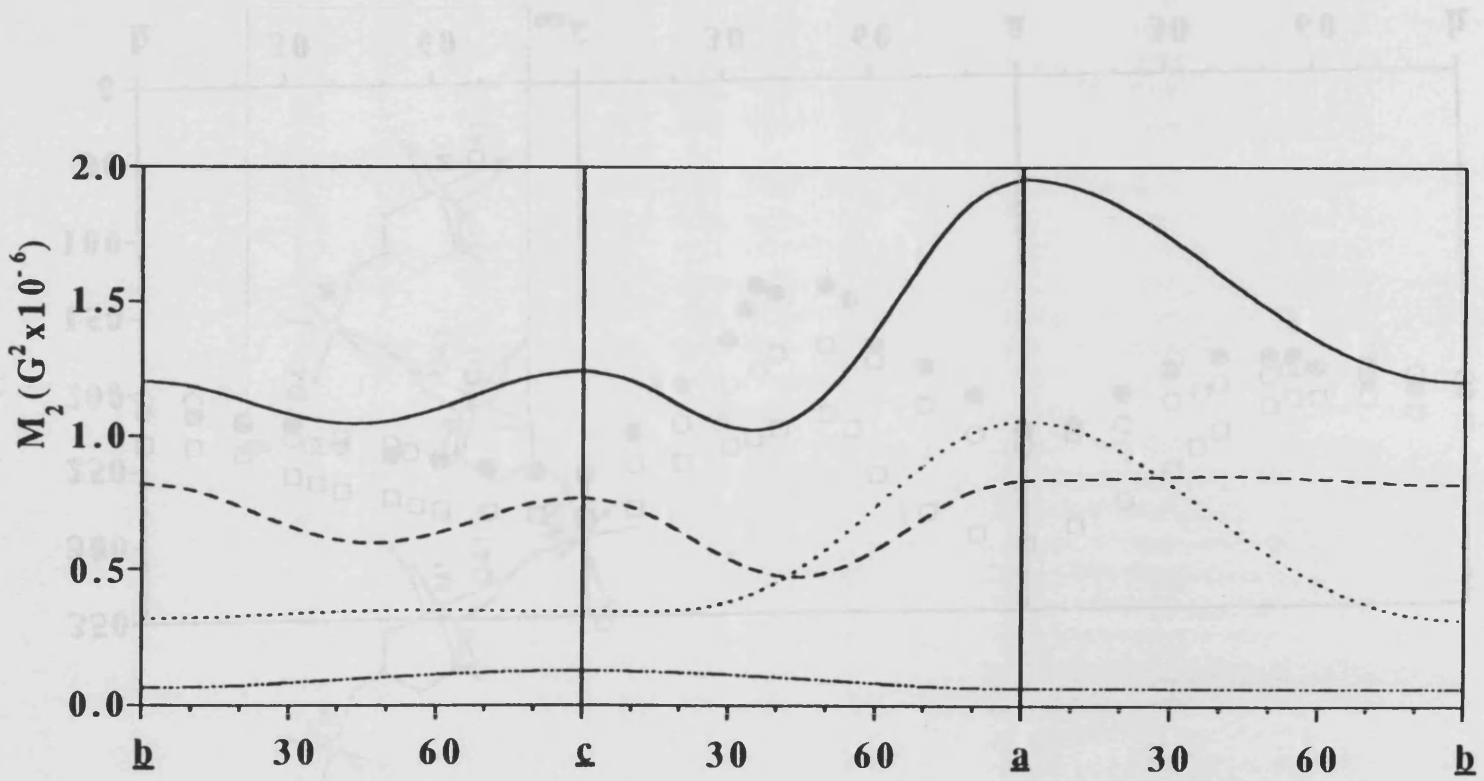


Figura 3.-

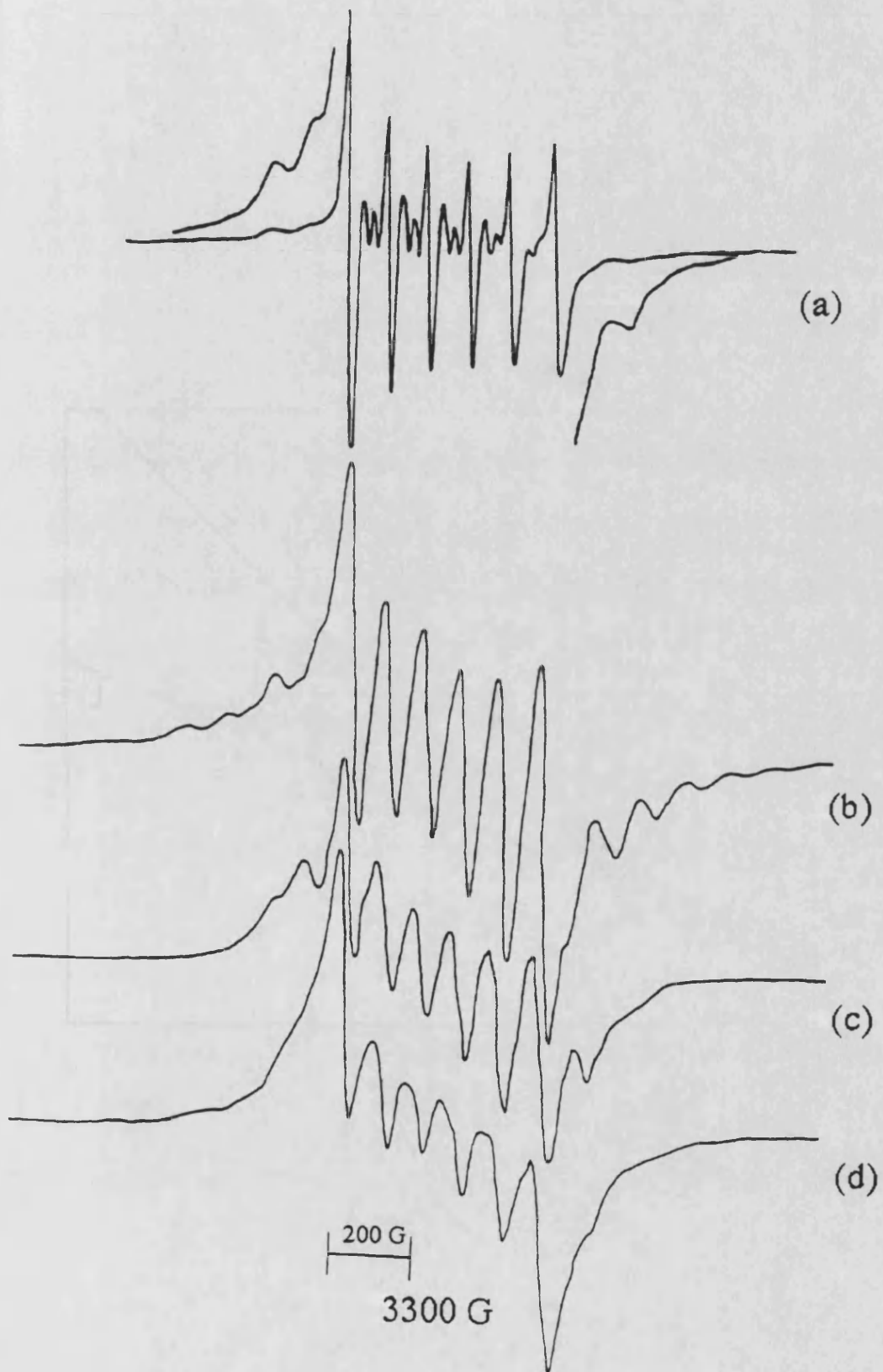


Figura 4.-

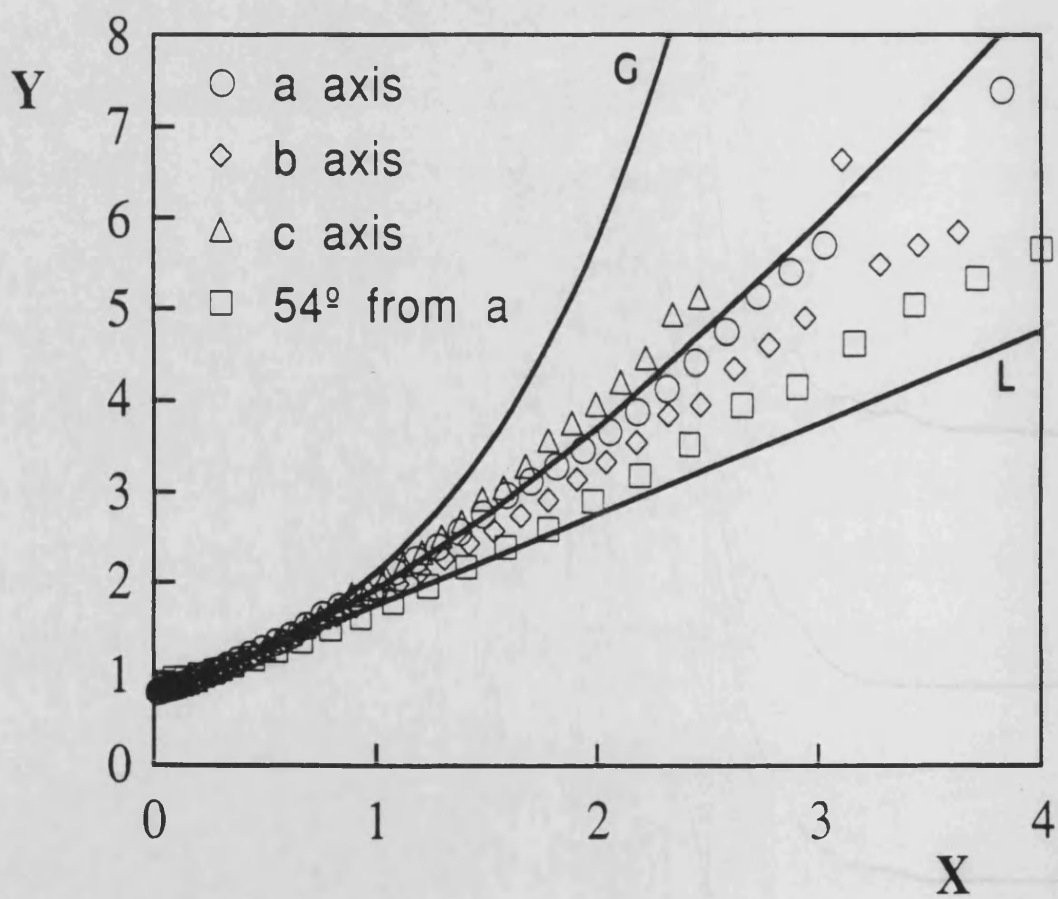


Figura 5.-

ARTICULO 3

**“Magnetic interactions in the alternating copper chain $\text{Cu}_2(\text{CDTA})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$:
Magnetism and single crystal E.P.R. spectra”**

J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, C.J. Gómez-García, D. Gatteschi, C. Zanchini

Inorg. Chem., enviado.

Contribution from Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Valencia, 46100 Burjasot, Valencia, Spain, and Dipartimento di Chimica, Università di Firenze, 50144 Firenze, Italy.

**Magnetic Interactions in The Alternating Copper Chain $\text{Cu}_2(\text{CDTA})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
Magnetism and Single-Crystal EPR Spectra.**

Juan J. Borrás-Almenar[†], Eugenio Coronado^{†*}, Dante Gatteschi^{#*}, Carlos J. Gómez-García[†],
Claudia Zanchini[#]

We report the magnetic susceptibility data and single-crystal EPR spectra of the alternating chain complex $\text{Cu}_2(\text{CDTA})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (CDTA = cyclohexane-1,2-diamine-NNN'N'-tetra-acetate). Its structure consists of linear chains parallel to the a axis of the orthorhombic cell built up with alternating "hydrated" and "chelated" octahedral copper sites bridged by carboxylate groups: $\dots\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2\text{-Cu}(\text{CDTA})\text{-Cu}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2\dots$. Furthermore, there is an alternation in the intermetallic distances along the chain. The magnetic susceptibility data measured in the 1.1-50 K temperature range have shown a maximum at about 4 K, in agreement with the presence of antiferromagnetic exchange interactions. These data are well described by the predictions of the $S = 1/2$ Heisenberg alternating-chain with an intradimer exchange of $J = -2.6 \text{ cm}^{-1}$, and an alternation parameter $\alpha = 0.3$. The single crystal EPR spectra at X-band have shown the typical behavior of one-dimensional magnetic systems with line widths that follow a magic angle behavior. These results have been discussed in relation with dipolar and hyperfine interactions. On the other hand, the angular dependence of the EPR line widths has been found to be frequency dependent, with a broadening of the line at Q-band. This information has been used to estimate the interchain exchange interaction, j , between magnetically inequivalent chains $j/J \approx 10^{-3}$.

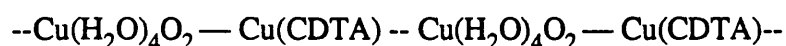
[†]Universidad de Valencia.

[#]Università di Firenze

INTRODUCTION

As a part of our studies on one-dimensional magnetic materials we investigate here the exchange interactions (intrachain as well as interchain) present in the linear alternating-chain $\text{Cu}_2(\text{CDTA})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ through magnetic susceptibility and single-crystal EPR spectroscopy. This compound belongs to an extensive series of low-dimensional magnetic materials (i.e., the so-called EDTA family¹), formed by two or three different magnetic sublattices, in which the ordered disposition of the metal ions results in the isolation of ferrimagnetic lattices of variable dimensionality²⁻¹¹.

The structure of $\text{Cu}_2(\text{CDTA})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ has been reported elsewhere⁹ and consists of linear chains parallel to the a axis of the orthorhombic cell built up with alternating "chelated" and "hydrated" octahedral copper sites bridged by carboxylate groups (Figure 1). In the first sublattice, Cu1 is hexacoordinated by CDTA (cyclohexane-1,2-diamine-NNN'N'-tetra-acetate) giving rise to a tetragonally elongated octahedron. In the second one, the six oxygen atoms around Cu2 define an asymmetrically elongated octahedron with two oxygen atoms of the CDTA ligands and two water molecules occupying the basal positions, and two other water molecules semicoordinated to Cu2 (at distances of 2.35 Å and 2.97 Å). On the other hand, slightly alternating Cu1-Cu2 distances (5.44 Å and 5.61 Å) occur along the chain, related to different bridging carboxylate topologies (of the anti-syn type). The alternating chain may then be schematized as



where full and dashed lines refer to alternating metallic distances.

EXPERIMENTAL

Suitable single-crystals of $\text{Cu}_2(\text{CDTA})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were obtained from the previously reported procedure⁹. Well shaped single-crystals were oriented by using a Nonius Enraf CAD-4 four circles diffractometer. Single-crystal EPR spectra were recorded at both X- and Q-band frequency with a Varian E9 spectrometer. In the X band experiment the crystal was rotated by means of a goniometer and a quartz rod, while at Q-Band frequency the magnet was rotated. Low temperature spectra were obtained only at X-band, by use of an Oxford-Instruments ESR continuous flow cryostat. Powder susceptibility measurements were performed in the temperature range 1.1-50 K with two different techniques. The data below 4 K were obtained

in a differential susceptibility setup, at zero field, with an ac field smaller than 1 Oe at 200 Hz. The data above 4 K were collected by using a pendulum-type Faraday balance.

RESULTS AND DISCUSSION

Magnetic Properties.

The low-temperature magnetic behavior is reported through a plot of χ_m as a function of temperature in Figure 2, where χ_m is the powder susceptibility per mole. The rounded maximum of χ_m at about 4 K provides evidence of antiferromagnetic interactions between copper ions.

The magnetic data can be satisfactorily analyzed in terms of an $S = 1/2$ Heisenberg alternating-chain by using the expressions of Hatfield et al.¹² derived from the numerical results of Duffy and Barr. These authors used a Hamiltonian based on an exchange constant written as $-2J$. An excellent fit is obtained from the following set of parameters: $J = -2.6 \text{ cm}^{-1}$; $\alpha = 0.3$ and $g = 2.15$, where J is the intradimer exchange interaction, and α is the alternation parameter, defined as the ratio of J' (interdimer exchange) to J . The solid line of Figure 2 corresponds to this fit; in the figure are also reported as dashed lines the curves corresponding to uniform chain ($\alpha = 1$) and dimer limits ($\alpha = 0$). Notice that the position of the maximum of χ_m is mainly dependent on J , so that a reliable value of this parameter has been obtained. With respect to the degree of J alternation, we observe that the uniform chain is completely unable to describe the magnetic behavior. In turn, the dimer model is not too far from the experimental data, and in fact, reasonable fits can be obtained using smaller α -values. Thus, despite this uncertainty in the α -values, the magnetic results support a strong J alternation along the chain.

Single-Crystal EPR Spectra.

(i) Results and preliminar considerations

Suitable single crystals for EPR studies of the title compound show a well developed $00\bar{1}$ face, so that the crystal can be rotated around the three orthogonal crystallographic axes.

Only one signal is observed for each orientation of the crystal in static magnetic field at both X- and Q-band frequencies. The angular dependence of the resonant fields is plotted in

Figure 3. The fit of these data provided as principal directions of the g -tensor the directions of the crystal axes, and as values $g_1 = 2.204(4)$, $g_2 = 2.183(4)$ and $g_3 = 2.075(4)$.

At X-band the line widths were found to be temperature independent while the line widths were found to be frequency dependent. As shown in Figure 4, the Q-band line widths are broader than the X-band line widths, reaching differences in the peak-to-peak widths of $\Delta B_{pp} \approx 100$ G and 200 G in \underline{bc} and \underline{ab} planes, respectively. In the \underline{ac} plane the line width is, within the experimental error, frequency independent. This type of broadening has been observed in systems containing magnetically non-equivalent sites with anisotropic g -factors¹³⁻¹⁶, and arises from an incomplete exchange averaging of the lines associated to the different sites. In such situations the width of the single line is proportional to the square of the microwave frequency, the proportionality constant being related to the inverse coupling constants. A comparison of the line widths at X- and Q-bands can be used to estimate the intersite exchange. Later, we will take advantage of this to estimate the interchain interactions in the title compound.

(ii) Broadening effects and one-dimensionality

At X-band a typical one-dimensional behavior is observed, with the maximum line width ($\Delta B_{pp} \approx 180$ G) along \underline{a} , the chain direction, and the minimum ($\Delta B_{pp} \approx 80$ G) at ca. 55° from \underline{a} (Figure 5). This behavior suggests that the broadening of the lines is mainly determined by the dipolar interactions between the paramagnetic metal ions in the same chain. Nevertheless, in view of the intermetallic distances (the shortest copper separation is 5.43 Å), hyperfine coupling contribution should also be appreciable¹⁷. We will examine the broadening effects of dipolar and hyperfine couplings by computing their contributions to the second moments.

The dipolar contribution to the second moment can be evaluated with the Kubo-Tomita formalism^{17,18}. For identical spins this is given by:

$$M_2^{\text{dip}} = (3/4)S(S+1) \sum_i \sum_j r_{ij}^{-6} \{ (3\cos^2\theta_{ij} - 1)^2 + \sin^4\theta_{ij} \exp[-(1/2)(2\omega_0/\omega_e)^2] + 10\cos^2\theta_{ij}\sin^2\theta_{ij}\exp[-(1/2)(\omega_0/\omega_e)^2] \} \quad (1)$$

were ω_0 and ω_e are the Zeeman and exchange frequencies, respectively, and θ_{ij} and r_{ij} are

respectively the angle formed by the static magnetic field with the vector connecting the two paramagnetic interacting centers, and the distance between them. The first term in the braces is the secular component, while the other two are the nonsecular components. All the centers that are less than 20 Å from the central Cu(II) ion were included in the calculation, and the summation was repeated for the eight nonequivalent copper centers present in the unit cell (four of the hydrated type, and four of the chelated one).

As we can see in Figure 5, the main features of the angular dependence of the line widths can be satisfactorily reproduced from the secular term, in agreement with the Kubo-Tomita theory which predicts an enhancement of this contribution in one-dimensional materials, due to spin diffusion effects^{19,20}.

The expression of the hyperfine contribution to the total second moment for axially symmetric g and A tensors with common principal axes has been reported previously^{17,20}. We have remarked in such expression some mistakes. After an adequate correction of these, the hyperfine second moment becomes:

$$M_2^{\text{hyp}} = \left(\frac{1}{3}\right) I(I+1) \left(\frac{K^2(\theta)}{g^2(\theta)} \right) + \left(\frac{1}{6}\right) I(I+1) \left(\frac{A_{||}^2 A_{\perp}^2 g^2(\theta)}{K^2(\theta)} + A_{\perp}^2 + E^2(\theta) \right) \quad (2)$$

where:

$$K^2(\theta) = A_{||}^2 g_{||}^2 \cos^2(\theta) + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2(\theta)$$

$$g^2(\theta) = g_{||}^2 \cos^2(\theta) + g_{\perp}^2 \sin^2(\theta)$$

$$E(\theta) = \frac{(A_{\perp}^2 - A_{||}^2)}{K(\theta) g(\theta)} g_{||} g_{\perp} \sin(\theta) \cos(\theta)$$

I is the nuclear spin quantum number, and θ is the angle of the external magnetic field with the axial direction.

In the present case, the two octahedral copper sites show a clear tetragonal distortion. Thus, it is reasonable to assume that in each site $A_{||}$ (or $g_{||}$) is directed along the axial direction of the octahedron. This direction corresponds to Cu1-O31 for the chelated site, and to Cu2-O2 for the hydrated one. On the other hand, for copper typical values of the hyperfine components

are $A_{||} \approx 160$ G and $A_{\perp} \approx 10$ G. From these data, we have evaluated using (2) the hyperfine contribution to M_2 . The results are reported in Figure 5 (dashed line) together with the secular dipolar contribution (dotted lines). As expected, hyperfine contribution is comparable to the dipolar one. However, given that the hyperfine contribution is largely angular independent, the angular dependence of the line width is accounted for by the dipolar component, only.

The total second moment can be then expressed as the sum of secular dipolar and hyperfine contributions (solid line of Figure 5). It is to be noticed that in order to fit the experimental ΔB_{pp} with the total second moment, this quantity has been divided by the scaling factor 5×10^2 . In 1D systems ΔB_{pp} and M_2 can be related with the unique intrachain exchange coupling, J , through the expression²¹:

$$\Delta B_{pp} = (4/3)^{2/3} M_2^{2/3} / |J|^{1/3} \quad (3)$$

The use of (3) gives $|J| \approx 0.5 \text{ cm}^{-1}$, which has the order of magnitude calculated for the interdimer exchange interaction. Although a relation similar to (3) has not been worked out for J -alternating chains, this result suggests that, for this type of chains, the line width results from the competition between the dipolar interactions and the smaller of the two intrachain interactions.

(iii) Interchain exchange interactions

In a crystal containing two different sites with different g -tensors, g_1 and g_2 , a single line centered at $g = (g_1 + g_2)/2$ would be observed²⁰ when the intersite exchange, j , is larger than $\Delta g \mu_B B/2$, where $\Delta g = |g_1 - g_2|$. This line broadens when j decreases (or $\Delta g \mu_B B/2$ increases), and it tends to split in two lines for $|j| < \Delta g \mu_B B/2$. Exchange averaging theories¹³ predict that the averaged line has a peak-to-peak width proportional to:

$$\Delta B_{pp} = \Delta B^2 / B_e \quad (4)$$

where ΔB is the difference in resonance fields of the two lines in the absence of j ($\Delta B = |B_1 - B_2|$), and B_e is an effective exchange field which expresses the exchange interaction between the inequivalent sites. Thus, the differences in the line width data at X- and Q-band frequencies can be directly related with B_e :

$$\Delta B_{ppQ} - \Delta B_{ppX} = [(\Delta B_Q)^2 - (\Delta B_X)^2] / B_e \quad (5)$$

In our case either copper sublattice, gives rise to four magnetically non equivalent sites (namely 1A, 1B, 1C and 1D for the chelated sublattice, and 2A, 2B, 2C and 2D for the hydrated one) (see Figure 6). When the intrachain exchange interactions are considered, the signals of nearest neighbor sites in the chain will be averaged both at X- and Q-band frequency because the couplings are much larger than the g anisotropies, and four signals associated to the four inequivalent chains present in the crystal would be expected. This number reduces to two when the crystal is rotated around the three crystal axes, since in the principal planes the chains become two by two equivalent, and to one along the principal axes where the four chains are equivalent. Therefore, the frequency dependence of the line width in \underline{a} and \underline{c} rotations must be related with the presence of two types of chains having different g tensors, which are averaged by the interchain exchange coupling j . The fact that the line width is frequency independent in the \underline{ac} plane indicates that in this plane the four chains become equivalent.

The expected transition fields of these chains in the absence of exchange interactions can be easily evaluated by knowing the principal values and directions of the molecular tensors associated to the chelated, \mathbf{g}_1 , and hydrated, \mathbf{g}_2 , copper sublattices. Although in the present case no direct information on these molecular tensors is available, we can try to analyze the experimental results taking advantage of the structural features and of the symmetry properties of the EPR spectra. In both sublattices the metal ions are in a distorted octahedral environment, with a deviation from an idealized symmetry larger for the chelated site, and, in a first step, we can assume that the parallel components of \mathbf{g}_1 and \mathbf{g}_2 lie parallel to the elongation directions of the coordination octahedra, namely Cu1-O31 and Cu2-O2 bond directions for the chelated and hydrated sites, respectively. In principle a completely anisotropic g tensor is expected for both sublattices, but in order to limit the number of independent parameters we assume axial \mathbf{g}_1 and \mathbf{g}_2 with $g_{1\parallel} = 2.30$, and $g_{1\perp} = 2.08$ and $g_{2\parallel} = 2.30$, and $g_{2\perp} = 2.08$ according to the g -values of Cu(II) observed in similar octahedral environments. These molecular g tensors allowed us to obtain a good agreement with the experimental g values observed along the principal axes, where the four chains become magnetically equivalent by symmetry. The largest difference between calculated and experimental data was observed along the \underline{b} axis, but this can be due to the failure of the assumption of axiality of the molecular g tensors. In order to bring into coincidence the resonance in the \underline{ac} plane, where no frequency dependence of the linewidth is observed, the directions of \mathbf{g}_1 , surely affected by larger uncertainty with respect to \mathbf{g}_2 , were slightly varied. The final values and directions of \mathbf{g}_1 and \mathbf{g}_2 , are reported in Table I. The calculated resonant fields, after averaging of the signals associated with nearest neighbor sites of each chain, are shown in Figure 7. The angular dependence of the complete averaged signals, given by the dashed lines of Figure 7, is in a reasonable agreement with the

experimental data reported in Figure 3. Other sets of slightly different parameters give comparable results, and, in every case, the orientation of the molecular g tensors appears to be confirmed.

The interchain exchange pathways responsible of the frequency dependence of the linewidth can be individuate looking the structure. The shortest Cu-Cu interchain distance, 5.97 Å, involving the neighboring chains of type A and D, or B and C is only slightly longer than the intrachain Cu(1)-Cu(2) distances (5.44 Å and 5.61 Å), and can support an exchange coupling via an hydrogen bond mechanism. As shown in Figure 8 the carboxylate group (O11-C12-O12), coordinated with through O11 to Cu(1), exhibits two hydrogen bonds with two water molecules, O2 and O3, bounded to a Cu2 atom belonging to a different chain.

The analysis of the differences in the line width data at X- and Q-band frequencies in bc and ab planes using expression 5 allows us to estimate the effective interchain coupling B_e . The best fits are obtained for $B_e = 87$ G in the bc plane, and $B_e = 1152$ G in the ab plane (Figure 9). The large difference between these two values may be related with the uncertainties in the values and directions of the molecular g -tensors. Thus, although the directions of the calculated g -tensor (obtained by averaging all the molecular tensors) are close to those of the experimental g -tensor, the fact that ΔB is a very strong function of angle can give rise to large errors in the calculated $(\Delta B_Q)^2 - (\Delta B_X)^2$ quantities.

Finally, from the calculated values of B_e it is possible to estimate the interchain exchange interaction, j , if we assume that the relation derived by Hughes et al.¹³ for J-uniform chains with spins $S=1/2$ remains valid for J-alternating chains. We used the expression:

$$(g\mu_B)B_e = 1.25(3^{1/2})|j|^{4/3}/|J_{av}|^{1/3} \quad (6)$$

with $J_{av} = (J + J')/2$. This gives values for the ratio j/J of 1.4×10^{-3} and 8.5×10^{-3} , in bc and ab planes, respectively. In view of the quantitative uncertainties in the molecular g -tensors and in the theories we have used, only the order of magnitude of j/J can be taken as relevant.

CONCLUSIONS

We have magnetically characterize the two-sublattice copper chain $\text{Cu}_2(\text{CDTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ through magnetic susceptibility and single-crystal EPR spectroscopy. Complementary

information on both intrachain and interchain exchange interactions has been obtained. Thus, while magnetic susceptibility demonstrates the alternating character of the chain, with $J = -2.6 \text{ cm}^{-1}$ and $J' \approx -0.8 \text{ cm}^{-1}$, EPR has shown to be very useful to measure interchain exchange interactions of ca. 10^{-3} times J . This interchain interaction involves a superexchange path via an hydrogen bond that connects hydrated and chelated Cu(II) sites of two adjacent chains (Figure 8). The found interchain to intrachain ratio emphasizes the good 1D character of the alternating chain $\text{Cu}_2(\text{CDTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ being in agreement with the ideal one-dimensional behavior of the line width data at X-band.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by The Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (MAT89-177), by the Italo-Spanish Integrated Action Number 41, and by the Institució Valenciana d'Estudis i Investigació. J.J.B and C.J.G thank a fellowship to the Ministerio de Educación y Ciencia. The financial support of the Italian Ministry of Public Education and the CNR are gratefully acknowledged.

REFERENCES

- 1.- Coronado, E.; Magnetic Molecular Materials; Gatteschi, D.; Kahn, O.; Miller, J.S.; Palacio, F.; NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers. E-198,1991, p. 267.
- 2.- Coronado, E.; Drillon, M.; Fuertes, A.; Beltrán, D.; Mosset, A.; Galy, J; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 900.
- 3.- Coronado, E.; Drillon, M.; Nugteren, P.R.; de Jongh, J.; Beltrán, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3097.
- 4.- Coronado, E.; Drillon, M.; Nugteren, P.R.; de Jongh, J.; Beltrán, D; Georges, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3874, and references therein.
- 5.- Borrás-Almenar, J.J.; Burriel, R.; Coronado, E.; Gatteschi, D.; Gómez-García, C.J.; Zanchini, C.; *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 947.
- 6.- Borrás-Almenar, J.J.; Coronado, E.; Gatteschi, D.; Zanchini, C.; *Inorg. Chem.*, in press.
- 7.- Gomez-Romero, P.; Jameson, G.B.; Casan-Pastor, N.; Coronado, E.; Beltran, D.; *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3171.
- 8.- Sapina, F.; Coronado, E.; Beltran, D.; Burriel, R.; *J.Am.Chem.Soc.*, **1991**
- 9.- Fuertes, A.; Miravittles, C.; Escriva, E.; Coronado, E.; Beltrán, D.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1795.
- 10.- Fuertes, A.; Miravittles, C.; Escriva, E.; Coronado, E.; Beltrán, D.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1847.
- 11.- Fuertes, A.; Miravittles, C.; Escriva, E.; Coronado, E.; Beltrán, D.; Padel, L.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 863.
- 12.- Hall, J.W.; Marsh, W.E.; Weller, R.R.; Hatfield, W.E.; *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1033.
- 13.- Hughes, R.C.; Morosin, B.; Richards, P.M.; Duffy, W.; *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 1795.
- 14.- Kuppusamy, P.; Manoharan, P.T.; *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3053.
- 15.- Yamada, T.; Ajiro, Y.; Matsukawa, S.; Aseda, T.; *Phys. Lett.* **1975**, *51A*, 330.
- 16.- Hoffmann, S.K.; *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *98*, 329.
- 17.- Mc Gregor, K.T.; Soos, Z.G. J.; *Chem Phys.* **1976**, *64*, 2506.
- 18.- Kubo, R; Tomita, K, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1954**, *9*, 888.
- 19.- Bencini, A.; Gatteschi, D.; EPR of Exchange Coupled Systems. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, **1990**.
- 20.-Gatteschi, D.; Sessoli, R.; *Magn. Reson. Rev.* **1990**, *15*, 1.
- 21.- Hennessy, M.J.; McElwee, C.D.; Richards, P.M.; *Phys. Rev. B* **1973**, *7*,930

Table I. Principal values and directions of the g -tensors of copper in the two coordination sites^a (see text)

chelated site ^b			
$g_{1z}=2.30$	-0.99828	-0.03114	-0.04961
$g_{1x}=2.08$	-0.00654	0.90099	0.43378
$g_{1y}=2.08$	-0.05820	-0.43271	0.9965
hydrated site			
$g_{2z}=2.30$	0.54431	-0.83365	0.27937
$g_{2x}=2.08$	0.28405	0.07821	-0.95561
$g_{2y}=2.08$	0.77933	0.54673	0.27937

^a The directions for one of the four magnetically non-equivalent centers of the unit cell are given as the direction cosines in the crystal reference frame. The directions for the other centers are calculated according to the symmetry requirements.

^b The angle between the direction Cu1-O31, taken initially as axial direction of g_1 , and g_{1z} is equal to 4° .

FIGURE CAPTIONS

Figure 1.- Ortep view of $\text{CuCu}(\text{CDTA})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ showing the two Cu sites: chelated Cu1 and hydrated Cu2.

Figure 2.- Magnetic behavior $\text{CuCu}(\text{CDTA})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. The solid line corresponds to the best fit with the alternating Heisenberg chain model ($J = -2.6 \text{ cm}^{-1}$, $\alpha = 0.3$). Comparison with uniform chain (----) and dimer limits (---) is also reported.

Figure 3.- Observed and calculated resonant fields at room temperature and X-band rotating along the three crystal axes. The principal values and directions of the g-tensor are reported in the text.

Figure 4.- Angular dependence of the line width in $\text{CuCu}(\text{CDTA})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at room temperature at X (filled circles) and Q-band (open ones) frequencies.

Figure 5.- Comparison between experimental line width at X-band and the sum of the total second moment (—) due to the hyperfine coupling (-----) and the secular component of the dipolar second moment (.....).

Figure 6.- Schematic view of the Cu lattice in $\text{CuCu}(\text{CDTA})\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ showing the four inequivalent chains present in the crystal. Filled and open circles correspond to chelated Cu1 and hydrated Cu2 copper ions, respectively.

Figure 7.- Calculated resonant fields of the four types of chains A, B, C, and D (solid lines) for rotations along the crystal axes. Dashed lines represent the resonant fields when the lines are averaged by an interchain exchange.

Figure 8.- Hydrogen bonding network showing the interchain exchange pathway between a Cu1 of a chain of type A (B) with the Cu2 of a neighboring chain of type D (C) separated by 5.97 \AA .

Figure 9.- Differences in the ΔB_{pp} data at X- and Q-band frequencies. Solid lines correspond to the best fits with the expression 5 (see text).

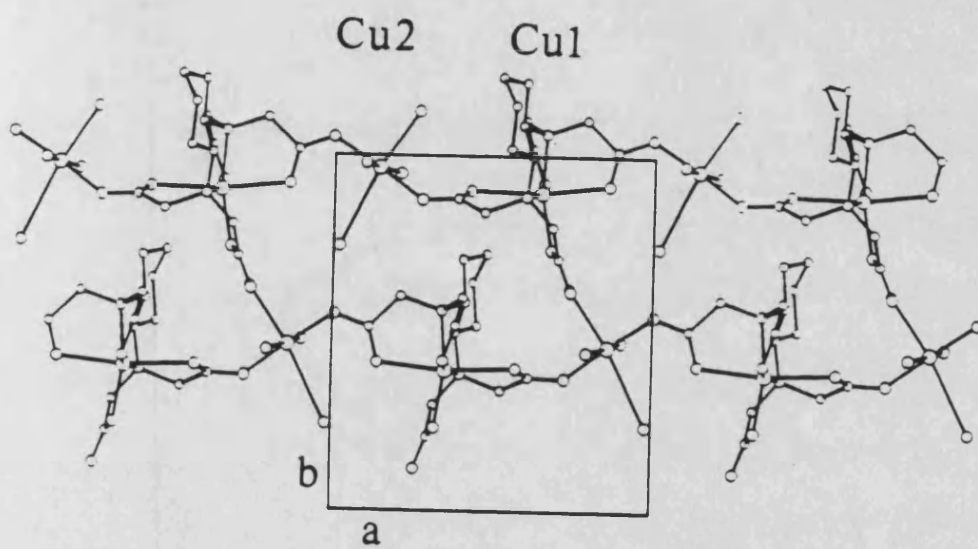


Figura 1.

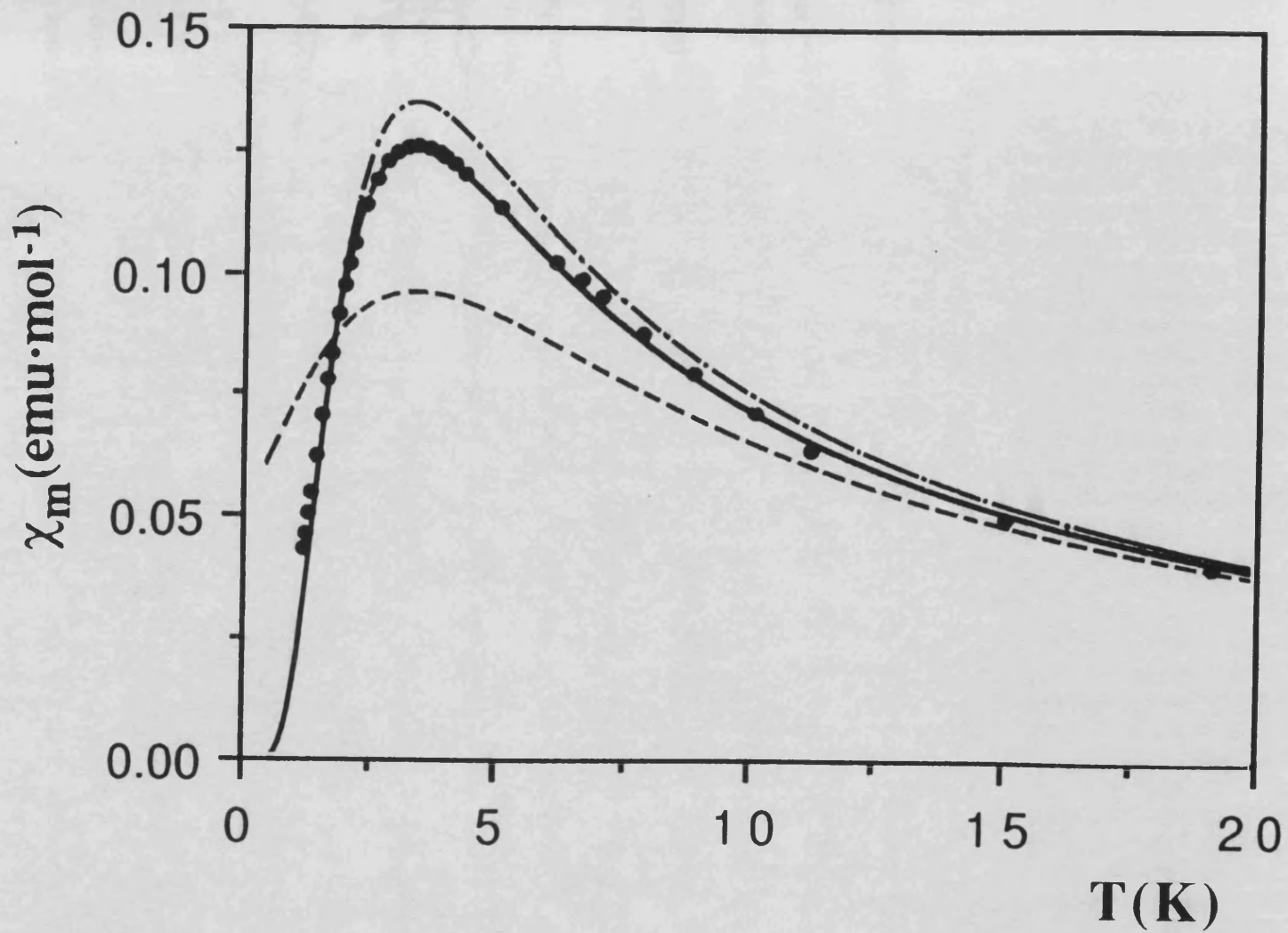


Figura 2.

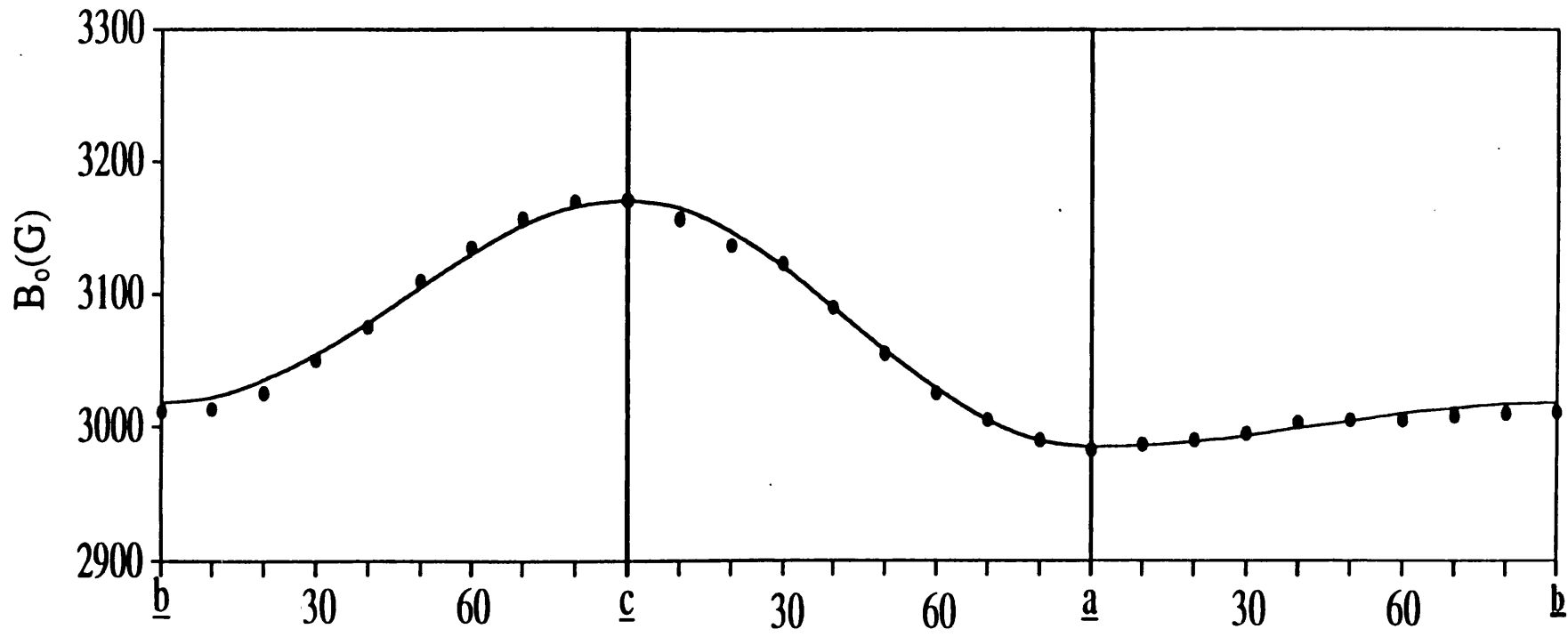


Figura 3.

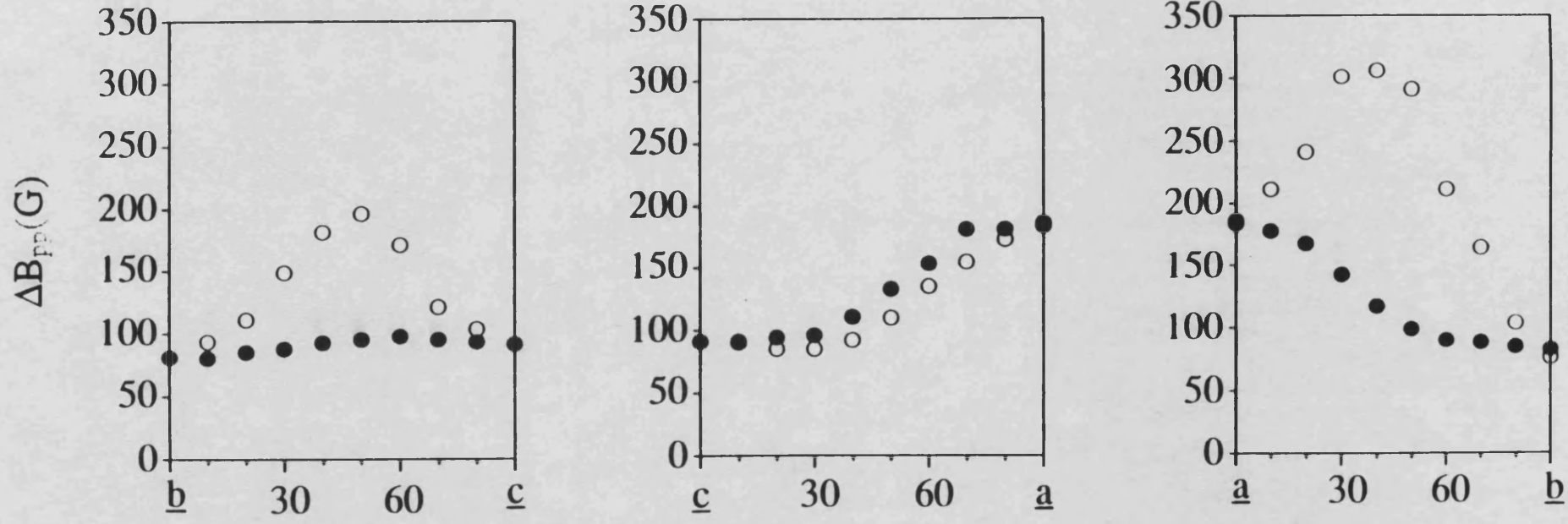


Figura 4.

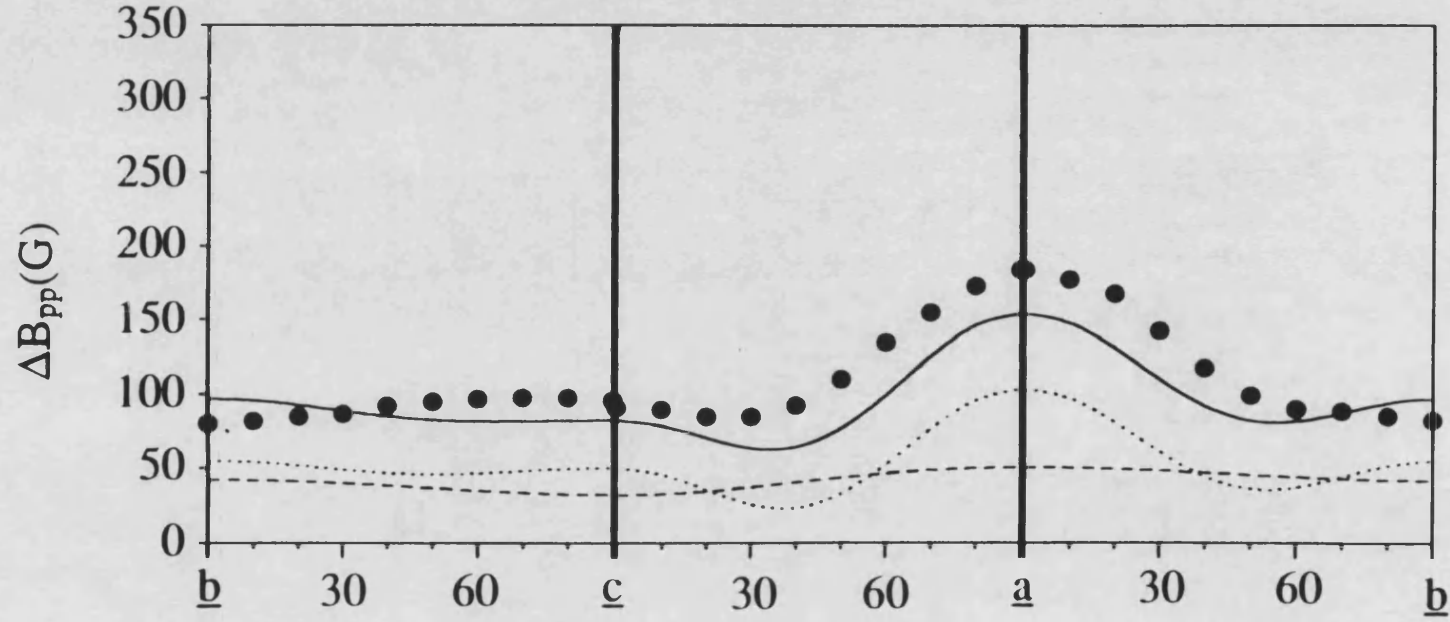


Figura 5.

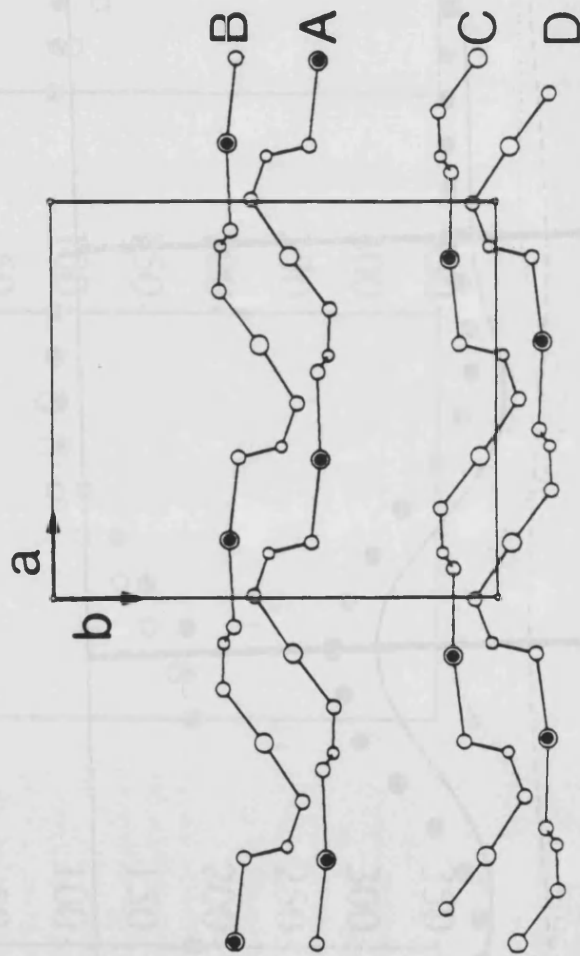


Figura 6.

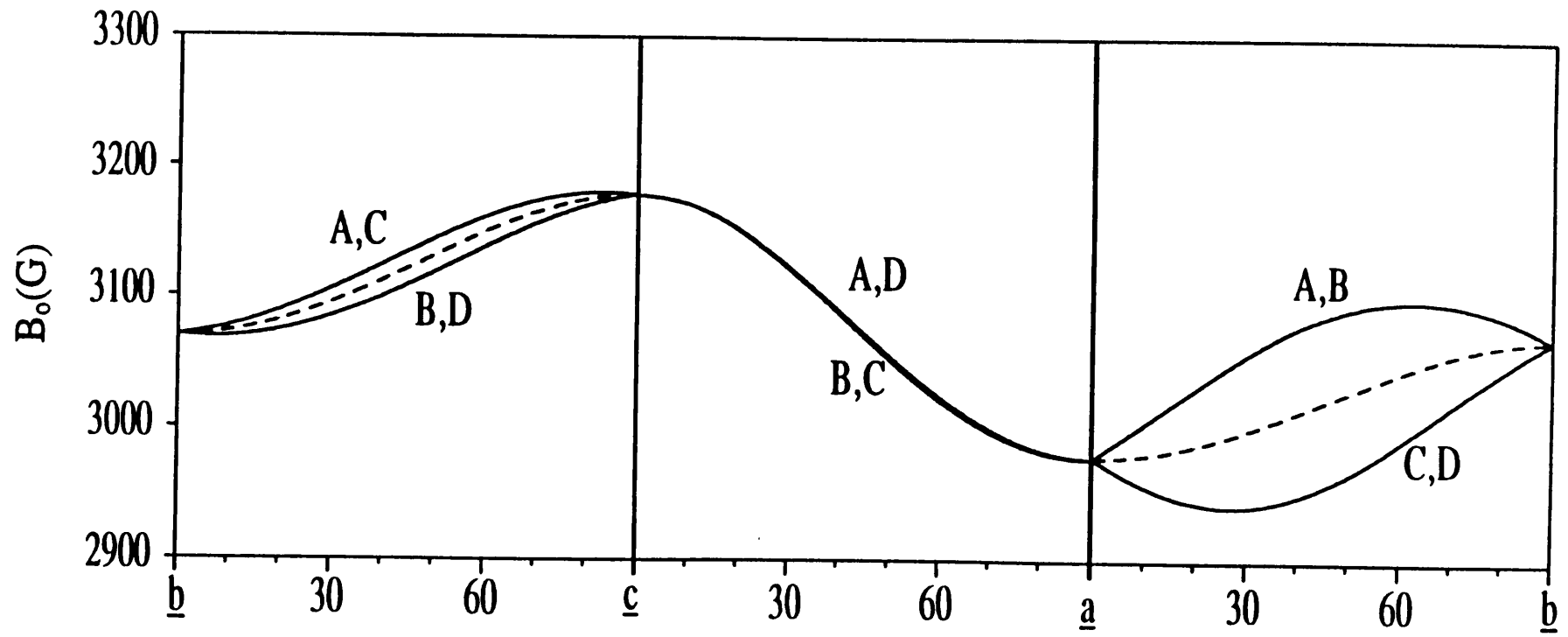


Figura 7

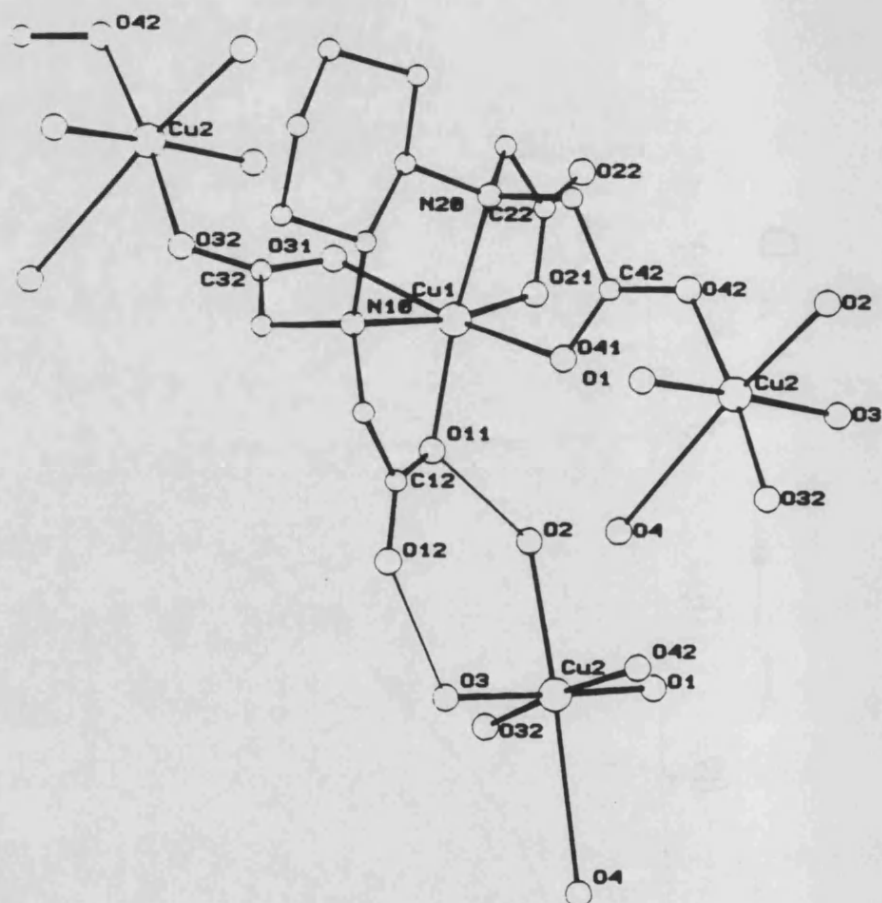


Figura 8.

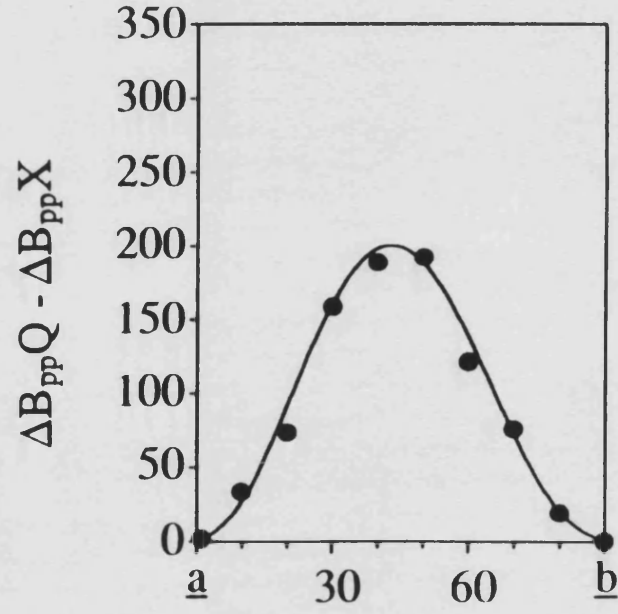
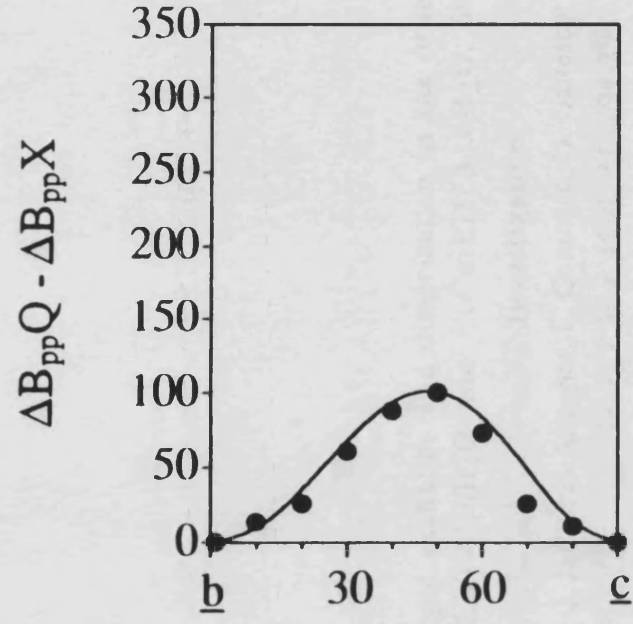


Figura 9.

Contribution from the Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Valencia, 46100 Burjassot, Valencia, Spain, and Dipartimento di Chimica, Università di Firenze, 50144 Firenze, Italy

Anisotropic Exchange and Dimerization in the Ordered Bimetallic Chains Co₂(EDTA)·6H₂O and CoCu(EDTA)·6H₂O. Single-Crystal EPR Investigation

Juan J. Borrás-Almenar,[†] Eugenio Coronado,^{*,†} Dante Gatteschi,^{*,‡} and Claudia Zanchini[‡]

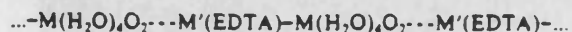
Received May 8, 1991

The bimetallic series MM'(EDTA)·6H₂O ([MM'] = [MnCo], [MnNi], [MnCu], [CoCo], [CoNi], [CoCu], [NiNi]) comprises zigzag chains built up with alternated "hydrated" and "chelated" sites bridged by carboxylate groups: ...-M(H₂O)₆O₂---M'(EDTA)-M(H₂O)₆O₂---M'(EDTA)-.... The g tensors of cobalt(II) on both sublattices are determined from a single-crystal EPR study on Co-doped [ZnZn] samples. On the other hand, a single-crystal EPR study of the bimetallic chain [CoCu] is reported. The angular dependence of the resonance fields are simulated from a triplet spin state with a large zero-field splitting of modulus |D| = 0.3 cm⁻¹, which is almost parallel to the g tensor of cobalt. This result provides some evidence of the presence of cobalt-copper exchange-coupled pairs within the chain, constituting the first spectroscopic proof of dimerization in this chain; furthermore, it emphasizes the anisotropic nature of the exchange, which is in good agreement with the spin anisotropy of cobalt. The factors determining the dimerization of this and other cobalt-containing chains of the EDTA series are discussed.

Introduction

For the past few years much experimental and theoretical effort has been devoted to the properties of one-dimensional (1-D) ferrimagnets, in particular to their static thermodynamic properties (specific heat, magnetic susceptibility, magnetization, etc.).¹⁻⁴ In this context, the bimetallic compounds of the EDTA family formulated as MM'(EDTA)·6H₂O (in short [MM']) provided a remarkable series of magnetic model systems for investigating a great diversity of 1-D ferrimagnets, with many choices in the size and nature (isotropic or anisotropic) of both magnetic moments and exchange interactions.⁴⁻⁸

The structure of this series (Figure 1) consists of infinite zigzag chains built up from two alternating octahedral sites bridged by carboxylate groups.^{9,10} Further, due to the presence of two different bridging carboxylate topologies, the magnetic centers are also alternating, and so there is alternation not only of the magnetic sites but also of the exchange interactions. Then, the alternating chain may be schematized as



where dashed and full lines refer to the two different exchange pathways, J and J' ; [M(H₂O)₆O₂] and [M'(EDTA)] correspond to the hydrated and chelated sites, respectively.

From the analysis of specific heat and susceptibility measurements, significant differences in the degree of exchange alternation have been emphasized, depending on the nature of the interacting ions.⁴⁻⁷ Thus, while [MnNi] behaves as a uniform chain ($J'/J = 1$), members containing high-spin cobalt(II), as for

example [CoCo] and [CoCu], show a drastic alternation, behaving as "quasi"-isolated dimers ($J'/J < 0.01$). This surprising result is difficult to attribute to a structural effect, since intermetallic distances and bridging angles remain almost constant in all the members of the series, so that an orbital effect needs to be invoked. In fact, we suggested that the large alternation of the cobalt-containing chains is likely to be related to the strong anisotropy of this ion. Due to the zigzag structure of chains, the g tensor of cobalt on each site would present different orientations with respect to the principal magnetic axes, and two different exchange components are expected, even in the absence of structural alternation.^{5,6}

In order to discuss this possibility, the g tensors of cobalt on both sublattices are determined from a single-crystal EPR study on a Co-doped [ZnZn] sample. On the other hand, an EPR study of the ordered bimetallic chain [CoCu] is reported. In this system,

- (1) Landee, C. P. In *Organic and Inorganic Low Dimensional Crystalline Materials*; Delhaes, P., Drillon, M., Eds.; NATO ASI Series B168; Plenum Press: New York, 1987.
- (2) Kahn, O. *Struct. Bonding (Berlin)* 1987, 68, 89.
- (3) Gatteschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Rey, P. *Acc. Chem. Res.* 1989, 22, 392.
- (4) Coronado, E. In *Magnetic Molecular Materials*; Gatteschi, D., Kahn, O., Miller, J. L., Palacio, F., Eds.; NATO ASI Series E198; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1991.
- (5) Coronado, E.; Drillon, M.; Nugteren, P. R.; de Jongh, L. J.; Beltrán, D. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 3907.
- (6) Coronado, E.; Drillon, M.; Nugteren, P. R.; de Jongh, L. J.; Beltrán, D.; Georges, R. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 3874.
- (7) Coronado, E.; Sapiña, F.; Drillon, M.; de Jongh, L. J. *J. Appl. Phys.* 1990, 67, 6001.
- (8) Drillon, M.; Coronado, E.; Gianduzzo, J. C.; Curely, J.; Georges, R. *Phys. Rev.* 1989, B40, 10992.
- (9) Coronado, E.; Drillon, M.; Fuentes, A.; Beltrán, D.; Mosset, A.; Galy, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 900.
- (10) McCandlish, E. F. K.; Michael, T. K.; Neal, J. A.; Lingafelter, E. C.; Rose, N. J. *Inorg. Chem.* 1978, 17, 1383.

[†] Universidad de Valencia

[‡] Università di Firenze

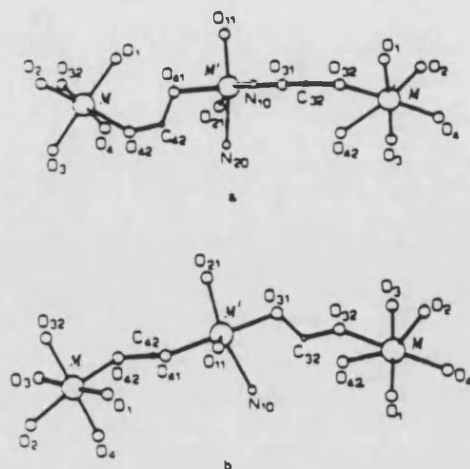
Co₂(EDTA)·6H₂O and CoCu(EDTA)·6H₂O

Figure 1. Structure of the series $MM'(EDTA) \cdot 6H_2O$. Views showing the anti-syn (a) and anti-anti (b) configurations of carboxylate bridges alternating along the chain. The numbering of the atoms was taken from ref 10.

EPR provides some information about the anisotropic nature of the exchange as well as about its dimensionality, constituting the first spectroscopic evidence of dimerization in these chains.

Experimental Section

Suitable single crystals for EPR studies were obtained from aqueous solutions containing the tetrasodium salt of the EDTA ligand and the corresponding amounts of the metal nitrates, after addition of acetone until incipient turbidity and slow cooling. The larger ability of EDTA to chelate the Cu^{II} ion with respect to the Co^{II} results in the formation of an ordered bimetallic [CoCu] compound in which Cu^{II} is occupying the chelated site, while Co^{II} is left to occupy the hydrated one.¹¹ The crystals were oriented with a Nonius CD4 diffractometer. Single-crystal EPR spectra were performed at X-band frequency with a Bruker ER200 spectrometer equipped with an Oxford Instrument ESR9 continuous-flow crystal.

Results and Discussion

Determination of the g Tensors of Co(II). Taking advantage of the fact that in solution EDTA shows similar abilities for chelating Co^{II} and Zn^{II} ions, we have prepared Co-doped [ZnZn] crystals in which Co^{II} is occupying both sublattices. The powder EPR spectrum at 4.2 K of a sample containing 5% Co is displayed in Figure 2. Comparing this spectrum with that obtained on a Co-doped [MgZn] sample in which Co^{II} selectively occupies the chelated sublattice, it is possible to determine the g components of each sublattice as well as the hyperfine parameters. We obtain $g_{\perp} = 3.8$ ($A_{\perp} = 45$ G), and $g_{\parallel} = 5.79$ ($A_{\parallel} = 75$ G) for the lowest Kramers doublet of the hydrated cobalt ion, and $g'_{\perp} = 1.23$, $g'_{\parallel} = 1.45$, and $g'_1 = 8.0$ ($A_1 = 77$ G), for the chelated one. As expected, the anisotropy of cobalt is larger when it occupies the more distorted chelated position.

A single-crystal of [ZnZn] containing 5% Co has been chosen for the EPR study. This shows well developed 110, $\bar{1}\bar{1}0$, $1\bar{1}0$, and $\bar{1}10$ faces. EPR spectra were recorded rotating the crystal around three orthogonal axes X , Y , and Z , with Z parallel to the crystallographic c axis and X perpendicular to the 110 face. The direction cosines of the laboratory reference frame in the orthorhombic cell are

	a	b	c
x	0.5567	0.8307	0
y	-0.8307	0.5567	0
z	0	0	1

For an orthorhombic crystal each sublattice gives rise to two magnetically nonequivalent centers in the ab (or XY) plane, be-

Inorganic Chemistry, Vol. 31, No. 2, 1992 295

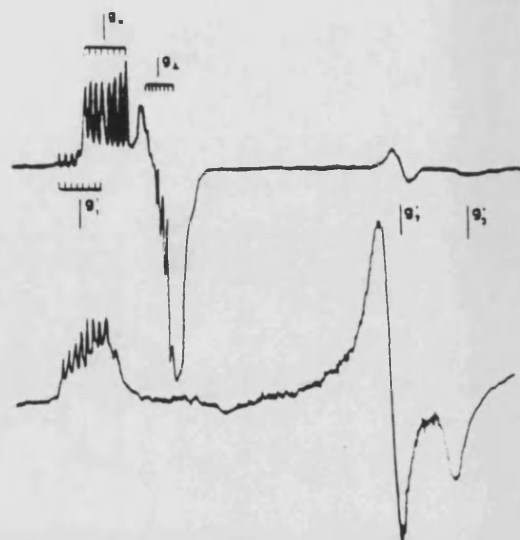


Figure 2. Powder EPR spectra at 4 K in the X-band of Co-doped [ZnZn] (top) and [MgZn] (bottom) samples.

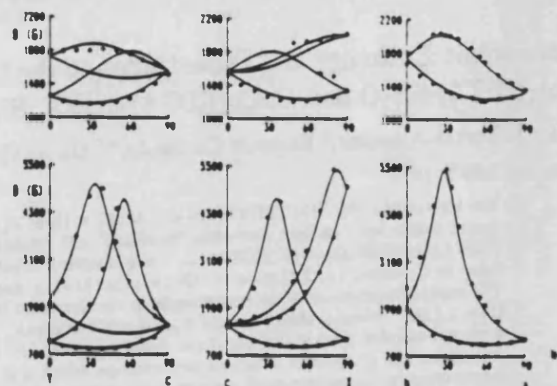


Figure 3. Experimental and calculated angular dependences of the resonance fields of (a) "hydrated" and (b) "chelated" cobalt(II) ions.

coming equivalent along the a and b axes.¹² When the static magnetic field lies in the XZ and YZ planes, four magnetically nonequivalent centers are expected, two by two equivalent along the X and Y axes. In our case, due to the presence of two magnetic sublattices, the number of nonequivalent magnetic centers duplicates. Despite this complication, the fact that the transition fields of the hydrated cobalt centers show sharp lines, with hyperfine structure, restricted to the central part of the spectra, while those of the chelated sites are observed in a much more extended field range (from 800 to 5500 G), allowing us to follow the angular dependences, shown in Figure 3. We notice that for the chelated sublattice it is straightforward to follow the angular dependence of the signals in the three planes, in particular in the very low- and high-field regions, so that it is possible to obtain a fit of the g tensor using a least-squares procedure. The principal values and directions of the g tensor are reported in Table I.

In turn, the above procedure is no longer applicable to the hydrated cobalt site since in the intermediate field region the bands of both chromophores largely overlap, making it very difficult to follow the angular dependence of the transition fields in the XZ and YZ planes. In order to fit the experimental data we started from the consideration that in the YZ plane two of the four magnetically non-equivalent sites reach an extreme corresponding to the principal g_{\parallel} value of the polycrystalline powder spectrum

(11) Escrivá, E.; Fuenlabia, A.; Beltrán, D. *Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.)* 1984, 9, 184.

(12) Bencini, A.; Gatteschi, D. In *EPR of Exchange Coupled Systems*; Springer Verlag: Berlin, 1990.

Table I. Calculated Principal g Values and Directions for $\text{CoCo}(\text{EDTA})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in the Two Sites^a (See Text)

Hydrated Site				
g_1	5.80	0.7743	-0.4159	0.4770 ^b
g_2	3.76	0.3907	-0.2788	-0.8773
g_3	3.33	0.4978	0.8656	0.4770
Chelated Site				
g_1'	7.93	-0.0729	0.8273	0.5570
g_2'	1.25	0.0528	-0.5544	0.8305
g_3'	1.14	-0.9960	-0.0906	0.0042

^a The directions for one of the four magnetically nonequivalent centers of the unit cell are given as the direction cosines in the laboratory reference frame XYZ . The directions for the other centers are calculated according to the symmetry requirements. ^b The reported values and directions are those used to calculate the curves reported in Figure 3.

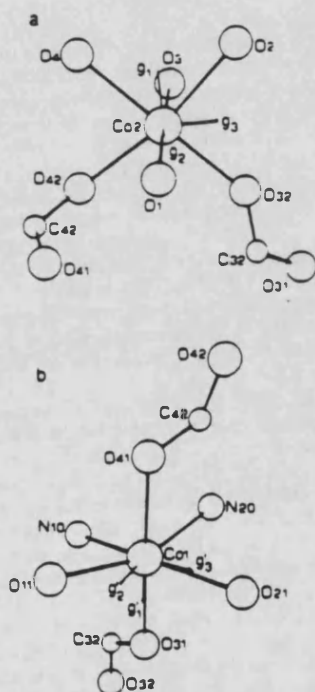


Figure 4. Principal directions of the g tensor of (a) "hydrated" and (b) "chelated" cobalt(II) ions in the molecular framework.

at $30 \pm 5^\circ$ and $120 \pm 5^\circ$ from Y , respectively. On the other hand in the XY (ab) plane the principal g_i values are found at $10 \pm 5^\circ$ and $100 \pm 5^\circ$ from the X axis, respectively. These directions nicely correspond with the bisectors of the $\text{O}_2\text{-Co-O}_{32}$ and $\text{O}_5\text{-Co-O}_4$ angles (see Figure 4). The third principal direction of g , namely g_3 , must be perpendicular to the mean plane $\text{Co-O}_2\text{-O}_4\text{-O}_{32}$ (see Figure 4). The principal directions of the g tensors for the other two magnetically nonequivalent centers are calculated according to the symmetry requirements, and the angular dependence of the transition fields is obtained using the g tensors of the four sites, which are nondiagonal in the XYZ reference frame. The best result is shown as a solid line in Figure 3. The principal values and directions of the g tensor are summarized in Table I.

The [CoCu] Compound. In [CoCu] the cobalt(II) ion occupies the hydrated position, and copper(II), the chelated one. The EPR spectra at 4.2 K has been recorded on a single crystal having a morphology similar to that reported in the previous section for the Co-doped [ZnZn] compound. Very broad and featureless bands are observed for all the orientations of the static magnetic field, so that it is extremely difficult to analyze the spectra, and only in the ab plane has it been possible to try. In this plane as many as three signals may be distinguished (Figures 5 and 6).

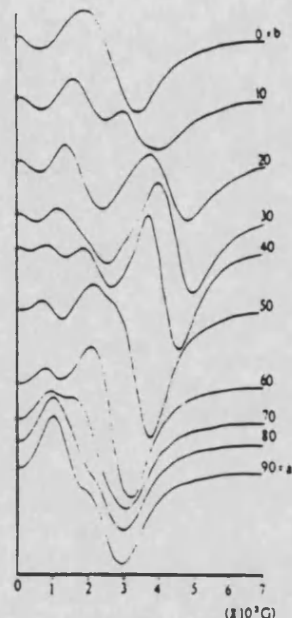


Figure 5. Single-crystal EPR spectra at 4 K in X-band of [CoCu] in the ab plane.

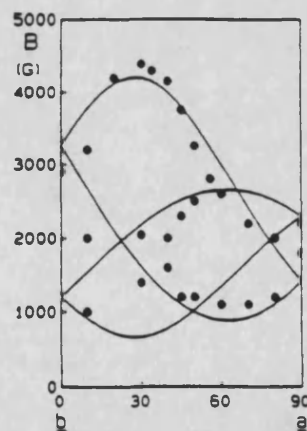


Figure 6. Experimental and calculated angular dependences of the resonance fields of [CoCu] in the ab plane.

On the other hand, a broadening of the bands is observed when the temperature is increased, and above 60 K no spectra is observed. This result can be attributed to the relaxation properties of the cobalt(II) and rules out the possibility of having isolated impurities of copper(II).

A possible rationalization of the results in the ab plane is to consider the EPR spectra as due to a triplet state characterized by a Landé tensor, g_p , and a zero-field-splitting tensor D . Owing to the limited number of experimental data, it has not been possible to obtain a fit of these tensors. Anyway, since such a triplet arises from the coupling between the quasi-isotropic Kramers doublet of copper(II) and the anisotropic lowest Kramers doublet of cobalt(II), one may assume that the directions of g_p and D are mainly determined by the cobalt ion. In agreement with this assumption is the fact that the extreme transition fields around 30° and 60° from b (see Figure 5), which are very close to those observed in the hydrated cobalt spectra, are observed. The separation between these two extreme fields is around 3000 G, which suggests a value of $|D|$ of ca. 0.3 cm^{-1} . In fact, a reasonable agreement with the experimental data may be obtained by taking for copper(II) an averaged isotropic g value of 2.1 and for cobalt(II) the experimental values reported in Table I (solid lines of Figure 6). A D

Co₂(EDTA)·6H₂O and CoCu(EDTA)·6H₂OTable II. Calculated Principal Values and Directions of g and D for CoCu(EDTA)·6H₂O^a

g ₁	3.95	0.7743	-0.4159	0.4770 ^b
g ₂	2.79	0.3907	-0.2788	-0.8773
g ₃	2.71	0.4978	0.8656	0.4770
D _{xx}	-0.20	0.6947	-0.3611	0.6221
D _{yy}	0.05	0.5192	-0.3468	-0.7811
D _{zz}	0.15	0.4978	0.8656	-0.0534

^aThe principal directions of g and D tensors are given in the reference frame XYZ for one of the four magnetically nonequivalent centers. The g tensor of the pair (g₀) has been obtained by assuming that g₀ = 1/2(g_{Co} + g_{Cu}). The directions for the other centers are calculated according to the symmetry requirements. ^bThe reported values and directions are those used to calculate the curves reported in Figure 6.

tensor almost parallel to g₀ with components D_{xx} = -0.2 cm⁻¹, D_{xx} = 0.05 cm⁻¹, and D_{yy} = 0.15 cm⁻¹ results. The principal values and directions of g₀ and D are summarized in Table II. Taking into account that D = 1/2 D_{zz} and E = 1/2(D_{xx} - D_{yy}), we obtain |D| = 0.3 cm⁻¹ and |E| = 0.05 cm⁻¹. With these values we notice that, in the XZ and YZ planes, the transition fields are largely indeterminate because of overlapping. That accounts for the large broadening of the bands observed in these planes (with line widths of about 2000 G).

Discussion

The EPR spectra of [CoCu] support the presence of cobalt(II)-copper(II) exchange coupled pairs within the chain. This exchange interaction is actually between the ⁴T₁ state of cobalt(II) and the spin doublet of copper(II). However, the combined effect of spin-orbit coupling and local distortion splits up the ⁴T₁ state of cobalt(II) into six Kramers doublets in such a way that the lowest doublet is separated in energy from the first excited state by at least 100 cm⁻¹. Hence, as long as the exchange interaction is weak compared with this splitting, the exchange pattern of the low-lying levels is determined by the interaction between the effective spin S = 1/2 of cobalt(II), which may be strongly anisotropic, and the spin doublet of copper(II). Bulk magnetic properties (susceptibility and specific heat) of [CoCu] have shown² that the cobalt-copper pairs are very weakly coupled (J₁ = -3.1 cm⁻¹), justifying the above assumption.

Most of the works devoted to exchange-coupled pairs of spins 1/2 were restricted to dimers of copper(II)^{2,13,14} and to the study of organic biradicals.¹⁵ The zero-field Hamiltonian adequate to describe the interaction within these pairs may be written as

$$\mathcal{H} = -JS_1 \cdot S_2 - S_1 \cdot D \cdot S_2 \quad (1)$$

where J is a scalar which represents the isotropic part of the exchange interaction, while D is a traceless tensor describing the anisotropic contribution. Its effect is to split the triplet state. In this expression the antisymmetric exchange interaction has been neglected. It can be readily shown¹⁶ that when D_{xx} = D_{yy} this Hamiltonian is equivalent to the well-known uniaxially symmetric Hamiltonian used in magnetism

$$\mathcal{H} = -J_1 S_{1z} S_{2z} - J_{\perp} (S_{1x} S_{2x} + S_{1y} S_{2y}) \quad (2)$$

where now the exchange anisotropy is accounted for by considering two effective exchange interactions, J₁ and J_⊥. Thus, these exchange components can be related to the parameters J and D of (1) through the following expressions:

$$J_1 = J + D_{zz} \quad (3)$$

$$J_{\perp} = J - D_{zz}/2 \quad (4)$$

Inorganic Chemistry, Vol. 31, No. 2, 1992 297

where an uniaxial D tensor (D_{yy} = D_{xx}) has been assumed. On the other hand, J₁ and J_⊥ can be related to the isotropic exchange by:¹⁶

$$J_i = (g_{i1}/2)(g_{i2}/2) \cdot J \quad i = \parallel, \perp \quad (5)$$

From this expression one obtains a useful relation between the amount of exchange anisotropy, J_⊥/J₁, and the anisotropies in the g tensors of the interacting ions:

$$\frac{J_{\perp}}{J_1} = \frac{g_{\perp 1} g_{\perp 2}}{g_{\parallel 1} g_{\parallel 2}} \quad (6)$$

Notice that (6) has been derived by assuming that the g tensors of both sublattices are parallel. If this condition is not fulfilled it can only provide a rough indication about the exchange-anisotropy.

In the copper pairs the interacting ions have no first-order angular momentum, so that the anisotropic part of the exchange remains always considerably smaller than the isotropic part¹² (on the order of 10⁻² J). In fact, the anisotropic part arises from spin-orbit coupling and may have a magnitude of order |D| = (Δg/g²)J, where Δg describes the orbital contribution to the g tensor.¹⁴

The problem is different in the [CoCu] case since the cobalt(II) ion is orbitally degenerate. Then, the orbital contribution becomes much stronger, and hence the anisotropic exchange term may be of the same order of magnitude as the isotropic one. A value of D_{zz} about -0.2 cm⁻¹ has been obtained from the above analysis of the EPR data. From this value, using (3) and (4), we can estimate the amount of exchange anisotropy. Thus, taking J₁ = -3.1 cm⁻¹ (obtained from bulk magnetic properties), we obtain J_⊥/J₁ = 0.7, which fully agrees with the value estimated from (6). Notice that from the analysis of the magnetic specific heat a value of J_⊥/J₁ = 0.35 has been calculated.⁵ Such a discrepancy between spectroscopic and thermodynamic data may be attributed to the presence of ca. 1% per cent of cobalt in the chelated position. This lack of selectivity is expected to affect the C_p measurements, but not the EPR spectra.

In the case of homometallic [CoCo] the discrepancy between spectroscopic and thermodynamic results is less pronounced; we obtain values of J_⊥/J₁ = 0.12 (from the g tensors of Co's) and 0.22 (from C_p data),⁵ which, as expected, support a larger amount of exchange anisotropy in that case.

The last point deserving a discussion concerns the dimerization in this family of bimetallic chains. The magnetic and thermal properties have indicated²⁻⁷ that the degree of J alternation varies in the order [NiNi] ≈ [MnNi] < [MnCu] < [MnCo] << [CoNi] < [CoCu] = [CoCo]. Then, while [NiNi] and [MnNi] behave as uniform chains, [CoNi], [CoCu], and [CoCo] show a large dimerization, behaving as quasi-isolated dimers. In view of the structural features of the chains a source of J alternation may come from the presence of anti-anti and anti-syn carboxylate configurations, alternating along the chain (Figure 1). In this respect, it has been suggested¹⁷ that the anti-anti configuration is more favorable for the transmission of the exchange interaction than the anti-syn one. However, in the EDTA family the exchange interaction always remains weak, so that the influence of this structural factor is difficult to evaluate. In fact, bimetallic dimers of the EDTA family are known in which the exchange values are close to, or even larger than, those reported in the bimetallic chains, despite the fact that the coordination of the carboxylate bridge is in between anti-anti and anti-syn.¹⁸ Other factors are then required in order to understand the drastic alternation of cobalt-containing chains.

When both interacting ions are appreciably anisotropic, as for example in [CoCo], the different relative orientation of two adjacent g tensors could participate in the J-alternation effect. Thus, in [CoCo] the chelated Ising-type cobalt ion establishes a pref-

- (13) Bencini, A.; Gatteschi, D. In *Magneto-Structural Correlations in Exchange-Coupled Systems*; Willett, R. D., Gatteschi, D., Kahn, O., Eds.; NATO ASI Series; Reidel: Dordrecht, The Netherlands, 1985.
- (14) McGregor, K. T.; Soos, Z. G. *J. Chem. Phys.* 1976, 64, 2506.
- (15) Rassaet, R.; Chiarelli, R. In *Magnetic Molecular Materials*; Gatteschi, D., Kahn, O., Miller, J. L., Palacio, F., Eds.; NATO ASI Series E198; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1991.
- (16) de Jongh, L. J. In *Magneto-Structural Correlations in Exchange-Coupled Systems*; Willett, R. D., Gatteschi, D., Kahn, O., Eds.; NATO ASI Series; Reidel: Dordrecht, The Netherlands, 1985.

- (17) Pei, Y.; Nakatani, K.; Kahn, O.; Sletten, J.; Renard, J. P. *Inorg. Chem.* 1989, 28, 3170.

- (18) Fuentes, A.; Miravittas, C.; Estrivá, E.; Coronado, E.; Beltrán, D.; Padel, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1989, 863.

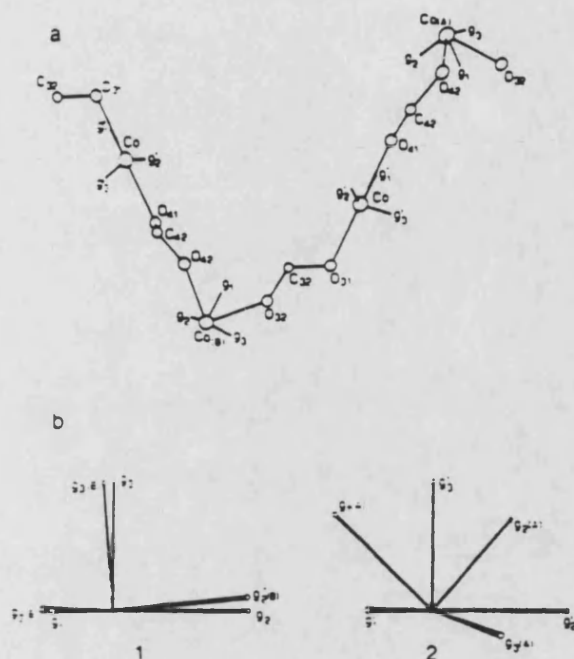


Figure 7. (a) Relative orientation of the g tensors of the cobalt(II) ions along the zigzag chain. (b) Comparison between the g tensor of the chelated cobalt(II) with those associated to the two hydrated neighbors: (a) Co_A and (2) Co_B (see Figure 4).

erence for the moments to align along the z axis (i.e. along the g_3 direction). As far as the tensors of two consecutive hydrated cobalt ions (namely Co_A and Co_B in Figure 7a) have different orientations with respect to the tensor of the chelated cobalt, the

two effective couplings along this direction (namely J_1 and J'_1) are expected to be different. In this respect, we observe that the g tensor of Co_A is, within experimental error, parallel to the g tensor of the chelated site, while the g tensor of Co_B is fully misaligned, with g_{3B} almost orthogonal to g'_{3B} (see Figure 7b). A simple estimate of the ratio J'_1/J_1 may be obtained examining the relative orientation of the moments associated to Co_A and Co_B , which are along the g_3 directions, with respect to g'_3 . We obtain

$$\frac{J'_1}{J_1} = \frac{\cos \theta_B}{\cos \theta_A} \quad (7)$$

where θ_A (θ_B) refers to the angle between g'_3 and g_{3A} (g_{3B}). From Table I we calculate $\theta_A = 5^\circ$ and $\theta_B = 82^\circ$, and finally $J'_1/J_1 \approx 0.1$. Notice that the structural factor pointed out above may reinforce this alternation since the largest exchange pathway (J_1) involves at the same time the anti-anti configuration (see Figure 7a).

The strong dimerization observed in $[\text{CoCu}]$ is more difficult to understand from the above arguments since copper(II) shows a small spin anisotropy. Anyway, an orbital reason may be still invoked in that case owing to the large orbital anisotropy of both ions. A detailed orbital study including the bridging carboxylate configurations should be now required in order to conclude this point.

Acknowledgment. This work was supported by the Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (Grant MAT89-177), and by the Italo-Spanish Integrated Action Number 41 and 27A. J.J.B.-A. thanks the Ministerio de Educación y Ciencia for a fellowship. The financial support of the Italian Ministry of Public Education and the CNR are gratefully acknowledged.

Registry No. $\text{Co}_2(\text{EDTA})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 84222-22-0; $\text{CoCu}(\text{EDTA})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 84222-24-2.

Anexo I

EPR de sistemas de baja dimensionalidad.

El EPR es una técnica muy valiosa para la investigación de materiales magnéticos de baja dimensionalidad. Puede darnos información de primera mano sobre la dinámica de spin y sobre las interacciones magnéticas que, eventualmente, conducen a un orden tridimensional.

La síntesis de nuevos materiales moleculares con nuevas propiedades magnéticas ha obligado a los químicos a desempolvar las teorías desarrolladas en las décadas 1950-60 para estudiar la dinámica de spin en sistemas monodimensionales¹. Recientemente han sido publicadas dos muy interesantes aportaciones sobre el estado de la cuestión². Lo que en este Anexo se pretende es comentar sucintamente aquellos resultados fundamentales que están directamente implicados en los estudios de EPR que se llevan a cabo en esta primera parte del trabajo, para dar una visión de conjunto sobre la naturaleza de los fenómenos implicados que ayude a racionalizar las evidencias experimentales. Para una exhaustiva bibliografía remitimos al lector a esos trabajos.

Por sistemas magnéticos de baja dimensionalidad entendemos sistemas cuyas propiedades magnéticas pueden ser interpretadas con modelos que consideren que los spines se distribuyen formando cadenas (1-d) o planos (2-d) acoplados magnéticamente:

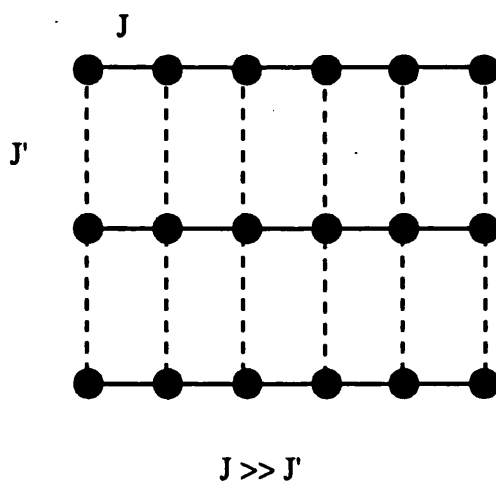


Figura 1: esquema de una red monodimensional $J \gg J'$

¹(a) Drumheller, J. E *Magn. Reson. Rev.* 1982,7, 123. (b) Kokoszka, G.F en "ESR of Low Dimensional Systems: Low Dimensional Cooperative Phenomena", Keller, K.J. Ed Plenum Press, New York 1975, 171 (c) Willett R.D., Gaura, R.M. Landee, CP en "Extended Linear Chain Compounds" Miller, J. S. Ed, Plenum Press, New York 1983, vol 3, 143. (d) Richards P.M., en "Low Dimensional Cooperative Phenomena"; H.J. Keller Ed; Plenum Press, New York 1975. (e) Richards P.M., en "Local Properties at Phase Transitions"; K.A. Muller, A. Rigamonti Eds; Editrice Compositori, Bologna, 1976.

²Bencini, A. Gatteschi, D. en "EPR of Exchange Coupled Systems" Springer-Verlag Berlin 1991. Gatteschi, D.; Sessoli R. *Magn. Reson.Review* 1990, 15, 1.

En el caso de sistemas concentrados magnéticamente los parámetros fundamentales a la hora de discutir las señales de EPR son la forma y anchura de las mismas.

El caso más sencillo de materiales moleculares abordables por la técnica de EPR es el de una red con idénticos spines con g isótopos. En este caso, la evidencia más general es que es la anchura de la señal esta determinada por la competencia entre las interacciones dipolares, que tienden a ensancharla y las de canje, que tienden a estrecharla. En sistemas 3-d es usual que los efectos del canje dominen y las señales sean muy estrechas. Por el contrario en sistemas 1-d el canje es mucho menos eficaz y la anchura es intermedia entre el límite de estrechamiento por canje y el de ensanchamiento dipolar. Los primeros intentos por cuantificar cómo afectan estas interacciones a la señal de EPR fueron iniciados por van Vleck³ y posteriormente por Kubo-Tomita⁴ y Anderson⁵. Nosotros haremos referencia al tratamiento de Kubo y Tomita por ser relativamente simple y adecuado para una discusión cualitativa.

I.- FORMA DE LA SEÑAL

La señal de absorción de EPR puede ser calculada si conocemos la función de correlación entre spines $\psi(\tau)$. Esta función $\psi(\tau)$ nos da la probabilidad de que una perturbación en un sitio de la red esté en idéntica posición después de transcurrido un cierto tiempo τ . Esta función disminuye tanto más rápidamente cuanto más correlacionados estén los spines, es decir cuanto mayor es la dimensionalidad del sistema. Abordar su cálculo no es sencillo ya que requiere un complejo tratamiento matemático que exige pasar a ondas de spin deslocalizados en la red. En la Figura 2 podemos ver la dependencia temporal típica de la función de correlación.

³van Vleck, J.H. *Phys. Rev* 1984, 74, 1168.

⁴Kubo, R; Tomita, K. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1954, 9, 888.(b) Kubo, R. en "Fluctuation, relaxation and resonance in magnetic systems." In ter Haar D Ed. Edinbourg, 1961.

⁵(a) Anderson, P.W. *J. Phys. Soc. Japan* 1954, 9, 316. En este trabajo Anderson trata el caso de canje aleatorio considerando procesos estacionarios de Markov. Anderson hace uso de la función de relajación para derivar un grupo de matrices denominadas matrices de canje, cada una de las cuales se puede combinar con una matriz de energía adecuada para explicar los fenómenos de exchange narrowing. Un tratamiento simple de sus conclusiones se puede encontrar en "Theory of Magnetic Resonance"(2 Ed) C.P. Poole, H.A. Farach, John Willey & Sons.

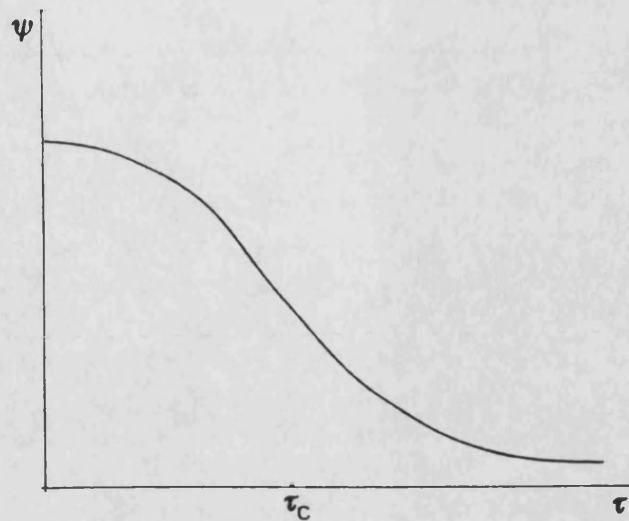


Figura 2: Dependencia temporal de la función de correlación entre spines en un sistema monodimensional

El tiempo característico (τ_c) es aquel en que $\psi(\tau) = \psi_0(\tau)/2$. Es una medida de la velocidad de la modulación y nos dice cómo de rápido disminuye la función de correlación. El τ_c está relacionado con el valor del canje de la forma:

$$\tau_c \propto h/J \tag{1}$$

En la función de correlación existen dos zonas claramente diferenciadas:

- $\tau \ll \tau_c$: en esa zona los mecanismos de relajación son aleatorios y por tanto $\psi(\tau)$ tiene una dependencia temporal gaussiana. La función de relajación en esta región se puede escribir de la forma:

$$\varphi(t) = \exp(-\eta t^2/2) \tag{2}$$

Dado que la señal de EPR viene dada por la transformada de Fourier de la función de relajación, la señal que se origina es una Gaussiana.

- $\tau \gg \tau_c$: en esta zona la relajación está gobernada por mecanismos de difusión de spin con una dependencia exponencial del tipo:

$$\varphi(t) = \exp(-\eta \tau_c t) \tag{3}$$

cuya transformada de Fourier es una Lorentziana.

En la Figura 3 podemos ver la validez de las aproximaciones a la función de relajación de spin. La aproximación gaussiana es válida cuando $t \ll \tau_c$ pero cuando $t \gg \tau_c$ debemos utilizar la aproximación exponencial.

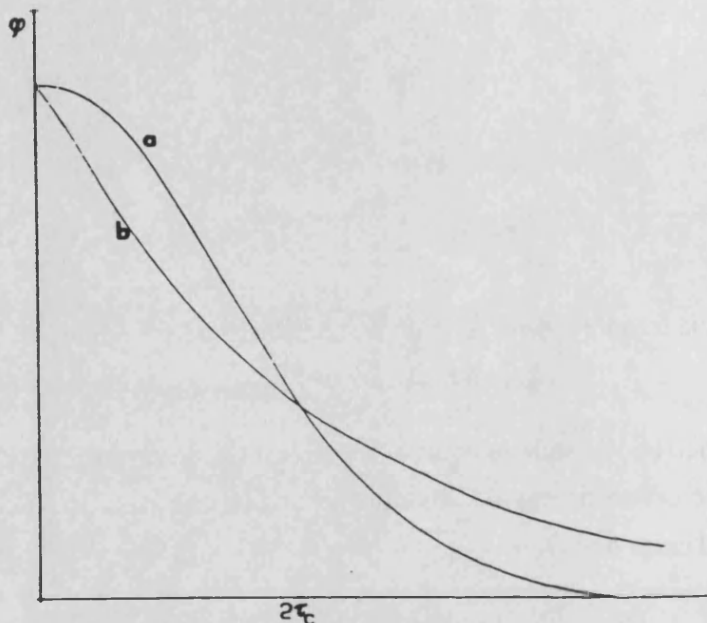


Figura 3: Dependencia temporal de la función de relajación de spin mostrando las aproximaciones Gaussiana (a) y Exponencial (b).

La función de relajación η se puede expresar en función de las funciones de correlación dipolar $G_M(\tau)$ (donde $M=0,1,2$. Tienen el mismo sentido que los segundos momentos de la resonancia de van Vleck)

$$\eta = [G_0(0) + G_1(0) \exp[-1/2(\omega_0/\omega_{ex})^2] + G_2(0) \exp[-2(\omega_0/\omega_{ex})^2] / \omega_{ex} \quad (4)$$

donde ω_0 y ω_{ex} representan la frecuencia Zeeman y la de canje respectivamente

En la Figura 4 representamos la parte secular de estas funciones para sistemas de dimensionalidad variable.

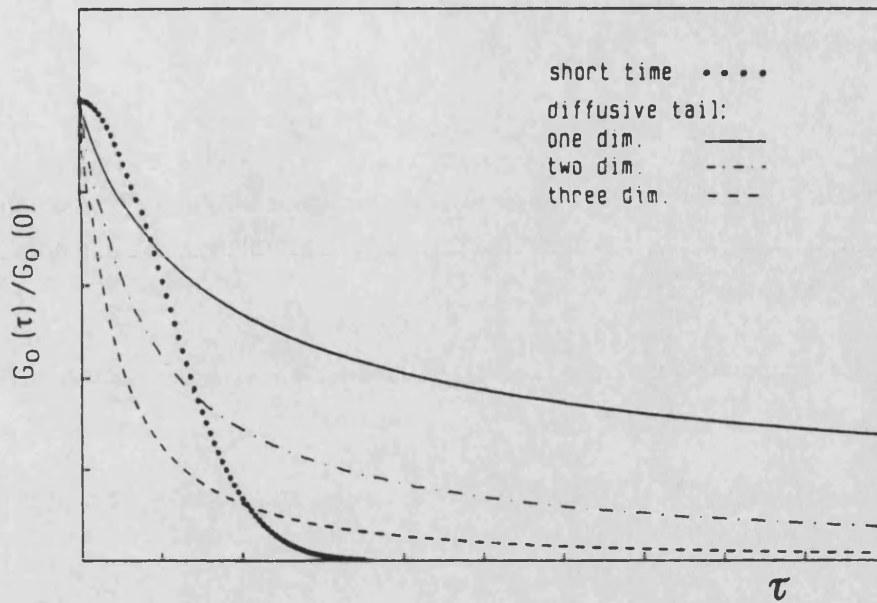


Figura 4: Dependencia temporal de la parte secular de las colas difusivas de la función de correlacion para sistemas de dimensionalidad variable

Como vemos, para sistema 3d dicho termino secular decae suficientemente rápido lo que nos permitirá despreciar las colas difusivas mientras que para sistemas 2d y 1d el decaimiento es mucho menos acusado lo que tendrá consecuencias en la forma de la señal. En el formalismo de Kubo-Tomita la diferencia básica entre materiales 3d y 1d esta determinada fundamentalmente por estas colas difusivas de la función de correlación.

1) **sólidos 3d** la función de relajación se puede escribir como

$$\varphi(t) = \exp(-\eta t) \tag{5}$$

La forma de la señal que es simplemente la transformada de Fourier de la expresion (5) será siempre Lorentziana sea cual sea la relación entre la frecuencia Zeeman ω_0 y la de canje ω_{ex}

La anchura de pico a pico de la primera derivada de la señal viene dada por:

$$\Delta B_{pp} = cte \cdot (\eta/\gamma_e) \tag{6}$$

cuanto mayor es el canje mayor es ω_{ex} , menor es η y por tanto menor es la anchura de la señal. Podemos distinguir dos casos para analizar su comportamiento angular

2) sólidos 2d.

La función de relajación puede ser escrita como:

$$\varphi(t) = \exp(-\eta t - \gamma t \ln(t/t_0)) \quad (7)$$

La componente $-\eta t$ dará el mismo comportamiento que los sistemas con exchange narrowing normales. El término $\gamma t \ln(t/t_0)$ da cuenta de las colas difusivas y determina una notable desviación de la forma de la señal respecto de la forma lorentziana.

El coeficiente γ depende del término secular de las funciones de correlación de la forma:

$$\gamma = G_0(0)\zeta_0 / K\omega_{ex} \quad (8)$$

donde K es depende del tipo de red, del coeficiente de difusión y de ω_{ex}

El producto $G_0(0)\zeta_0$ para redes de spines hexagonales o cuadradas se reduce a:

$$G_0\zeta_0 = \frac{3}{16} \mu_B^2 g^2 S(S+1) \left(\sum_i r_{ij}^{-3} \right)^2 (3 \cos^2\theta - 1)^2 \quad (9)$$

donde θ es el ángulo entre el campo magnético externo aplicado y el plano de los spines

Este caso tenemos que $G_0(0)$ se anula cuando $\theta = 54^\circ$ (ángulo mágico); en dicha posición especial la señal sera lorentziana. En cualquier otro caso, su forma sera intermedia entre lorentziana y gaussiana.

La anchura de la señal también depende de θ pero esta vez de la forma:

$$\Delta B_{pp} = a + b (3 \cos^2\theta - 1)^2 \quad (10)$$

3) sólidos 1d: la función de relajación se expresa como:

$$\varphi(t) = \exp(-\eta t - (\gamma t)^{3/2}) \quad (11)$$

De nuevo el termino $(\gamma t)^{3/2}$ da cuenta de las colas difusivas. El coeficiente γ se expresa ahora de la forma:

$$\gamma = (4/3)^{2/3} G_0(0)^{2/3} / \omega_{ex}^{1/3} \quad (12)$$

Como en el caso anterior, las colas difusivas nos conducen a desviaciones de la forma lorentziana que son mayores mayores en este caso que en el caso de 2d (ver Figura 5). También

aquí los efectos difusivos se anulan en el ángulo mágico siendo la dependencia angular de la anchura de la señal del tipo:

$$\Delta B_{pp} = a + b (3 \cos^2\theta - 1)^{4/3} \tag{13}$$

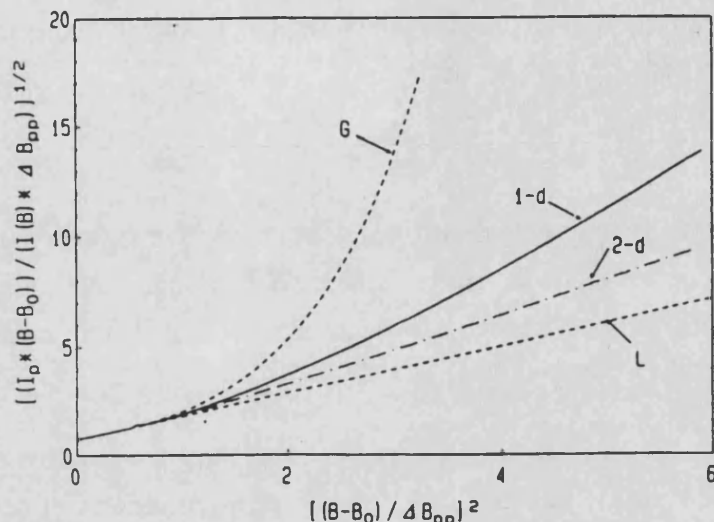


Figura 5: Analisis de la forma de la señal para sistemas 1-d y 2-d. Los comportamientos límites gaussianos y lorentzianos estan representados en líneas discontinuas.

Resumiendo la forma de la señal de EPR, dada por la transformada de Fourier de la función de relajación de la magnetización, es muy diferente en redes 1d, 2d o 3d. Cuanto mayor sea el canje menor es la anchura de la señal. La línea es lorentziana en 3d (si $\tau > \tau_c$) y se desvía hacia gaussiana conforme baja la dimensionalidad excepto en el ángulo mágico donde debe ser lorentziana. La dependencia angular de la anchura de la señal esta caracterizada por un comportamiento de ángulo mágico para 1d y 2d ya que los términos no seculares están bloqueados por el canje Zeeman, pero en 3d sólo se da esta dependencia si la energía de canje es mayor que la de Zeeman.

Efecto de interacciones inter-cadenas.

Hasta ahora hemos supuesto que el canje con cadenas vecinas era nulo. Pero cuando no lo es estrictamente ($J \neq 0$) su presencia nos lleva a grandes desviaciones respecto de la idealidad. En efecto, un J' supone la existencia de nuevas rutas posibles de relajación con lo cual se modifican notablemente las funciones de correlación entre los spines. Cuanto mayor sea esta J' mayor sera el parecido de la señal con la de un caso 3d. Otra restricción importante a todo lo que hemos comentado anteriormente es que la presencia de impurezas dia- o paramagnéticas también altera los mecanismos de relajación de spin al romper la continuidad de las cadenas lo que nos lleva de nuevo a grandes diferencias en la forma de la señal.

II.- CALCULO DE LA ANCHURA DE LA SEÑAL.

Dado que una línea lorentziana es característica de un intercambio rápido mientras que una gaussiana lo es de uno lento, podemos asumir que el decaimiento lento de la correlación en $1d$ no permite al sistema alcanzar el régimen de intercambio rápido. Como consecuencia la anchura de la señal es más pequeña en $3d$ que en $1d$. De hecho

$$\Delta B_{pp} = M_2/J \quad (14)$$

donde M_2 es el segundo momento de la línea de resonancia. que incluye todos los términos que en ella influyen, (interacciones dipolares, zero field splitting, canje anisótropo etc.). Esta sencilla fórmula da cuenta del exchange narrowing. Para el caso de una cadena de J alternados se suele utilizar la expresión⁶ $\Delta B_{pp} = k(M_2)^{2/3}/J^{1/3}$

Así pues, la anchura de la señal se puede evaluar calculando el segundo momento de la señal. La contribución dipolar al M_2 ha sido tratada por muchos autores en el caso de un tensor g isotrópico⁷. Depende de un factor geométrico (el cual depende del ángulo entre el campo magnético estático y el vector que conecta 2 spins, así como de la distancia entre los mismo) y de un factor que engloba números cuánticos de spin⁸.

$$M_2^{\text{dip}} = \frac{3}{4} S(S+1) \mu_B^2 g^2 \sum_i \sum_j \left(\frac{1}{r_{ij}^6} \right) \left\{ (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1)^2 + \sin^4 \theta_{ij} \exp \left(- \left(\frac{\omega_0}{\omega_e} \right)^2 \right) + 10 \cos^2 \theta_{ij} \sin^2 \theta_{ij} \exp \left(- \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\omega_0}{\omega_e} \right)^2 \right) \right) \right\} \quad (14)$$

donde ω_0 y ω_{ex} son las frecuencias Zeeman y de canje respectivamente ($\frac{\omega_0}{\omega_{ex}} = \frac{g \mu_B B_0}{J_{ex}}$), θ_{ij} y r_{ij} son el ángulo formado entre el campo magnético estático y el vector que conecta los dos centros paramagnéticos interactuantes, y la distancia entre ellos respectivamente. Cuando tengamos la presencia de dos iones magnéticos diferentes el factor $S(S+1)$ se debe cambiar por la relación:

$$\frac{2S_a(S_a+1) S_b(S_b+1)}{S_a(S_a+1) + S_b(S_b+1)}$$

⁶Gatteschi, D; Guillou, O.; Zanchini, C.; Sessoli, R.; Kahn, O.; Verdaguer, M.; Pei, Y; *Inorg. Chem* 1989, 28, 287.

⁷Abraham, A. en "Principles of Nuclear Magnetism" Oxford University, New York, 1961 (capítulos IV y X). (b) Slichter, C.P. en "Principles of Magnetic Resonance" Harper and Row, New York, 1963 (capítulo III.). (c) Pake, G.E. en "Paramagnetic Resonance" (Benjamin, New York, 1962 (capítulo 4). (d) Beswick, J.R. and Dugdale, D.E. *J. Phys.* 1973, C6, 3326. (e) Gulley, J.E.; Hone D., Scalapino, D.J.; Silbernagel, B.G. *Phys. Rev.* 1970, B3, 1020.

⁸(a) Drumheller, J. *E Magn. Reson. Rev.* 1982, 7, 123, (b) Hennessy, M.J.; Mc Elwee, C.D.; Richards, P.M. *Phys. Rev B*, 1973, 7, 930. (c) Mc Gregor, K.T.; Soos, Z.G. *J. Chem Phys* 1976, 64, 2506.

El primero de los términos de la expresión anterior es el termino secular mientras que los que incluyen las exponenciales son los términos no seculares. En los materiales monodimensionales el término secular de M_2^{dip} es el dominante.

Otra contribución al M_2 viene dada por el hiperfino A_n^9 . La expresión de M_2 para el caso de tensores g y A axiales con ejes principales comunes es:

$$M_2^{\text{hyp}} = \left(\frac{1}{3}\right) I(I+1) \left(\frac{K^2(\theta)}{g^2(\theta)}\right) + \left(\frac{1}{6}\right) I(I+1) \left(\frac{A_{\parallel}^2 A_{\perp}^2 g^2(\theta)}{K^2(\theta)} + A_{\perp}^2 + E^2(\theta)\right) \quad (15)$$

donde

$$K^2(\theta) = A_{\parallel}^2 g_{\parallel}^2 \cos^2(\theta) + A_{\perp}^2 g_{\perp}^2 \sin^2(\theta)$$

$$g^2(\theta) = g_{\parallel}^2 \cos^2(\theta) + g_{\perp}^2 \sin^2(\theta)$$

$$E(\theta) = \frac{(A_{\perp}^2 - A_{\parallel}^2)}{K(\theta) g(\theta)} g_{\parallel} g_{\perp} \sin(\theta) \cos(\theta)$$

I es el número cuántico de spin nuclear, y θ es el ángulo del campo magnético externo con la dirección axial de g y A .

La contribución del desdoblamiento a campo nulo al segundo momento es del tipo¹⁰:

$$M_2^{\text{zfs}} = \frac{1}{20} (2S - 1)(2S + 1) D^2 \left[(3 \cos^2\theta - 1)^2 + \sin^4\theta \exp\left(-2\left(\frac{\omega_0}{\omega_{\text{ex}}}\right)^2\right) + 10 \cos^2\theta \sin^2\theta \exp\left(-\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{\omega_0}{\omega_{\text{ex}}}\right)^2\right) \right] \quad (16)$$

Otros efectos contribuyen al segundo momento son el canje anisótropo¹¹ o el canje antisimétrico¹².

Todos los mecanismos que hemos mencionado (y otros como la anisotropia de g o de J) pueden determinar grandes desviaciones del comportamiento monodimensional ideal. En general la forma de la señal es mas sensible que su anchura a pequeñas desviaciones de la idealidad y es muy usual observar señales lorentzianas incluso en materiales monodimensionales.

⁹Hughes R.C.; Morosin, B.; Richards, P.M. *Phys Rev B* 1975,11,1795.

¹⁰Beswick, J.R.; Dugdale, D.E. *J Phys.* 1973C6, 3326 .

¹¹Mc Gregor, K.T.; Soos, Z.G. *J. Chem Phys.* 1976, 64, 2506.

¹²Morilla T. en "Magnetism", Rado, G.T.; Güdel, H, Eds. Academic Press, New York 1969. Vol I p 85.

III.- CASO IDEAL.

El arquetipo de compuesto monodimensional es el $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{MnCl}_3$ ¹³ conocido por TMMC (ver Figura 6).

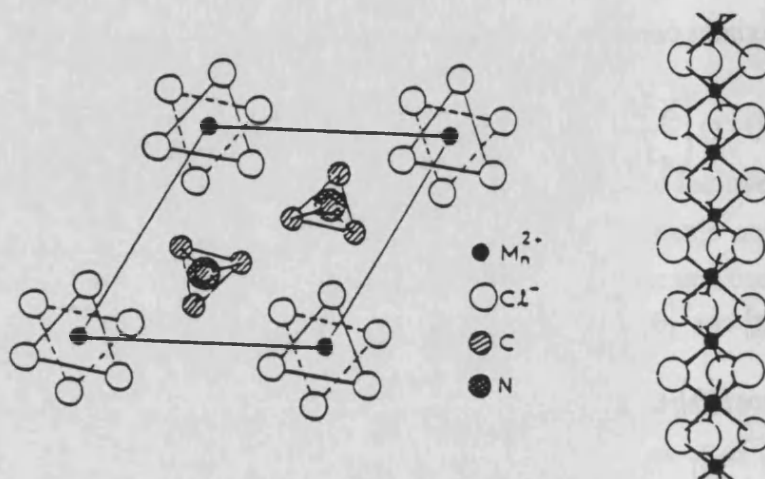


Figura 6: Estructura cristalina del TMMC.

Las principales características del espectro del TMMC pueden resumirse en las siguientes:

i.- El espectro consiste en una única señal estrecha cuya anchura varía con la función $(3 \cos^2\theta - 1)^{4/3}$, donde θ es el ángulo entre el campo magnético externo y la dirección de la cadena.

ii.- La forma de la señal puede ser descrita por la transformada de Fourier de $\exp(-t^{3/2})$ a $\theta=0^\circ$ y por una función lorentziana en el denominado ángulo mágico $\theta=54.7^\circ$. En esta posición especial las componentes seculares del segundo momento desaparecen.

iii.- La anchura en el ángulo mágico es proporcional a la inversa de la raíz cuadrada de la frecuencia de las microondas utilizadas¹⁴.

iv.- A $\theta=90^\circ$ la anchura de la señal aumenta conforme aumenta la frecuencia (efecto 10/3 inverso)¹⁵.

v.- Además de la señal principal se observa una transición a campo mitad¹⁶

¹³(a) de Jonge, W.J.M; Swuste, C.H.W., Kopinga, K; Takeda, K, Phys Rev. B , 1975, 12, 5858. (b) Dupas, C.; Renard, J.P. Solid State Commun 1976, 20, 581.

¹⁴(a) Lagendijk, A. Physica 1976, 83B, 283 (b) Lagendijk, A.; Siegel, E.; Solid State Commun. 1976, 20, 709 (c) Siegel, E.; Mosebach, H.; Pauli, N.; Lagendijk, A. Phys. Lett. 1982, 90A, 309, .

¹⁵(a) Siegel, E.; Lagendijk, A. Solid State Commun. 1979, 32, 561.

¹⁶Benner, H.; Wiese, J.; Physica 1979, B96, 216 (b) Benner, H.; Wiese, J. J. Magn. Mater, 1979 13, 99 (c) Lagendijk, A.; Shoemaker, D. Phys. Rev. 1977, B16, 47 (d) Nagata, K.; Yamada, I.; Komatsubara, T.; Nishizaki, T. J. Phys. Soc. Japan 1978, 44, 813

IV.- ANALISIS DE LA FORMA DE LA SEÑAL.

Las formas de las señales de RSE, como la de todos los fenómenos de resonancia magnética son Gaussianas o Lorentzianas, o una combinación de ambas. La forma en que se pueden combinar dependen de si el sistema de spin es un gas, líquido, sólido o vidrio, de si su ensanchamiento surge de interacciones dipolares, de canje o por otras causas, o de si la línea es homogénea o inhomogénea. Por razones de índole práctica en los espectros de RSE no se presenta la curva de absorción sino su primera derivada. En la Figura 7 se representa el aspecto que tienen ambas funciones así como el de su primera y segunda derivada. En la Tabla I se dan sus expresiones detalladas en función de parámetros mensurables experimentalmente como la amplitud máxima Y_{max} y la anchura de la señal (cuantificable mediante dos parámetros: la anchura a media altura 2Γ o el valor de la separación entre los picos de la primera derivada ΔH_{pp} obtenido directamente del espectro). Estos parámetros han sido escogidos de forma que ambas funciones estén normalizadas (el área que definen las curvas es la unidad).

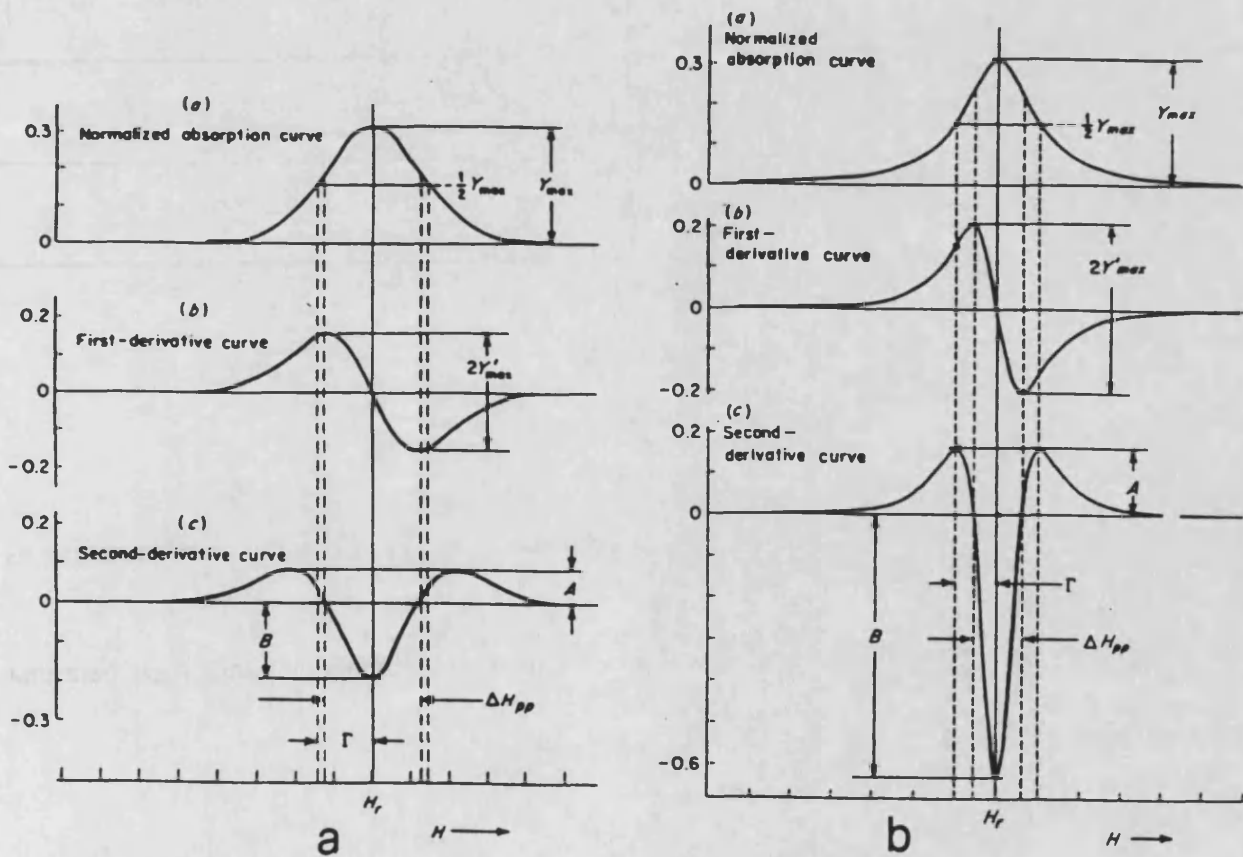


Figura 7: Aspecto de señales de absorción gaussiana (a) y lorentziana (b) así como de su primera y segunda derivadas.

Tabla I

Forma de la señal		
	Lorentziana	Gaussiana
Ecuación Normalizada	$Y = Y_{\max} \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + (B - B_0)^2}$	$Y = Y_{\max} \exp \left[\frac{-\ln 2 (B - B_0)^2}{\Gamma^2} \right]$
Amplitud	$Y_{\max} = (1/\pi\Gamma)$	$Y_{\max} = (\ln 2/\pi)(1/\Gamma)$
Anchura media altura	2Γ	2Γ
Ecuación primera derivada	$Y' = -Y_{\max} \frac{2\Gamma^2 (B - B_0)}{[\Gamma^2 + (B - B_0)^2]^2}$	$Y' = -Y_{\max} \frac{2\ln 2 (B - B_0)}{\Gamma^2} \exp \left[\frac{-\ln 2 (B - B_0)^2}{\Gamma^2} \right]$
Amplitud pico-pico	$2Y'_{\max} = \frac{3Y_{\max}}{4\pi\Gamma^2}$	$2Y'_{\max} = 2\sqrt{\left(\frac{2}{\pi e}\right) \frac{\ln 2}{\Gamma^2}}$
Anchura pico-pico	$\Delta H_{pp} = \frac{2}{\sqrt{3}}\Gamma$	$\Delta H_{pp} = \sqrt{\frac{2}{\ln 2}}\Gamma$
Ecuación segunda derivada	$Y'' = -Y_{\max} 2\Gamma^2 \frac{\Gamma^2 - 3(B - B_0)^2}{[\Gamma^2 + (B - B_0)^2]^3}$	$Y'' = -Y_{\max} \frac{2\ln 2 (B - B_0)}{\Gamma^4} (\Gamma^2 - 2\ln 2 (B - B_0)) \exp \left[\frac{-\ln 2 (B - B_0)^2}{\Gamma^2} \right]$
Amplitud pico lóbulo positivo	$A = Y_{\max} \frac{1}{2\Gamma^2}$	$A = Y_{\max} \frac{4e^{-3/2} \ln 2}{\Gamma^2}$
Amplitud lóbulo negativo	$B = -Y_{\max} \frac{2}{\Gamma^2}$	$B = -Y_{\max} \frac{2\ln 2}{\Gamma^2}$

Una forma conveniente de reconocer si la forma de la señal es Lorentziana o Gaussiana es

representar $\left(\frac{Y'_{\max} (B - B_0)}{Y' \frac{1}{2} \Delta B_{pp}} \right)^2$ versus $\left(\frac{(B - B_0)^2}{\Delta B_{pp}} \right)^2$. Esta representación da una línea recta para una lorentziana y una función exponencial para la gaussiana.

Lorentziana $y=x+3/4$

Gaussiana $y=\exp(x + 1/4)$

GAUSSIANA

$$Y' = - Y_{\max} \frac{2 \ln 2 (B - B_0)}{\Gamma^2} \exp \left[\frac{-\ln 2 (B - B_0)^2}{\Gamma^2} \right]$$

teniendo en cuenta que $Y_{\max} = \left(\frac{e}{2 \ln 2} \right)^{\frac{1}{2}} Y'_{\max} \Gamma$

$$Y' = \left(\frac{e}{2 \ln 2} \right)^{\frac{1}{2}} 2 \ln 2 \frac{(B - B_0)}{\Gamma^2} Y'_{\max} \Gamma \exp \left[\frac{-\ln 2 (B - B_0)^2}{\frac{\ln 2 \Delta B_{pp}^2}{2}} \right]$$

$$Y' = (2 e \ln 2)^{\frac{1}{2}} \frac{(B - B_0)}{\Gamma} Y'_{\max} \exp \left[\frac{-2 (B - B_0)^2}{\Delta B_{pp}^2} \right]$$

$$Y' = \sqrt{e} \frac{(B - B_0)}{\frac{1}{2} \Delta B_{pp}} Y'_{\max} \exp \left[\frac{-2 (B - B_0)^2}{\Delta B_{pp}^2} \right]$$

$$Y' = \frac{(B - B_0)}{\frac{1}{2} \Delta B_{pp}} Y'_{\max} \exp \left[\frac{-2 (B - B_0)^2}{\Delta B_{pp}^2} + \frac{1}{2} \right]$$

$$\frac{(B - B_0) Y'_{\max}}{\frac{1}{2} \Delta B_{pp} Y'} = \exp \left[\frac{2 (B - B_0)^2}{\Delta B_{pp}^2} - \frac{1}{2} \right]$$

$$\left(\frac{(B - B_0) Y'_{\max}}{\frac{1}{2} \Delta B_{pp} Y'} \right)^{\frac{1}{2}} = \exp \left[\left(\frac{2 (B - B_0)^2}{\Delta B_{pp}^2} - \frac{1}{2} \right) \frac{1}{2} \right]$$

$$\left(\frac{(B - B_0) Y'_{\max}}{\frac{1}{2} \Delta B_{pp} Y'} \right)^{\frac{1}{2}} = \exp \left[\left(\frac{(B - B_0)^2}{\Delta B_{pp}^2} - \frac{1}{4} \right) \right] \quad \text{c.q.d.}$$

LORENTZIANA:

$$Y' = -Y_{\max} \frac{2\Gamma^2 (B - B_0)}{[\Gamma^2 + (B - B_0)^2]^2}$$

sabiendo que: $Y_{\max} = \frac{8 Y'_{\max} \Gamma}{3\sqrt{3}}$

$$Y' = \frac{16 Y'_{\max} \Gamma^3}{3\sqrt{3}} \frac{(B - B_0)}{[\Gamma^2 + (B - B_0)^2]^2}$$

$$Y' = \frac{16 Y'_{\max}}{3\sqrt{3}} \frac{(B - B_0) \frac{1}{\Gamma}}{\left[1 + \left(\frac{B - B_0}{\Gamma}\right)^2\right]^2}$$

$$Y' = \frac{16 Y'_{\max}}{3\sqrt{3}} \frac{(B - B_0) \frac{2}{\sqrt{3}\Delta B_{pp}}}{\left[1 + \left(\frac{B - B_0}{\frac{\sqrt{3}\Delta B_{pp}}{2}}\right)^2\right]^2}$$

$$Y' = \frac{32 Y'_{\max}}{9} \frac{(B - B_0) \frac{1}{\Delta B_{pp}}}{\left[1 + \left(\frac{B - B_0}{\frac{\sqrt{3}\Delta B_{pp}}{2}}\right)^2\right]^2}$$

$$\left[1 + \left(\frac{B - B_0}{\frac{\sqrt{3}\Delta B_{pp}}{2}}\right)^2\right] = \left(\frac{Y'_{\max} (B - B_0)}{Y' \Delta B_{pp}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{32}{9}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\left(\frac{B - B_0}{\Delta B_{pp}}\right)^2 = \left(\frac{Y'_{\max} (B - B_0)}{Y' \frac{1}{2}\Delta B_{pp}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{4\sqrt{2}}{3}\right) \frac{3}{4\sqrt{2}} \frac{3}{4}$$

$$\left(\frac{B - B_0}{\Delta B_{pp}}\right)^2 = \left(\frac{Y'_{\max} (B - B_0)}{Y' \frac{1}{2}\Delta B_{pp}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{3}{4}$$

$$\left(\frac{Y'_{\max} (B - B_0)}{Y' \frac{1}{2}\Delta B_{pp}}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{B - B_0}{\Delta B_{pp}}\right)^2 \cdot \frac{4}{3} \quad \text{c.q.d.}$$

PARTE II

ESTUDIO TEORICO Y ANALISIS DE LAS
PROPIEDADES MAGNETICAS DE DIVERSOS TIPOS
DE SISTEMAS MONODIMENSIONALES.

CAPITULO I

Efecto de la alternancia de interacciones magnéticas y de la anisotropía local en las cadenas lineales de Heisenberg de spin $S = 1$. Análisis de las propiedades magnéticas del compuesto $\text{NiNi}(\text{EDTA}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Efecto de la alternancia de interacciones magnéticas y de la anisotropía local en las cadenas lineales de Heisenberg de spin $S = 1$. Análisis de las propiedades magnéticas del compuesto $\text{NiNi(EDTA)} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

1. INTRODUCCION

Probablemente la aportación teórica más importante de la última década en magnetismo monodimensional sea la hecha por Haldane¹ en el año 1983. Este autor predijo que las cadenas antiferromagnéticas de Heisenberg con valores enteros del spin presentan, a diferencia de las de spin no entero, un "gap" cuántico de energía entre el singlete del estado fundamental y el primer estado excitado.

$$H = -\sum J (S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y + \lambda S_i^z S_{i+1}^z) + D \sum (S_i^z)^2 \quad [1]$$

En particular, para las cadenas de spin $S = 1$ descritas por el hamiltoniano [1] los cálculos teóricos han mostrado² que la separación entre el singlete fundamental y el primer estado excitado es del orden de $|J|/4$ para el caso totalmente isótropo ($\lambda = 1, D = 0$), y exhibe una variación no trivial con los parámetros de anisotropía λ y D (ver Figura 1).

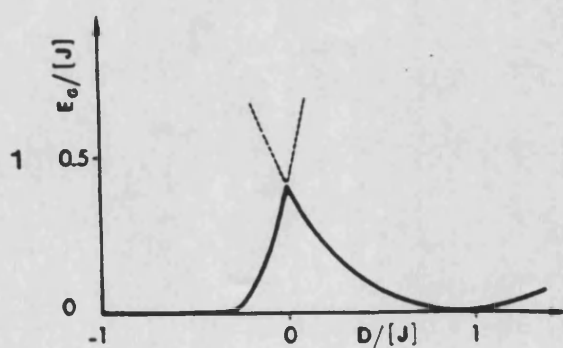


Figura 1.- Variación del gap de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado para una cadena antiferromagnética de Heisenberg de $S=1$ con anisotropía local D ($\lambda=1$)

¹ (a) Haldane, F. D. M. *Phys. Lett.* **1983**, 93A, 464; (b) *ibid Phys. Rev. Lett.* **1983**, 50, 1153.

² Botet, R.; Juliet, R.; Kolb, M. *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 3914; *ibid, Phys. Rev. B* **1983**, 27, 613.

Aunque la presencia de un gap de energía se ha demostrado experimentalmente en algunas cadenas de níquel(II), siempre resulta difícil asegurar que este gap proviene de la conjetura de Haldane ya que otros efectos, por ejemplo la presencia de una alternancia de interacciones, también producen este fenómeno.

A la vista del interés general en cadenas alternadas de Heisenberg de spin $S = 1$ y de la ausencia de un procedimiento conveniente para el análisis de las propiedades magnéticas del compuesto $\text{NiNi(EDTA)} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, hemos abordado el desarrollo de un modelo teórico que tenga en cuenta la alternancia de interacciones magnéticas a lo largo de la cadena, junto con la presencia de una anisotropía axial del ion Ni(II) . A continuación presentamos los resultados de los cálculos de susceptibilidad magnética y calor específico en estos sistemas. En el caso de la susceptibilidad, estos resultados numéricos se han ajustado a expresiones polinomiales que son función de $\beta = D/|J_1|$ y del parámetro de alternancia $\alpha = J_2/J_1$, donde J_1 y J_2 son los dos acoplamientos antiferromagnéticos de la cadena. Finalmente, estas expresiones se han utilizado para ajustar los datos de susceptibilidad magnética del compuesto $\text{NiNi(EDTA)} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Por otra parte, la caracterización magnética de este compuesto se ha completado con el análisis de los datos de calor específico.

2. MODELO DE LA CADENA ALTERNADA DE HEISENBERG DE $S = 1$

2.1.- CONSIDERACIONES PRELIMINARES

El modelo de una cadena alternada antiferromagnética de Heisenberg de spines cuánticos ha sido examinado³ únicamente para spines $S = 1/2$. Para spines $S = 1$ sólo se ha abordado el caso de una cadena uniforme⁴. En estos sistemas sólo ha sido posible acceder a soluciones aproximadas de la función de partición y de las demás funciones termodinámicas de interés. El procedimiento utilizado es el iniciado por Bonner y Fisher⁵, y consiste en calcular numéricamente los niveles de energía y las propiedades térmicas y magnéticas de cadenas finitas de longitud creciente. Un proceso de extrapolación de estos resultados permite estimar el comportamiento de la cadena infinita. Obviamente, para que este procedimiento sea operativo se deben de poder calcular cadenas finitas de longitud lo mayor posible para que las extrapolaciones sean lo suficientemente precisas. Para ello la estrategia que se sigue consiste en aprovechar todas las simetrías presentes en el problema, tanto las de spin como las espaciales, ya que así se consigue una reducción significativa de la talla de matrices a diagonalizar. Así, si en lugar de considerar cadenas finitas abiertas se consideran cadenas cerradas (anillos), no hay diferencia con respecto al comportamiento en el límite termodinámico ($N \rightarrow \infty$), pero sin embargo esto permite incluir todas las simetrías del grupo C_N al cual pertenece el anillo y aumentar por tanto la longitud máxima de la cadena que se puede tratar con un ordenador determinado.

Nosotros hemos utilizado este tipo de metodología para calcular el comportamiento de termodinámico de las cadenas alternadas de Heisenberg de $S = 1$, y también para la modelización de los otros sistemas 1-d de spin $1/2$ examinados en esta parte del trabajo (cadenas con alternancia de interacciones ferro y antiferromagnéticas, cadenas dobles con frustración de spin). Para ello, nos hemos basado en los programas de cálculo desarrollados por el Profesor R. Georges⁶. Los detalles sobre el procedimiento de cálculo y la estructuración de los programas se presentan en el Anexo I. Mi labor en este contexto ha consistido en la puesta a punto de los programas en el ordenador IBM 9021/500 2VF (s.o. VM/XA SP) del Centro de Cálculo de la Universidad de Valencia y en su posterior explotación para calcular las propiedades magnéticas y térmicas de los diferentes sistemas 1-d de interés.

³ Duffy, W.; Barr, K. P. *Phys. Rev.* 1968, 165, 647.

⁴ (a)Weng C Y. Tesis Doctoral, Carnegie Institute of Technology, 1968. (b) H. W. J. Blote *Physica* 1975, 79B, 427-466. (c) T.de Neef *Phys. Rev. B* 1976, 13, 4141-4158.

⁵ Bonner C.J.; Fisher M.E. *Phys. Rev.A*, 1964, 135, 640.

⁶ Laboratoire de Chimie du Solide, Université de Bordeaux I. Talence (Francia)

El Hamiltoniano de una cadena alternada antiferromagnética de Heisenberg de spin $S = 1$ con anisotropía axial puede escribirse como:

$$\mathbb{H} = -J_1 \sum (S_{2i} \cdot S_{2i-1} + \alpha S_{2i} \cdot S_{2i+1}) + D \sum (S_i^z)^2 \quad [2]$$

donde J_1 y $J_2 = \alpha J_1$ son los dos parámetros de interacción magnética entre un spin y sus dos vecinos más próximos, y D es el parámetro de anisotropía axial del ion Ni(II). De la manera en que el hamiltoniano está escrito, $J < 0$ se refiere a una interacción antiferromagnética, y $D > 0$ representa la situación en la cual la componente $|M_s\rangle = 0$ del spin $S = 1$ se encuentra a una energía D por debajo de las componentes $|M_s\rangle = \pm 1$. En los extremos $\alpha = 1$ y $\alpha = 0$ este modelo se reduce a una cadena uniforme y a un dímero, respectivamente.

El problema de calcular los niveles de energía de una cadena finita de N pares de spines $S = 1$ se reduce a diagonalizar la matriz $3^{2N} \times 3^{2N}$ que representa al Hamiltoniano [2]. El valor mayor de N que hemos podido tratar numéricamente en el ordenador de Valencia corresponde a $N = 4$, lo que significa una dimensión de la matriz energía de 6561×6561 . Suponiendo cadenas cerradas y teniendo en cuenta las simetrías del problema, el tamaño del mayor bloque matricial que hemos tenido que diagonalizar es de 490×490 , lo que supone una reducción significativa respecto del problema inicial.

2.2.- PROPIEDADES MAGNETICAS

Como podemos observar en la Figura 2, las curvas de susceptibilidad magnética reducida⁷, definida como $\chi_r = \chi_M |J| / [N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1) / 3k]$, en función de la temperatura reducida, definida como $T_r = kT / |J_1|$, convergen rápidamente con la longitud de las cadenas de manera que en la región del máximo de susceptibilidad (situado en $kT / |J_1| = 1.3$) y a temperaturas más altas, las curvas con $N = 4$ prácticamente coinciden con las de $N = 3$. Así, por encima de $kT / |J_1| \approx 0.4$ los valores de susceptibilidad de ambas cadenas difieren en un 5 %, como máximo. Esta observación nos permite suponer que, por encima de esta temperatura, las curvas con $N = 4$ describen de forma satisfactoria el comportamiento de la cadena infinita, lo que hace innecesaria la extrapolación en esta región.

Cadena alternada sin anisotropía local.

El efecto de la alternancia de J sobre las propiedades magnéticas de la cadena de $N = 4$ se representa en la Figura 3 mediante las curvas de la susceptibilidad magnética reducida en función

⁷ Tal y como está definida la susceptibilidad magnética reducida, las curvas de susceptibilidad tienden a la unidad en el límite de altas temperaturas. En esta definición N_A , μ_B y k tienen su significado habitual: N° de Avogadro, magnetón de Bohr y constante de Boltzman, respectivamente. χ_M corresponde a la susceptibilidad magnética por mol de spines.

de la temperatura reducida para las cadenas alternadas con $\alpha = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ y 1 . En estos casos el spin $S = 1$ se supone totalmente isótropo ($D = 0$). Como podemos observar la alternancia de J tiene una influencia muy significativa sobre la altura del máximo de χ_r que varía entre 0.26 (para $\alpha = 1$) y 0.39 (para $\alpha = 0$), pero no tanto sobre su posición que sólo varía entre $T_r = 1.32$ (para $\alpha = 1$) y 1.02 (para $\alpha = 0$).

Con el fin de que estos resultados numéricos se puedan utilizar fácilmente en el análisis de las propiedades magnéticas de las cadenas alternadas de Ni(II), hemos procedido a ajustar cada una de estas curvas teóricas (por encima de $T_r = 0.4$) a funciones del tipo :

$$\chi_r = \frac{(AT_r^2 + BT_r + C)}{(T_r^3 + DT_r^2 + ET_r + F)} \quad [3]$$

donde A-F son los parámetros del ajuste⁸. Dada la definición que hemos hecho de la susceptibilidad reducida, el parámetro A es igual a la unidad. Los valores de los demás parámetros en función de α se dan en la Tabla I y en la Figura 4. Se hicieron diversas tentativas para encontrar unas funciones polinomiales dependientes de α lo mas sencillas posible. La solución óptima que adoptamos fue la de calcular dichas funciones polinomiales en dos rangos de α , ($0 < \alpha < 0.5$ y $0.5 < \alpha < 1$). En una primera aproximación se dejaron libres todos los parámetros y se observó que el parámetro B se mantenía aproximadamente constante en todo el rango de estudio, mientras que el parámetro C evolucionaba linealmente con α en la región $0 < \alpha < 0.5$, manteniéndose aproximadamente constante en el rango $0.5 < \alpha < 1$. Esta observación permitió, en una segunda etapa fijar los parámetros B y C y dejar libres sólo el resto de los parámetros (D, E y F). Con ello se consigue que los parámetros presenten una evolución regular con α (Figura 4), lo que permite a su vez poder ajustar cada uno de los parámetros a una expresión polinomial de α de segundo grado que puede escribirse de forma general como:

$$X = x_0\alpha + x_1\alpha + x_2\alpha^2 \quad [4]$$

Estos ajustes se representan como líneas continuas en la Figura 4 y las expresiones correspondientes se resumen en la Tabla II. Con ello se consigue una expresión unificada de la susceptibilidad magnética reducida en función del parámetro α . Como podemos ver en la Figura 3 esta expresión reproduce muy satisfactoriamente todas las curvas teóricas (el factor de acuerdo definido como $(|\chi_r^{\text{teor}} - \chi_r^{\text{calc}} / \chi_r^{\text{teor}}|^2)$ es, en todo el rango de temperaturas, mejor del 0.1%).

⁸ Este tipo de procedimiento es similar al utilizado por Hatfield et al. para las cadenas alternadas de Heisenberg de spin $S = 1/2$ (*Inorg. Chem.* 1981, 20, 1033).

TABLA I

α	A	B	C	D	E	F
0.00	1.00	0.50	-0.07096	1.1369630	1.0427967	0.44479600
0.05	1.00	0.50	-0.05386	1.1743840	1.0434467	0.50293398
0.10	1.00	0.50	-0.03677	1.2118050	1.0469880	0.56107199
0.20	1.00	0.50	-0.00258	1.2866470	1.0662705	0.67734897
0.30	1.00	0.50	0.03162	1.3614891	1.1084484	0.79362601
0.35	1.00	0.50	0.04871	1.3989100	1.1400983	0.85176498
0.40	1.00	0.50	0.06581	1.4363310	1.1811733	0.90990299
0.45	1.00	0.50	0.08290	1.4737999	1.2322077	0.96804202
0.50	1.00	0.50	0.10000	1.5111730	1.2940612	1.0261800
0.55	1.00	0.50	0.10000	1.5485940	1.3056912	1.0843180
0.60	1.00	0.50	0.10000	1.5860150	1.3272758	1.1424570
0.65	1.00	0.50	0.10000	1.6234360	1.3585002	1.2005950
0.70	1.00	0.50	0.10000	1.6608570	1.3690670	1.2587340
0.80	1.00	0.50	0.10000	1.7356991	1.5054636	1.3750110
0.90	1.00	0.50	0.10000	1.8105400	1.6436002	1.4912879
0.95	1.00	0.50	0.10000	1.8479609	1.7235013	1.5494260
1.00	1.00	0.50	0.10000	1.8853821	1.8102278	1.6075650

TABLA II

	A	B	C	D	E	F
$\alpha \leq 0.5$	$a_0=1$	$b_0=0.5$	$c_0=-0.07096$	$d_0=1.136963$	$e_0=1.04853272$	$f_0=0.4447955$
	$a_1=0$	$b_1=0$	$c_1=0.34191$	$d_1=0.748419$	$e_1=-0.8077223$	$f_1=1.162769$
	$a_2=0$	$b_2=0$	$c_2=0$	$d_2=0$	$e_2=1.375320$	$f_2=0$
$\alpha > 0.5$	$a_0=1$	$b_0=0.5$	$c_0=0.1$	$d_0=1.136963$	$e_0=1.605652$	$f_0=0.4447955$
	$a_1=0$	$b_1=0$	$c_1=0$	$d_1=0.748419$	$e_1=-1.462219$	$f_1=1.162769$
	$a_2=0$	$b_2=0$	$c_2=0$	$d_2=0$	$e_2=1.668971$	$f_2=0$

Para analizar los datos experimentales la expresión de la susceptibilidad magnética reducida se puede convertir en una expresión de la susceptibilidad magnética (por mol de centros magnéticos de spin $S = 1$) que tiene como parámetros ajustables J , α y g :

$$\chi_M = [2N_A g^2 \mu_B^2 / 3kT] \{ \chi_r T_r \} \quad [5]$$

Cadena alternada con anisotropía local.

Definimos el parámetro de anisotropía local como $\beta = D/|J_1|$. El efecto de esta anisotropía sobre las propiedades magnéticas de una cadena de $N = 4$ pares de spines $S = 1$ se representa en las Figuras 5-8 para diferentes valores del parámetro α (0.25, .50, .75, 1). Como vemos en las figuras este factor tiene como efecto disminuir la altura del máximo al aumentar el parámetro β , manteniéndose la posición del máximo prácticamente inalterada. Por otra parte se observa que este efecto es tanto más pronunciado cuanto más dimerizada está la cadena. De todas formas, con los valores que comunmente toma el parámetro de anisotropía (la relación $D/|J_1|$ es en la mayoría de los casos menor que 1), debemos esperar que este efecto sea débil y difícil de poner de manifiesto por medidas de susceptibilidad magnética.

Al igual que en el caso anterior se han ajustado las curvas teóricas por encima de $T_r = 0.4$ a una función del tipo [3]

En este caso se optó por mantener los valores de A , B y C encontrados en la cadena sin anisotropía local, dejando como parámetros libres para el ajuste los restantes. Con ello se consigue que, para cada valor de α comprendido entre 0.25 y 1, los diferentes valores de D , E y F resultantes (Tabla III) se puedan ajustar muy bien a expresiones polinomiales de segundo grado en β del tipo:

$$X(\alpha) = x_0 + x_1 \beta + x_2 \beta^2. \quad [6]$$

Las polinomiales se muestran en la Figuras 9-14 y en la Tabla IV se dan los coeficientes x_i . Finalmente, hemos encontrado que los coeficientes x_i se pueden, a su vez, expresar en función de α (dichas funciones polinomiales están representadas en las Figuras 15-17 y sus parámetros vienen tabulados en la Tabla V). Por lo tanto, sustituyendo las expresiones de los parámetros A , B , C , D y F en la ecuación [3] se obtiene una expresión general de la susceptibilidad en función de los parámetros α y β . Esta expresión es válida para cadenas antiferromagnéticas de spin $S = 1$ con valores del parámetro de alternancia $\alpha = J_2/J_1$ en el rango 0.25-1, y para valores positivos del parámetro de anisotropía local β en el rango 0-2. El rango de temperaturas en que esta expresión es válida es $kT/|J_1| > 0.4$. En todo este rango, la expresión calculada reproduce con un factor de acuerdo del orden del 1% todas las curvas teóricas (ver líneas continuas de las

Figuras 5 - 8). Para el caso particular de $\alpha = 0$ se conoce la expresión exacta de la susceptibilidad del sistema $S = 1$ en presencia de anisotropía local⁹.

TABLA III:

α	β	C	D	E	F
0.25	0.0000	0.014518	1.3363	1.0649	0.73997
	0.25000	0.014518	1.3355	1.0695	0.74662
	0.50000	0.014518	1.3321	1.0886	0.76062
	0.75000	0.014518	1.3165	1.1528	0.76000
	1.0000	0.014518	1.2909	1.2652	0.73550
	1.2500	0.014518	1.2556	1.4278	0.68244
	1.5000	0.014518	1.2114	1.6354	0.60295
	1.7500	0.014518	1.1627	1.8779	0.50205
	2.0000	0.014518	1.1068	2.1577	0.38166
0.50	0.0000	0.10000	1.5156	1.2662	1.0473
	0.25000	0.10000	1.5180	1.2604	1.0614
	0.50000	0.10000	1.5128	1.2836	1.0758
	0.75000	0.10000	1.4983	1.3494	1.0736
	1.0000	0.10000	1.4731	1.4656	1.0456
	1.2500	0.10000	1.4370	1.6332	0.99014
	1.5000	0.10000	1.4006	1.8211	0.92399
	1.7500	0.10000	1.3599	2.0389	0.84362
	2.0000	0.10000	1.3170	2.2794	0.75341
0.75	0.0000	0.10000	1.6983	1.4830	1.2819
	0.25000	0.10000	1.6946	1.4963	1.2846
	0.50000	0.10000	1.6766	1.5641	1.2683
	0.75000	0.10000	1.6469	1.6870	1.2231
	1.0000	0.10000	1.6023	1.8749	1.1408
	1.2500	0.10000	1.5589	2.0804	1.0476
	1.5000	0.10000	1.5124	2.3113	0.94308
	1.7500	0.10000	1.4732	2.5352	0.84724
	2.0000	0.10000	1.4392	2.7569	0.75885

⁹ Ginsberg, A.P.; Martin, R. L.; Brookes, R. W.; Sherwood, R. C. *Inorg. Chem.* 1972, 11, 2884

α	β	C	D	E	F
0.90	0.0000	0.10000	1.8124	1.6308	1.5020
	0.25000	0.10000	1.8051	1.6575	1.4949
	0.50000	0.10000	1.7763	1.7646	1.4506
	0.75000	0.10000	1.7295	1.9477	1.3631
	1.0000	0.10000	1.6772	2.1694	1.2510
	1.2500	0.10000	1.6243	2.4141	1.1243
	1.5000	0.10000	1.5747	2.6649	0.99675
	1.7500	0.10000	1.5338	2.9026	0.88217
	2.0000	0.10000	1.5022	3.1239	0.78428
0.95	0.0000	0.10000	1.8465	1.7003	1.5758
	0.25000	0.10000	1.8357	1.7386	1.5616
	0.50000	0.10000	1.8080	1.8456	1.5146
	0.75000	0.10000	1.7576	2.0421	1.4164
	1.0000	0.10000	1.7029	2.2757	1.2939
	1.2500	0.10000	1.6446	2.5393	1.1533
	1.5000	0.10000	1.5933	2.7989	1.0171
	1.7500	0.10000	1.5538	3.0346	0.90008
	2.0000	0.10000	1.5172	3.2730	0.78933
1.00	0.0000	0.10000	1.8778	1.7840	1.6467
	0.25000	0.10000	1.8661	1.8256	1.6298
	0.50000	0.10000	1.8318	1.9546	1.5684
	0.75000	0.10000	1.7806	2.1580	1.4630
	1.0000	0.10000	1.7220	2.4064	1.3288
	1.2500	0.10000	1.6628	2.6762	1.1811
	1.5000	0.10000	1.6118	2.9377	1.0400
	1.7500	0.10000	1.5701	3.1837	0.91345
	2.0000	0.10000	1.5380	3.4107	0.80557
	0.90000	0.10000	1.7486	2.2952	1.3892
	1.1000	0.10000	1.6978	2.5138	1.2699

TABLA IV

X	α	x_0	x_1	x_2
D	0.00	1.136963	-	-
	0.25	1.336427	0.02245940	-0.06918400
	0.50	1.519217	0.007650800	-0.05563150
	0.75	1.709744	-0.07063610	-0.03524460
	0.90	1.829416	-0.1298120	-0.02052900
	0.95	1.863812	-0.1390720	-0.02063590
	1.00	1.896229	-0.1591052	-0.01412358
E	0.0	1.0427967	-	-
	0.25	1.072222	-0.1448309	0.3445694
	0.50	1.260219	-0.09019530	0.3033353
	0.75	1.448573	0.1749472	0.2491983
	0.90	1.576510	0.3800540	0.2091230
	0.95	1.644444	0.4193220	0.2097500
	1.00	1.721431	0.4893145	0.1914464
F	0.0	0.444796	-	-
	0.25	0.7265810	0.1754415	-0.1730505
	0.50	1.043948	0.1376037	-0.1426711
	0.75	1.299254	-0.03801650	-0.1220026
	0.90	1.532922	-0.1746734	-0.1078510
	0.95	1.608523	-0.2055476	-0.1101717
	1.00	1.683817	-0.2508918	-0.1033284

TABLA V

$D(\alpha) = a+b\beta+c\beta^2$	$a = 1.138586098 + 0.77641703 \alpha - 0.0155286 \alpha^2.$ $b = 0.016602534 + 0.1103444 \alpha - 0.29334334 \alpha^2.$ $c = 0.0811058 + 0.03832416 \alpha + 0.02998674 \alpha^2.$
$E(\alpha) = a'+b'\beta+c'\beta^2$	$a' = 1.032522389 + 0.1410407 \alpha + 0.5365886015 \alpha^2.$ $b' = -0.11857766 - 0.4049098 \alpha + 1.03496136 \alpha^2.$ $c' = 0.3813648 - 0.12743406 \alpha - 0.0653920 \alpha^2.$
$F(\alpha) = a''+b''\beta+c''\beta^2$	$a'' = 0.45021124 + 1.052788 \alpha + 0.1696811 \alpha^2.$ $b'' = 0.1561556 + 0.277095 \alpha - 0.69774181 \alpha^2.$ $c'' = -0.207825 + 0.1519149 \alpha - 0.0470349 \alpha^2.$

2.3.- PROPIEDADES TERMICAS: CALOR ESPECIFICO MAGNETICO

Convergencia.

En las Figuras 18 y 19 se representan las curvas de calor específico de los anillos $N = 2, 3$ y 4 para el caso de canje uniforme ($\alpha = 1$) y para una situación de canje alternado ($\alpha = 0.5$). Las curvas presentan una evolución con N mucho más complicada que las correspondientes de susceptibilidad magnética, con cruzamientos en la zona del máximo de C_p y a bajas temperaturas, lo que dificulta cualquier intento de extrapolación de los datos. De cualquier manera, podemos observar que, al igual que en el caso de la susceptibilidad, las curvas se aproximan en mayor medida entre si al aumentar la dimerización de las cadenas. Así, mientras que en el caso de $\alpha = 1$, la posición del máximo de C_p varía entre $kT/|J_1| = 1.04$ (para el anillo de $N = 2$) y $kT/|J_1| = 0.85$ (para el anillo de $N = 4$), para el sistema alternado con $\alpha = 0.5$ esta variación disminuye de $kT/|J_1| = 0.775$ (para $N = 2$) y $kT/|J_1| = 0.66$ (para $N = 4$). Esto nos permite afirmar que, a medida que α disminuye, el comportamiento del anillo con $N = 4$ se aproxima cada vez más al comportamiento de la cadena infinita. En este sentido, podemos observar en la Figura 19 que para el caso $\alpha = 0.5$, las curvas de $N = 3$ y 4 prácticamente coinciden hasta $kT/|J_1| \approx 0.25$, con lo que por encima de esta temperatura debemos esperar que la curva de $N = 4$ reproduzca con una aproximación aceptable el comportamiento de la cadena infinita. Por su parte, este valor aumenta a $kT/|J_1| \approx 0.4$ para el caso $\alpha = 1$.

En la Figura 20 hemos representado también la evolución de las curvas de C_p con N en un caso que tiene en cuenta, además de la alternancia de J , la presencia de D . Observamos que la presencia de D no modifica la rapidez de convergencia de las diferentes curvas, con lo que las consideraciones anteriores siguen siendo válidas en este caso.

Influencia de la alternancia de J y de la anisotropía local.

En las Figuras 21 - 24 se representan las curvas de calor específico de anillos de tamaño $N = 4$ para diferentes valores de la relación $D/|J_1|$ comprendidos entre 0 y 2 (0, 0.25, 0.50, 0.75, 1., 1.25, 1.50, 1.75 y 2) y para diferentes grados de alternancia ($\alpha = 0.25, 0.5, 0.75$ y 1). Independientemente del grado de alternancia, las figuras muestran que el papel de la anisotropía local es fundamentalmente el de ensanchar las curvas de calor específico. Este ensanchamiento es tanto más acusado cuanto más dimerizada está la cadena. Por otra parte, se observa que la anisotropía tiene también influencia sobre la altura del máximo de C_p y sobre su posición: el efecto de la anisotropía es el de aumentar tanto la altura como la temperatura del máximo. De nuevo, este efecto es tanto más acusado cuanto más dimerizada está la cadena. Por su parte, el grado de alternancia de J influye sobre todo en la posición y altura del máximo, pero no en su anchura. Es importante señalar que esta influencia es apreciable sólo cuando la anisotropía es muy pequeña. En presencia de una anisotropía importante las curvas de calor específico son muy poco sensibles al grado de alternancia.

3. EL COMPUESTO $\text{NiNi(EDTA)} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

3.1 DESCRIPCIÓN DE LOS RESULTADOS: PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y TÉRMICAS

El comportamiento magnético del compuesto $\text{NiNi(EDTA)} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (abreviado como [NiNi]) presenta un máximo de susceptibilidad magnética a una temperatura aproximadamente de 10 K, lo que está de acuerdo con la presencia de un acoplamiento antiferromagnético débil entre los iones Ni(II) de la cadena (Figura 25). Por otra parte, se ha estudiado el calor específico¹⁰ de este compuesto y de un compuesto bimetálico isoestructural de formulación $\text{Ni}_{0.66}\text{Zn}_{1.34}(\text{EDTA}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ¹¹ en el rango de temperaturas 0.1-30 K. Este último compuesto se ha examinado con el fin de determinar el parámetro de desdoblamiento a campo nulo del ion Ni(II) en la posición quelada, que es la más distorsionada de las dos posiciones metálicas. Los resultados experimentales se representan en las Figuras 26 y 27. Como podemos apreciar, ambos sistemas presentan (i) un pequeño mínimo alrededor de 0.4 K, (ii) un máximo ancho alrededor de 6 K para el [NiNi] y de 3 K para el $[\text{Ni}_{0.66}\text{Zn}_{1.34}]$, y (iii) un aumento pronunciado de C_p a temperaturas mayores. Debemos señalar que en los resultados del compuesto [NiNi] no se observa la presencia de un pico de tipo λ , característico de un orden magnético tridimensional, lo que pone de manifiesto el carácter quasi-monodimensional del presente sistema.

Los resultados experimentales anteriores permiten asignar las diferentes contribuciones al calor específico. La contribución de la red es apreciable en la región de más altas temperaturas. Generalmente, esta contribución se puede aproximar a temperaturas lo suficientemente bajas (por debajo de 10 K) a una ley en T^3 . En nuestro caso no hemos tenido que recurrir a esta aproximación ya que se conocen los datos de calor específico del compuesto isoestructural no magnético de cinc $\text{ZnZn(EDTA)} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, los cuales permiten estimar de forma más exacta la contribución de la red. Estos datos se representan en las Figuras 26 y 27 como líneas (-----). Por otra parte, en la región de muy bajas temperaturas ($T < 0.6$ K), el pequeño aumento de C_p al disminuir la temperatura se puede atribuir a una contribución procedente de las interacciones nucleares hiperfinas. Por último, el máximo observado en la región intermedia corresponde a la

¹⁰ Las medidas de calor específico fueron realizadas en el Kamerlingh Onnes Laboratorium de Leiden (Holanda) por P.R.Nugteren y L.J. de Jongh.

¹¹ La constante de estabilidad del complejo $[\text{NiEDTA}]^{2-}$ es del orden de 100 veces la del complejo $[\text{ZnEDTA}]^{2-}$, por lo que en el complejo [ZnNi] el Ni(II) ocupará preferencialmente la posición quelada. No obstante, como estos dos iones pueden coordinarse al EDTA, no se puede evitar que exista una pequeña proporción de desorden ocupacional. Para asegurar que los iones Ni(II) se encuentran aislados, hemos preparado el compuesto $[\text{Ni}_{0.66}\text{Zn}_{1.34}]$ que contiene una proporción mayor de Zn(II) que de Ni(II).

contribución de origen magnético que, por razones históricas, se conoce como anomalía de Schottky. Esta contribución es la que contiene toda la información sobre la anisotropía del spin $S = 1$ del Ni(II) en el compuesto $[\text{Ni}_{0.66}\text{Zn}_{1.34}]$, y sobre las interacciones magnéticas en la cadena $[\text{NiNi}]$. En las Figuras 26 y 27 hemos sustraído la contribución de la red para poder estimar el calor específico magnético (representados con puntos negros).

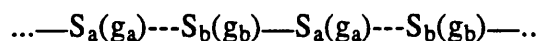
3.2. ANALISIS DE LOS RESULTADOS

Para determinar el parámetro D hemos ajustado los datos de calor específico magnético del compuesto $[\text{Ni}_{0.66}\text{Zn}_{1.34}]$ a la expresión¹²:

$$C_p/R = \{2(D/kT)^2 \exp(-D/kT) / [1 + 2\exp(-D/kT)]^2\} \quad [7]$$

Se obtiene así un desdoblamiento a campo nulo para el ion Ni(II) de $D/k = 8.7$ K. Este ajuste reproduce muy satisfactoriamente la altura y posición del máximo de la anomalía de Schottky (línea continua de la Figura 26). El valor de D resultante representa un desdoblamiento del triplete de spin del ion Ni(II) en un singlete fundamental $M_s = 0$ y un triplete excitado $M_s = \pm 1$, separados por una energía de 8.7 K.

Para analizar los datos experimentales de la cadena $[\text{NiNi}]$ hemos de tener en cuenta las características estructurales de la serie $\text{MM}'(\text{EDTA}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Como ya dijimos en la introducción del trabajo, esta serie, además de presentar dos entornos de coordinación diferentes dispuestos de forma alternada, muestra distancias intermetálicas alternadas como consecuencia de las dos configuraciones diferentes adoptadas por los dos grupos carboxilato que actúan como puente. Desde el punto de vista magnético este hecho puede dar lugar a una alternancia de las interacciones magnéticas de canje entre próximos vecinos, y por lo tanto, a *cadena ferrimagnéticas alternadas* (con alternancia de momentos magnéticos y de interacciones magnéticas). El sistema magnético se puede esquematizar como:



donde los dos tipos de línea (continua y discontinua) hacen referencia a las dos interacciones magnéticas de canje diferentes J_1 y J_2 ; en general, para una cadena bimetálica la alternancia de momentos magnéticos se caracteriza por una alternancia en los spines ($S_a \neq S_b$) y de factores de Landé ($g_a \neq g_b$).

En la cadena de $[\text{NiNi}]$ los spines de los dos entornos metálicos son iguales ($S_a = S_b = 1$), pero debido a que los dos entornos son diferentes debemos esperar que este compuesto presente

¹² R. L. Carlin en "Magnetochemistry" Springer-Verlag, Heidelberg, 1986.

factores de Landé alternados y anisotropías alternadas, lo que puede dar lugar a un complicado sistema 1-d con alternancia múltiple: en factores de Landé, en anisotropías y en interacciones magnéticas de canje. En un trabajo anterior ya se examinó la influencia de la alternancia de los factores de Landé sobre el comportamiento de una cadena lineal de spines $S = 1$ con acoplamientos de Heisenberg e Ising. En ese trabajo se puso de manifiesto que, como los dos valores de g eran muy próximos (como mucho, $g_a/g_b \approx 1.1$), el efecto de su alternancia sobre el comportamiento magnético sólo debería ser apreciable a temperaturas muy bajas ($T \ll |J|/k$). Sorprendentemente, los datos magnéticos se pudieron reproducir mejor a partir de un modelo de Ising que con uno de Heisenberg. Este resultado se atribuyó a la anisotropía local del ion Ni(II), que en este caso es del mismo orden de magnitud que la interacciones magnéticas en la cadena ($D \approx |J|$). De cualquier manera, aunque el efecto de una anisotropía de spin sea el de introducir una anisotropía (efectiva) en la interacción de canje (básicamente isotropa para los iones metálicos con estados fundamentales sin degeneración orbital), en las cadenas de Ni(II) es difícil justificar el uso de un modelo totalmente isotropo de Ising para modelizar el comportamiento magnético¹³.

En el presente trabajo analizamos los datos magnéticos y térmicos del compuesto [NiNi] a partir del modelo de Heisenberg que hemos desarrollado, y que tiene en cuenta una alternancia en las interacciones magnéticas y una anisotropía axial del spin $S = 1$ de los iones Ni(II) interaccionantes¹⁴.

Los datos de susceptibilidad magnética se han ajustado a las expresiones polinomiales correspondientes. El mejor ajuste lo proporciona el siguiente conjunto de parámetros:

$$J_1/k = -8.0 \text{ K}; \alpha = 0.9; D/k = 8.7 \text{ K}; g = 2.2 \text{ (línea continua de la Figura 25)}$$

En el ajuste, el parámetro D se ha mantenido constante e igual al valor obtenido por medidas de calor específico en el compuesto [Ni_{0.66}Zn_{1.34}].

En la figura también hemos representado como línea discontinua el ajuste correspondiente a un modelo de dímero ($\alpha = 0$). Como podemos observar, la posición del máximo de χ depende principalmente de J_1 , mientras que la altura del máximo es muy sensible al grado de alternancia de J . Por lo tanto, estos resultados magnéticos proporcionan valores precisos de los parámetros J_1 y

¹³ Para que la interacción magnética entre dos iones se aproxime a modelos de tipo Ising o XY es necesario que se cumpla la condición $D \gg |J|$ (ver por ejemplo L. J. de Jongh en "Magneto-structural correlations in Exchange-Coupled Systems", NATO-ASI Series., Willet,R.D.; Gatteschi,D.; Kahn.O.; Eds., Reidel, 1985.

¹⁴ En rigor, dado que los dos entornos metálicos son diferentes, debería considerarse una alternancia en los parámetros de anisotropía $D_a-D_b-D_a-D_b$. El suponer $D_a = D_b$ es una aproximación conveniente ya que (i) la teoría ha mostrado que la anisotropía es un efecto de menor importancia que la alternancia de las interacciones magnéticas, y (ii) permite reducir el excesivo número de parámetros en el ajuste.

α , constituyendo así una clara evidencia de que la cadena [NiNi] se encuentra muy poco dimerizada.

Una prueba adicional de la débil dimerización de esta cadena la proporcionan los datos de calor específico. Como podemos ver en la Figura 27, el modelo del dímero permite reproducir la posición del máximo de la anomalía de Schottky, pero predice una anchura mayor que la experimental. Las diferencias más significativas entre la teoría y el experimento se observan a bajas temperaturas (por debajo de $T = 4$ K) donde los datos experimentales se sitúan muy por debajo de los teóricos. Por el contrario, el modelo de una cadena alternada con $J_1/k = -8$ K, $\alpha = 0.9$ y $\beta = 0.5$ reproduce razonablemente tanto la posición como la anchura de la anomalía de Schottky en todo el rango de temperaturas en que éste puede aplicarse (para $T > 3$ K en este caso)¹⁵. Debe notarse que este modelo predice un valor menor del parámetro D que el encontrado experimentalmente ($D/k \approx 4$ K frente a 8.7 K). Esta diferencia podría provenir del hecho de haber tomado para las dos posiciones metálicas el valor de D encontrado en la posición quelada; en realidad, este valor es demasiado elevado ya que la posición hidratada está menos distorsionada que la quelada y por lo tanto, debe de presentar un valor menor de D . El hecho de que los resultados de calor específico reflejen esta diferencia, mientras que esto no suceda para los de susceptibilidad, es consecuencia de la mayor sensibilidad de las medidas de calor específico respecto de la anisotropía del ion Ni(II).

¹⁵ Como ya dijimos en la sección anterior (apdo 2.3), el anillo de $N = 8$ spines $S = 1$ permitía reproducir con suficiente precisión el calor específico de la cadena infinita para valores de $kT/|J_1| > 0.4$.

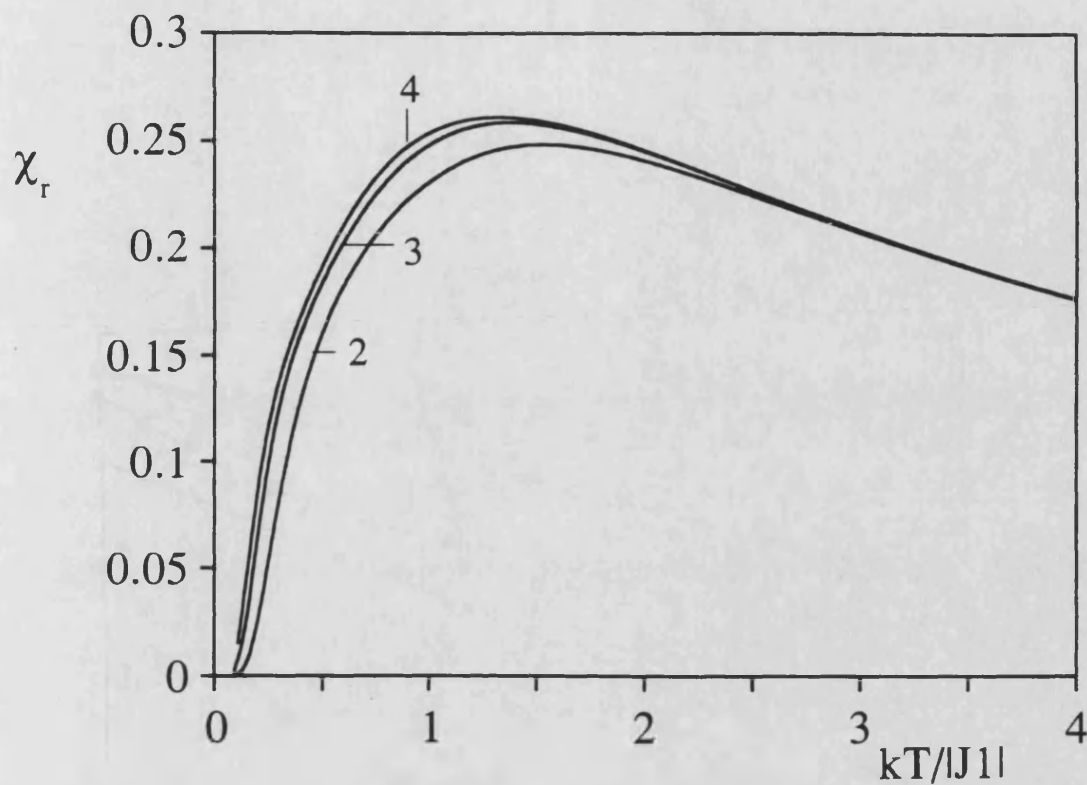


Figura 2.- Influencia de N sobre la susceptibilidad magnética reducida para $\alpha=1$ y $\beta=0$.

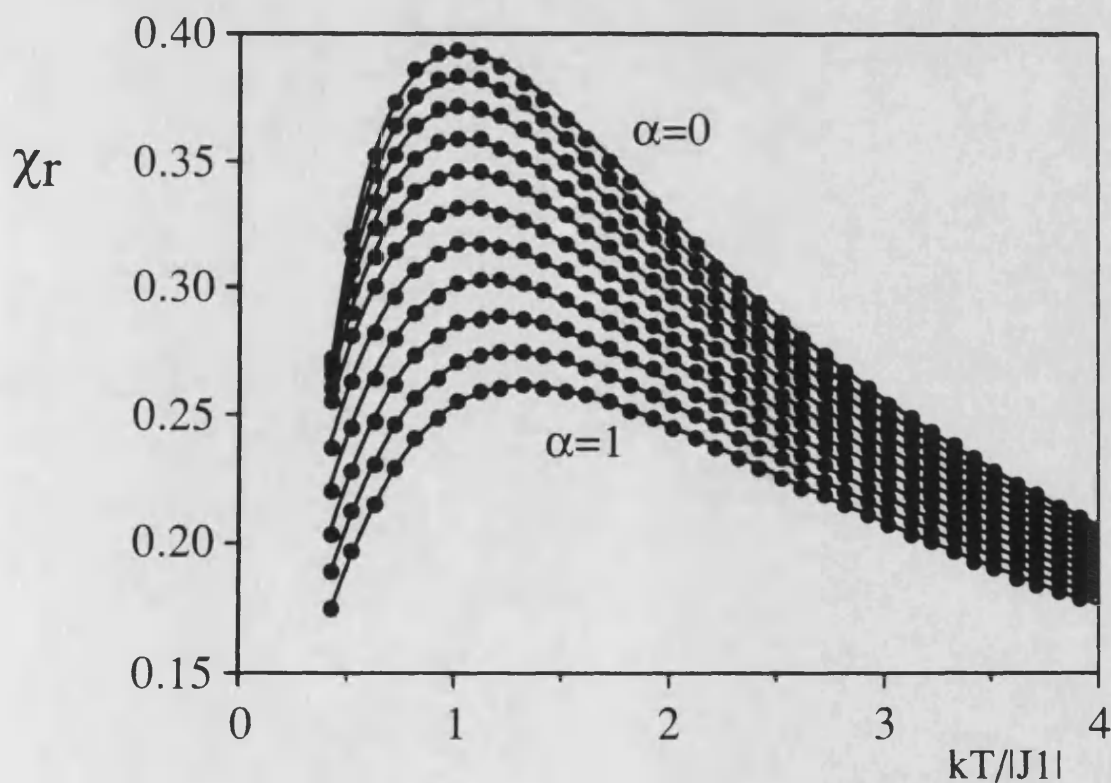


Figura 3.- Susceptibilidad magnética para cadenas alternadas con $D = 0$ y α variable (0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 y 1.0). Los puntos corresponden al cálculo de anillos $N = 4$ mientras que la línea corresponde ajuste de los puntos a la función polinomial.



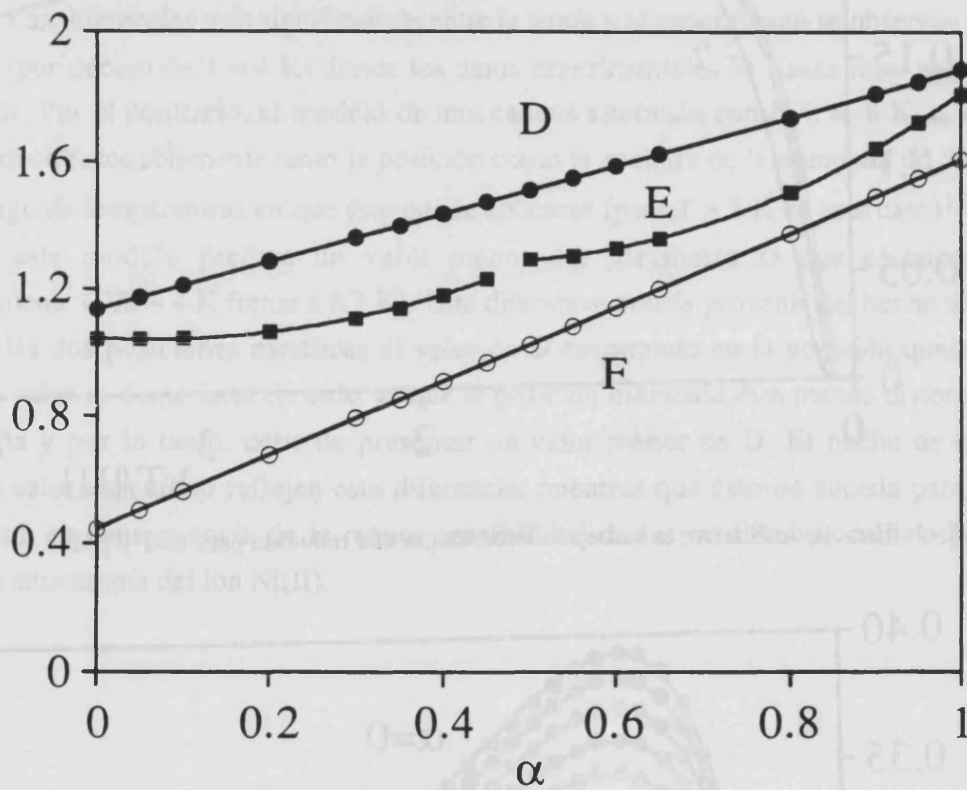


Figura 4.- Evolución de los parámetros D, E, y F con α y su ajuste a funciones polinomiales de 2º grado.

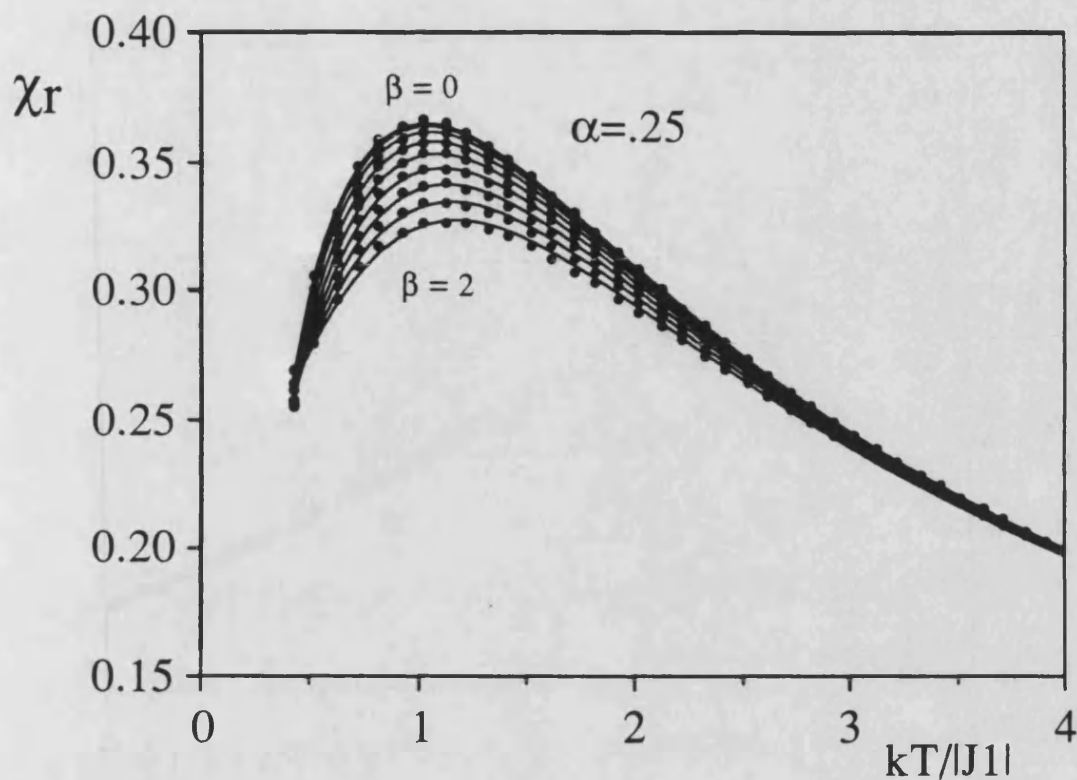


Figura 5.- Efecto de la anisotropía local sobre la susceptibilidad de una cadena alternada con $\alpha = 0.25$. Se representan las curvas para $\beta = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75$ y 2 . Las líneas continuas corresponden al ajuste de los puntos a la función polinomial.

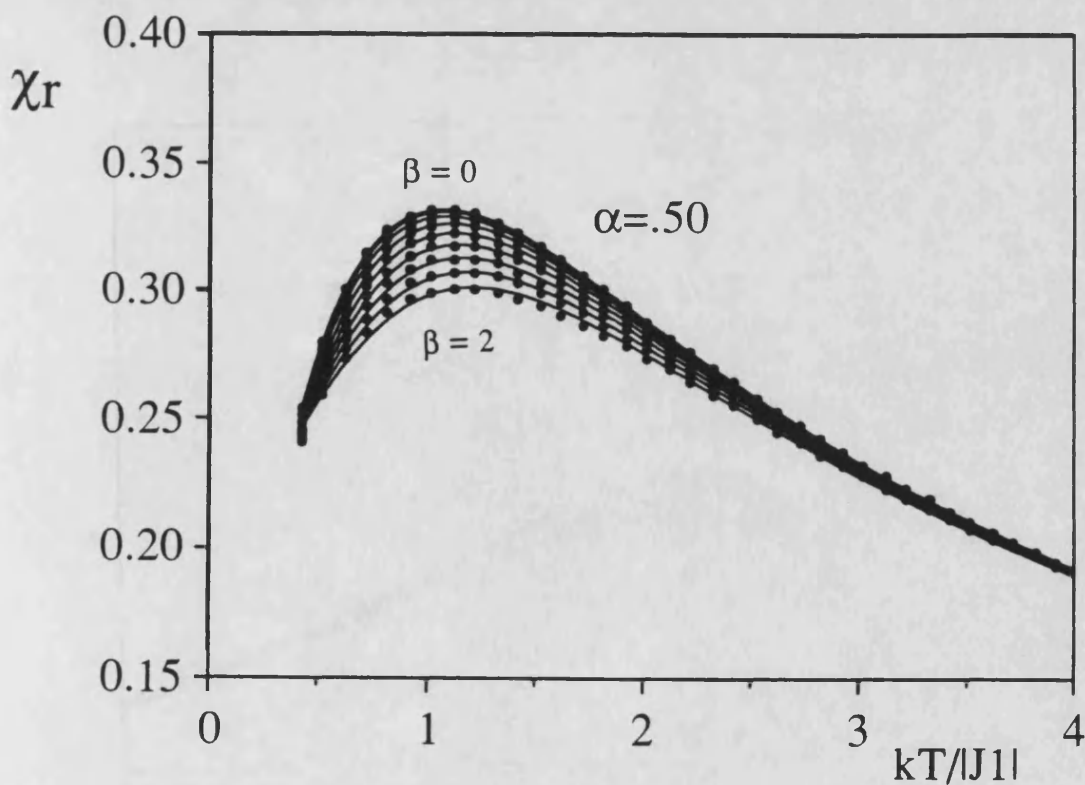


Figura 6.- Efecto de la anisotropía local sobre la susceptibilidad de una cadena alternada con $\alpha = 0.50$. Se representan las curvas para $\beta = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75$ y 2 . Las líneas continuas corresponden al ajuste de los puntos a la función polinomial.

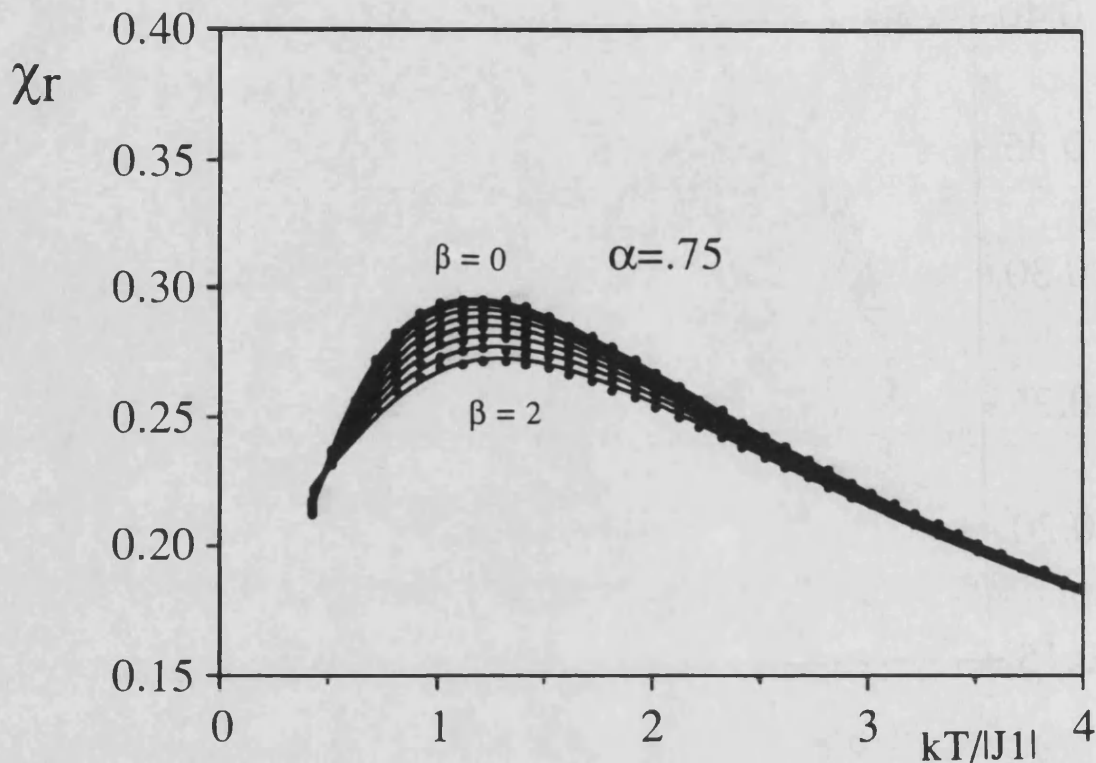


Figura 7.- Efecto de la anisotropía local sobre la susceptibilidad de una cadena alternada con $\alpha = 0.75$. Se representan las curvas para $\beta = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75$ y 2 . Las líneas continuas corresponden al ajuste de los puntos a la función polinomial.

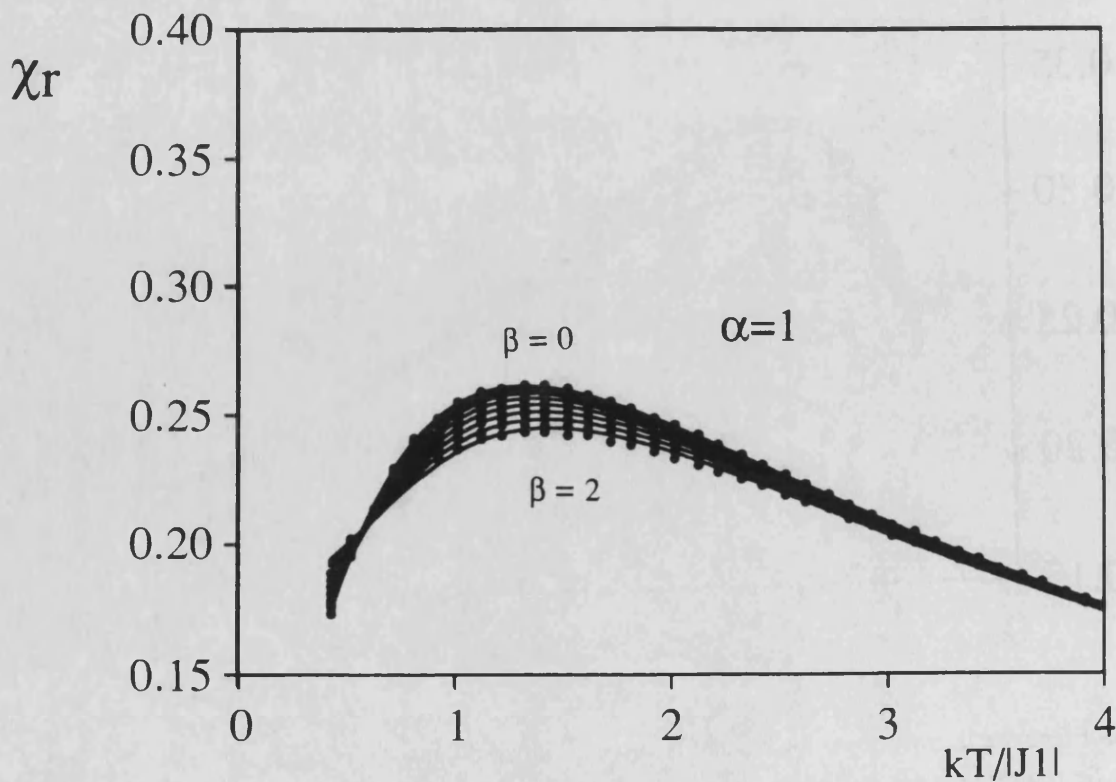


Figura 8.- Efecto de la anisotropía local sobre la susceptibilidad de una cadena alternada con $\alpha=1$. Se representan las curvas para $\beta = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75$ y 2 . Las líneas continuas corresponden al ajuste de los puntos a la función polinomial.

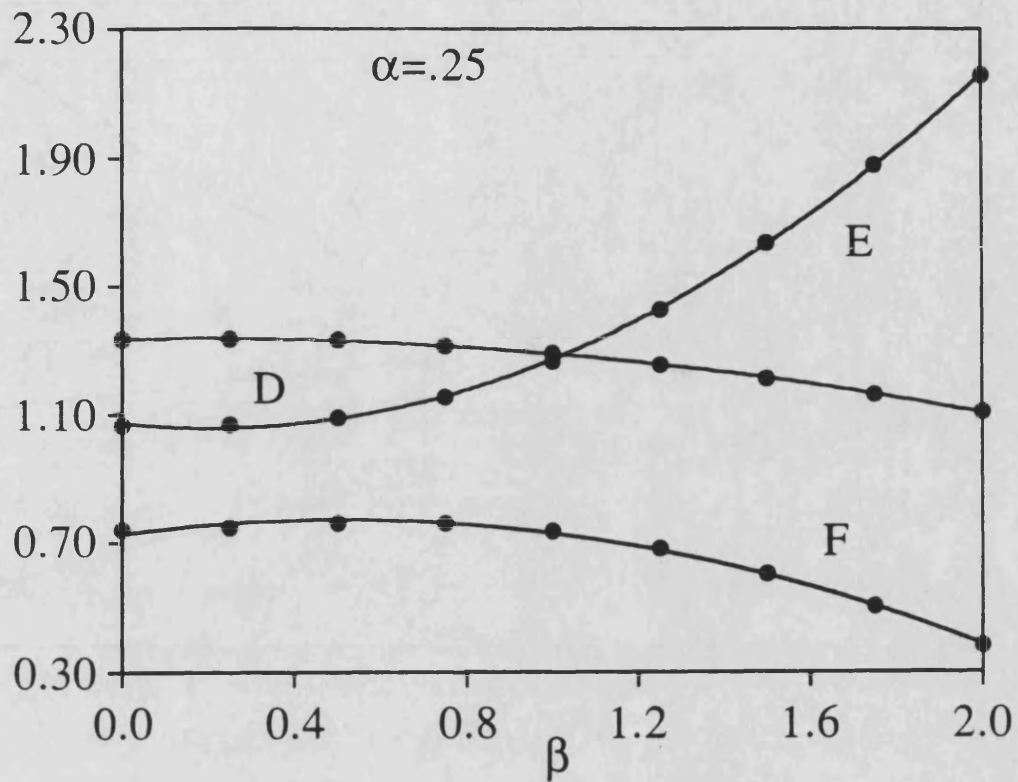


Figura 9.- Evolución de los parámetros D, E y F para $\alpha = 0.25$ en función de β .

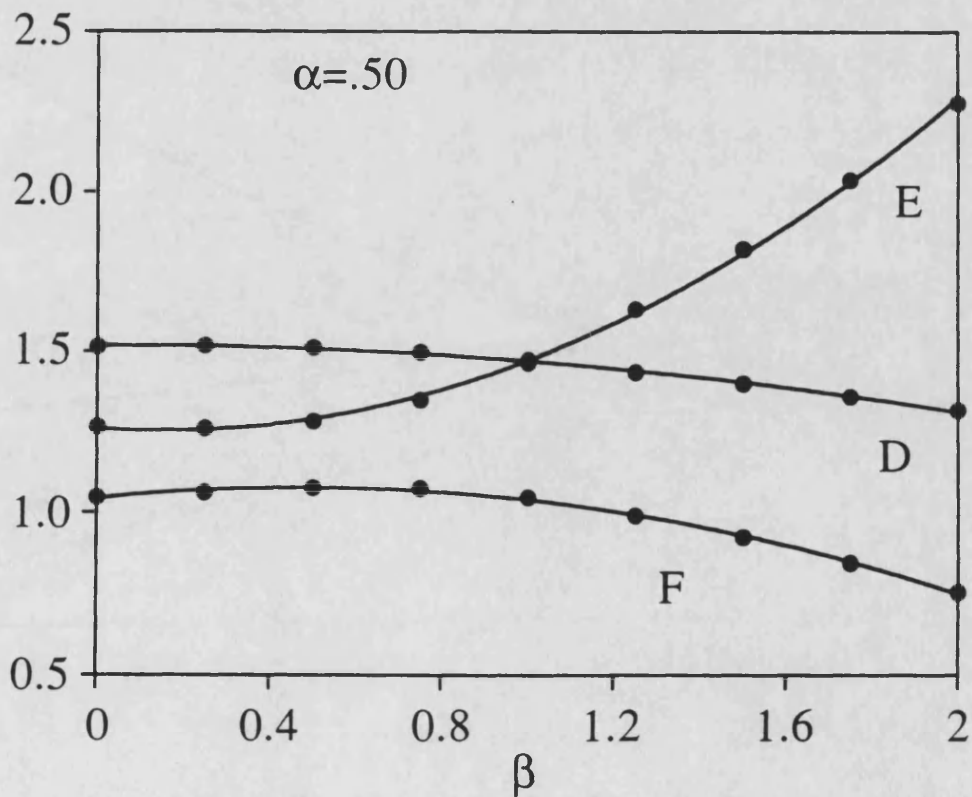


Figura 10.- Evolución de los parámetros D, E y F para $\alpha = 0.50$ en función de β .

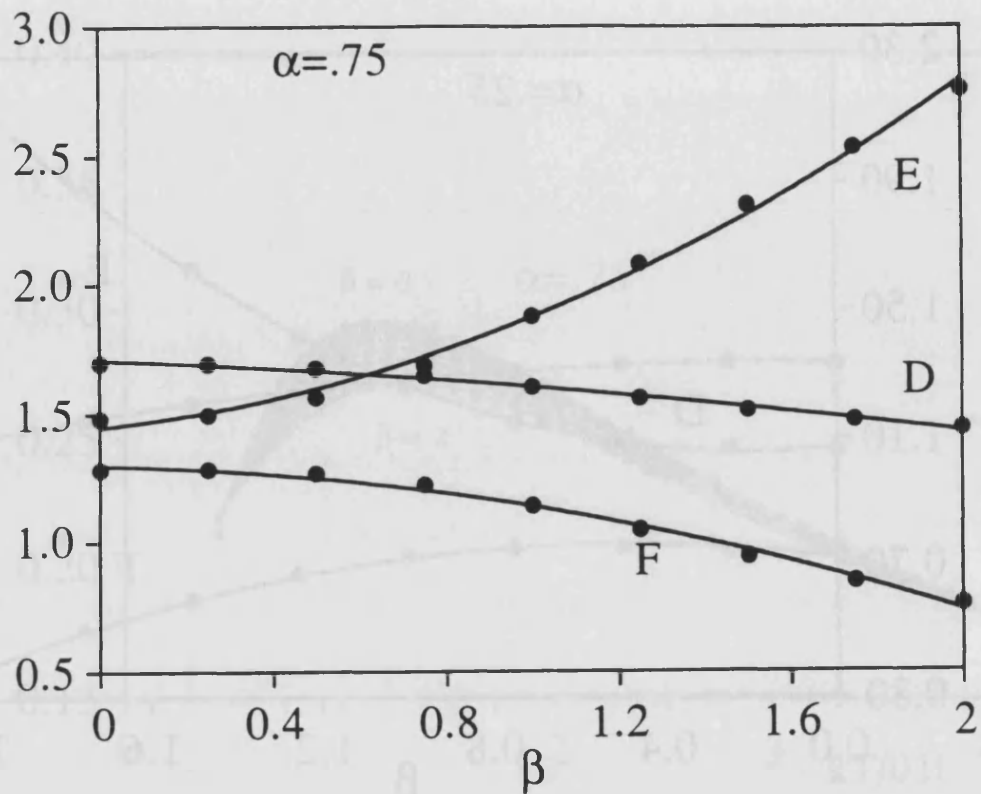


Figura 11.- Evolução de los parámetros D, E y F para $\alpha = 0.75$ en función de β .

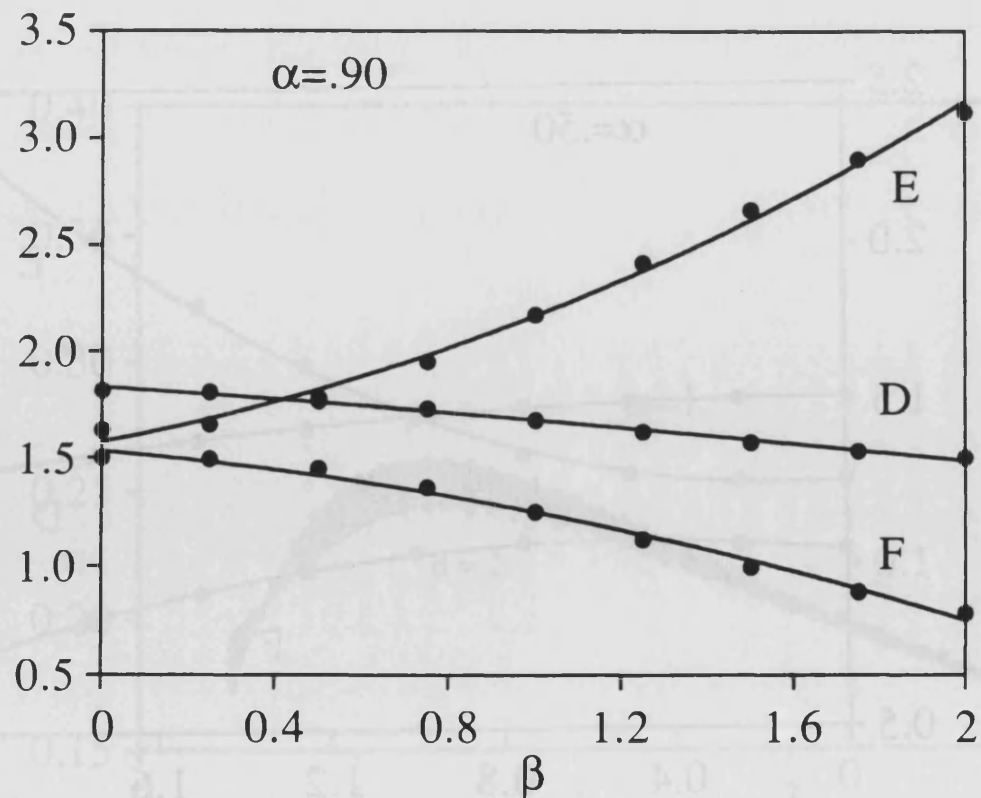


Figura 12.- Evolución de los parámetros D, E y F para $\alpha = 0.90$ en función de β .

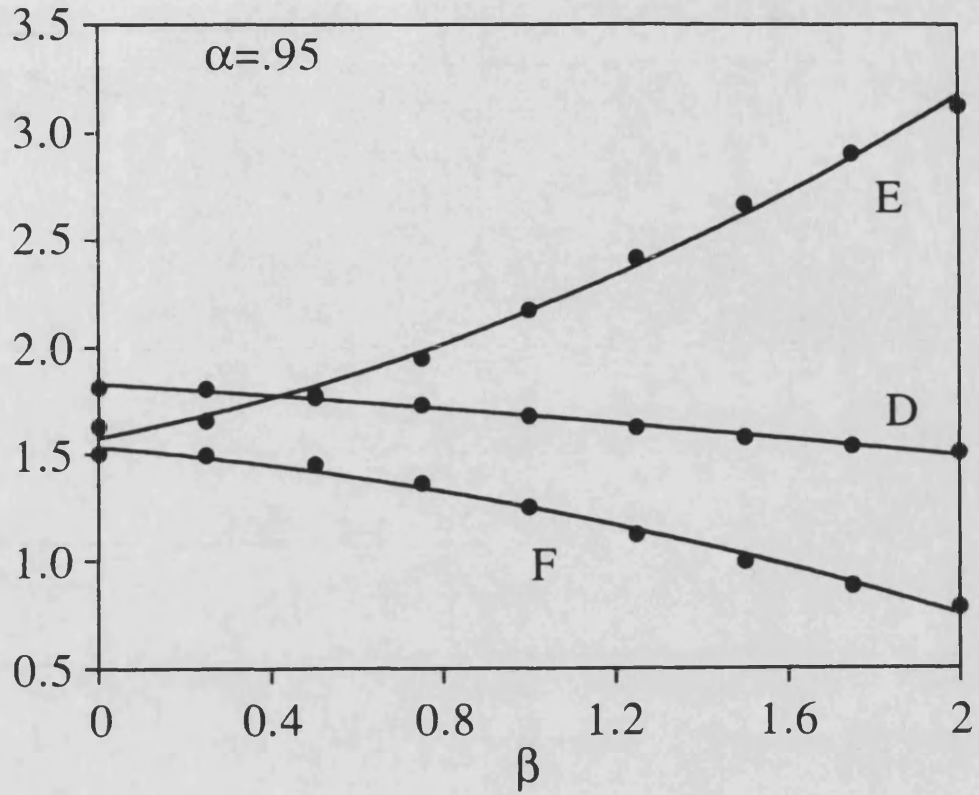


Figura 13.- Evolución de los parámetros D, E y F para $\alpha = 0.95$ en función de β .

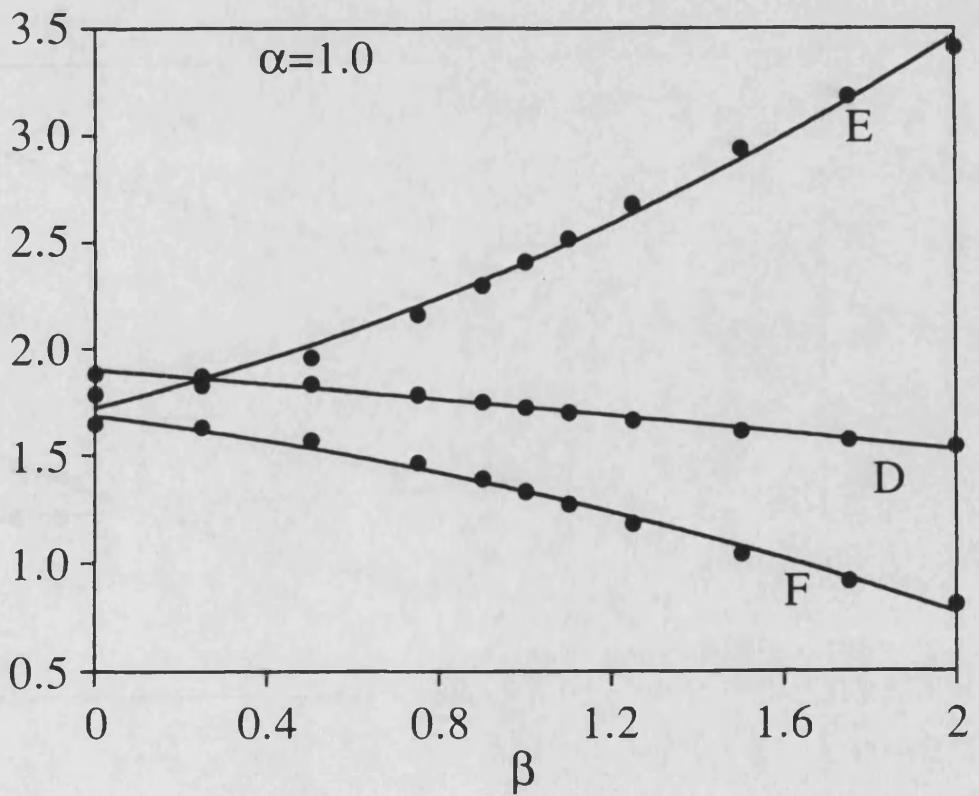


Figura 14.- Evolución de los parámetros D, E y F para $\alpha = 1$ en función de β .

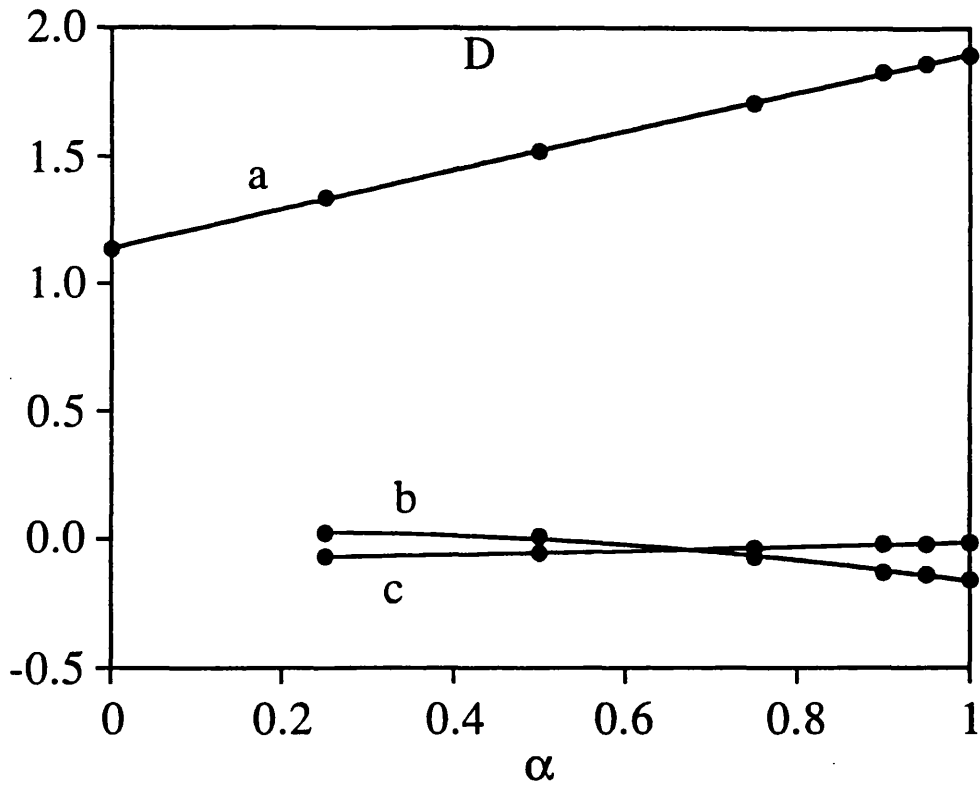


Figura 15.- Ajustes de las componentes del parámetro D (a, b y c) a funciones polinomiales de α .

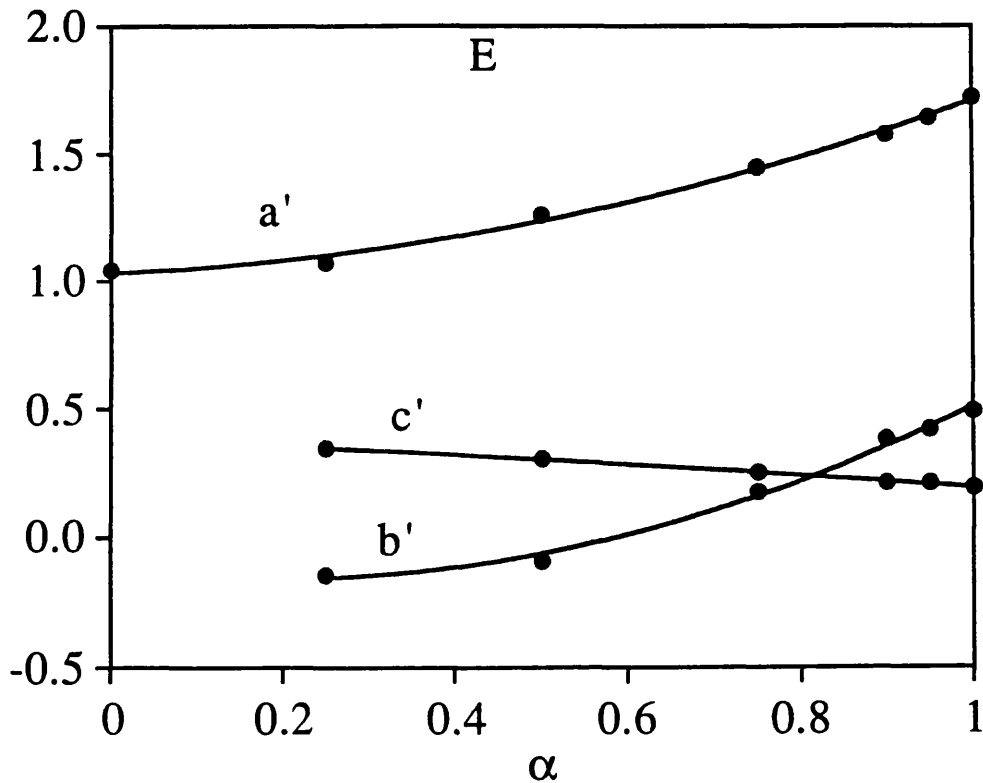


Figura 16.- Ajustes de las componentes del parámetro E (a', b' y c') a funciones polinomiales de α .

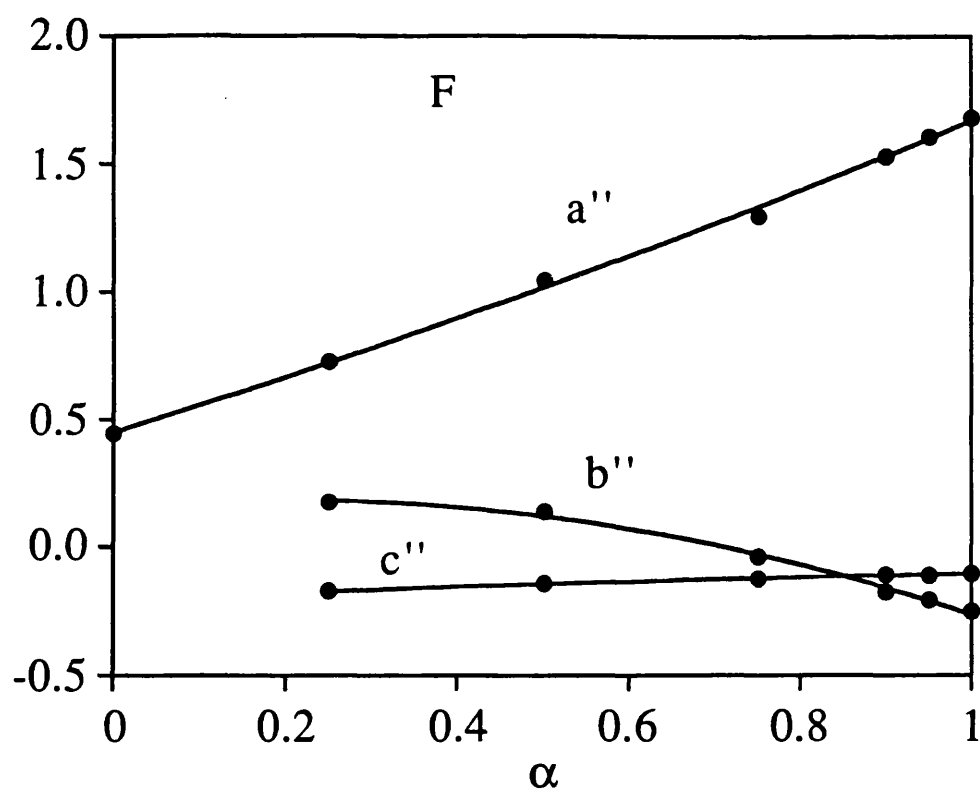


Figura 17.- Ajustes de las componentes del parámetro F (a'' , b'' y c'') a funciones polinomiales de α .

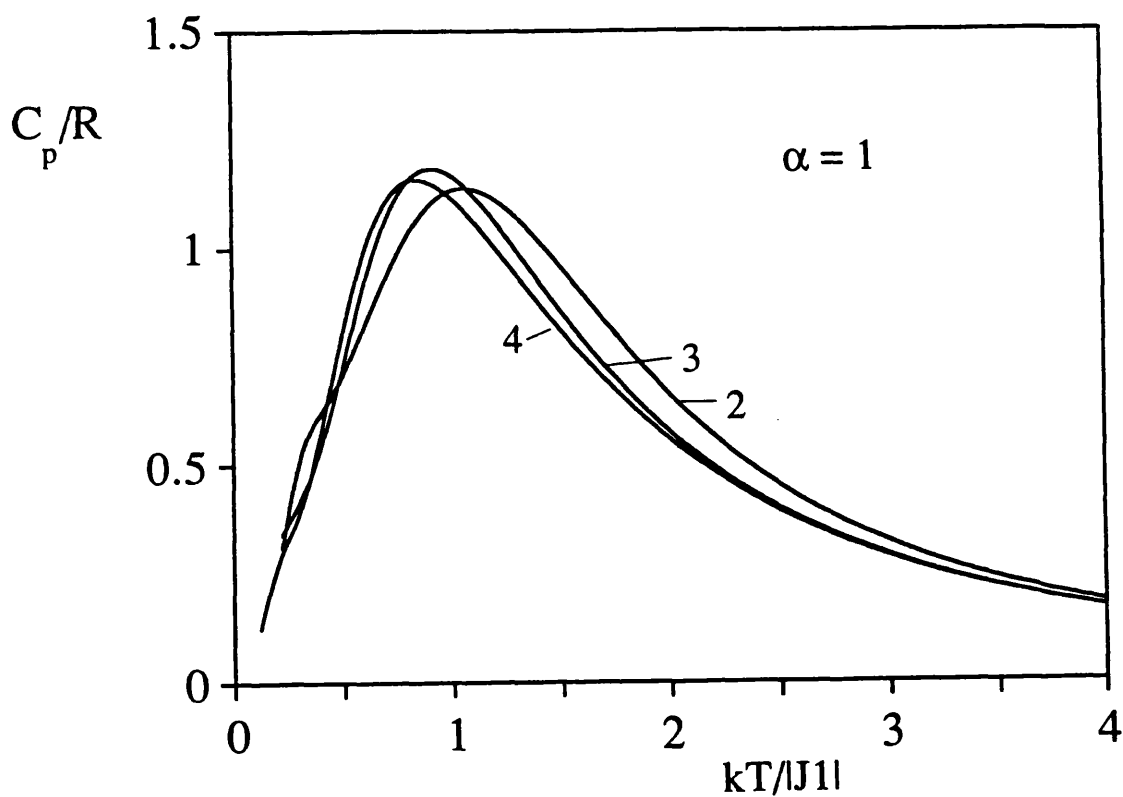


Figura 18.- Influencia de N sobre el calor específico de anillos con $N=2, 3$ y 4 con canje uniforme $\alpha = 1$ y anisotropía nula ($\beta = 0$)

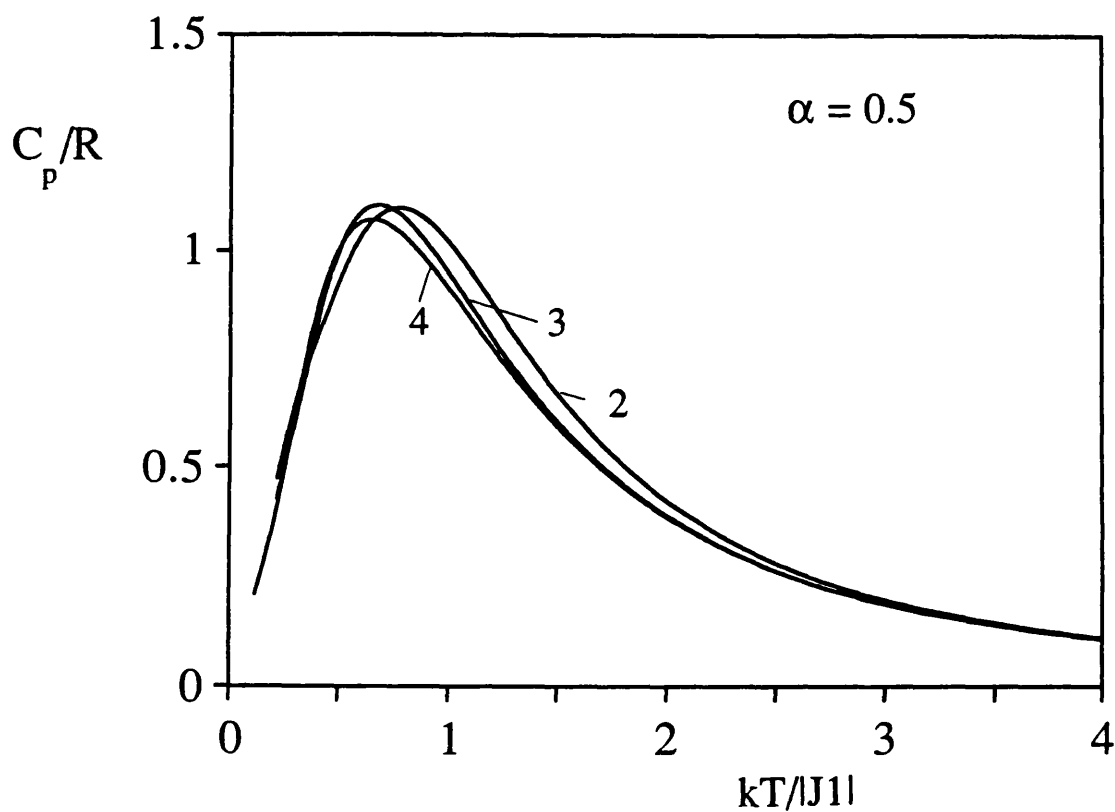


Figura 19.- Influencia de N sobre el calor específico de anillos con $N=2, 3$ y 4 con canje alternado $\alpha = 0.5$ y anisotropía nula ($\beta = 0$)

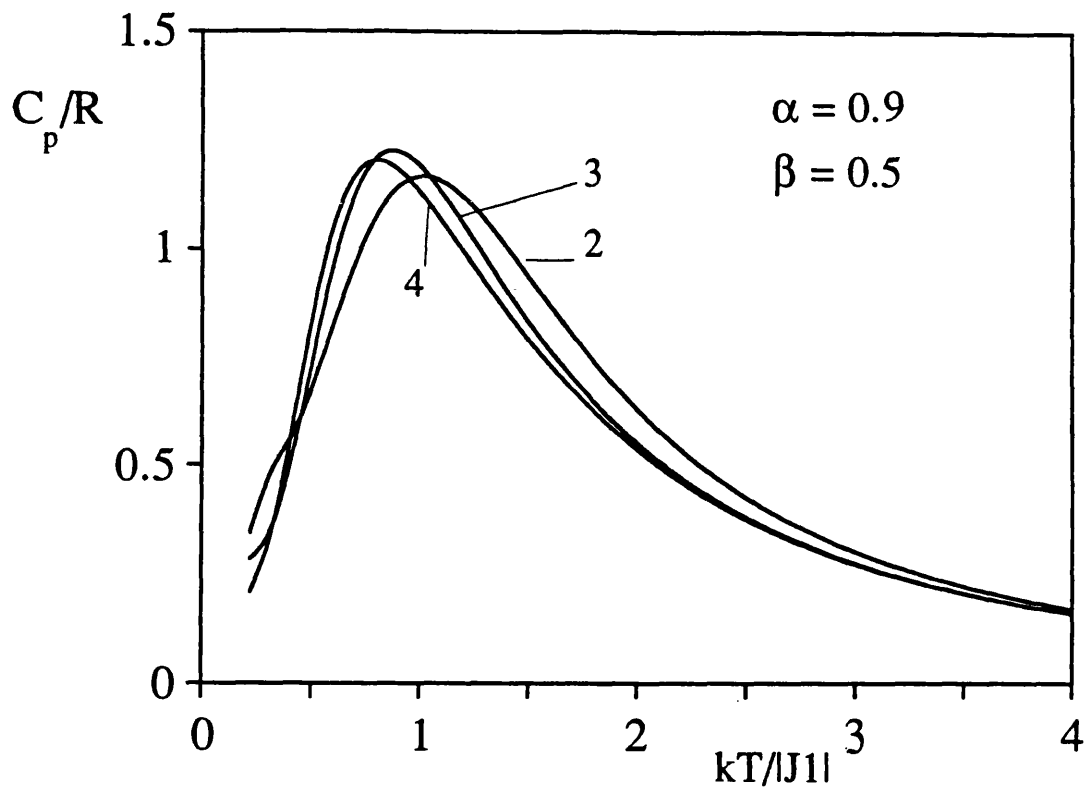


Figura 20.- Influencia de N sobre el calor específico de anillos con $N=2, 3$ y 4 con canje alternado $\alpha = 0.9$ y anisotropía ($\beta = 0.5$)

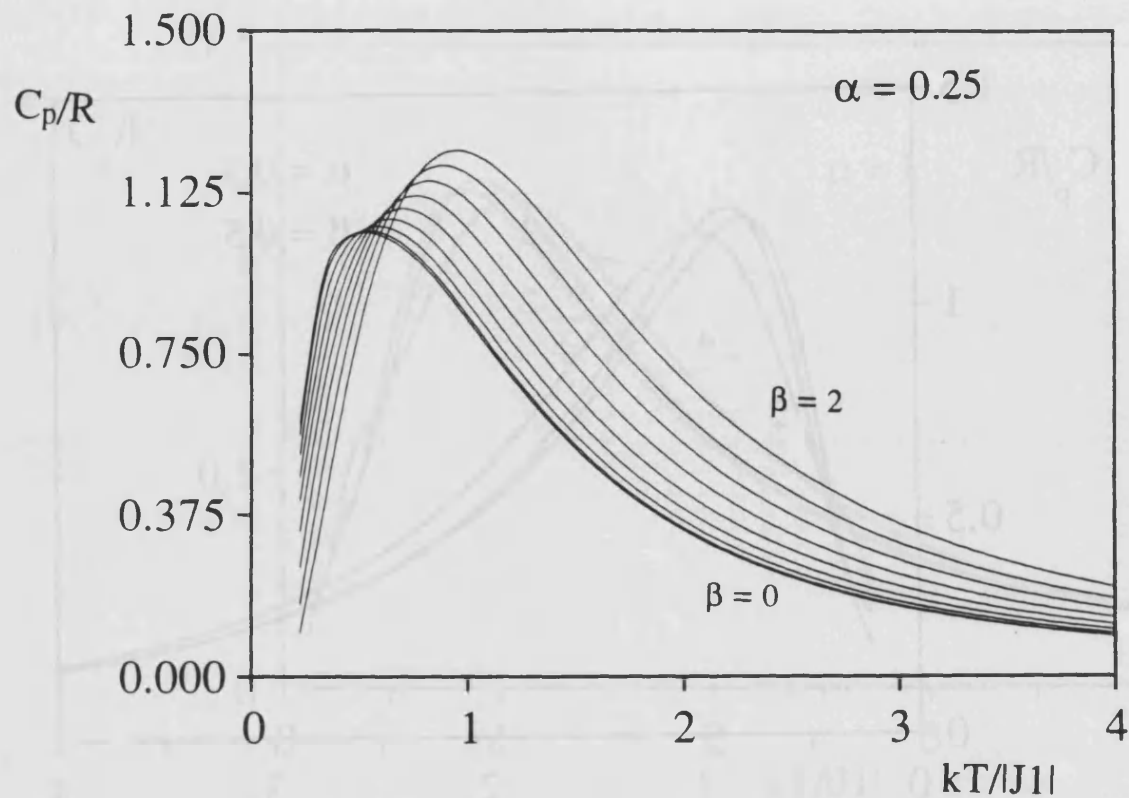


Figura 21.-Influencia de la anisotropía local sobre el calor específico de un anillo de $N=4$ y $\alpha=0.25$

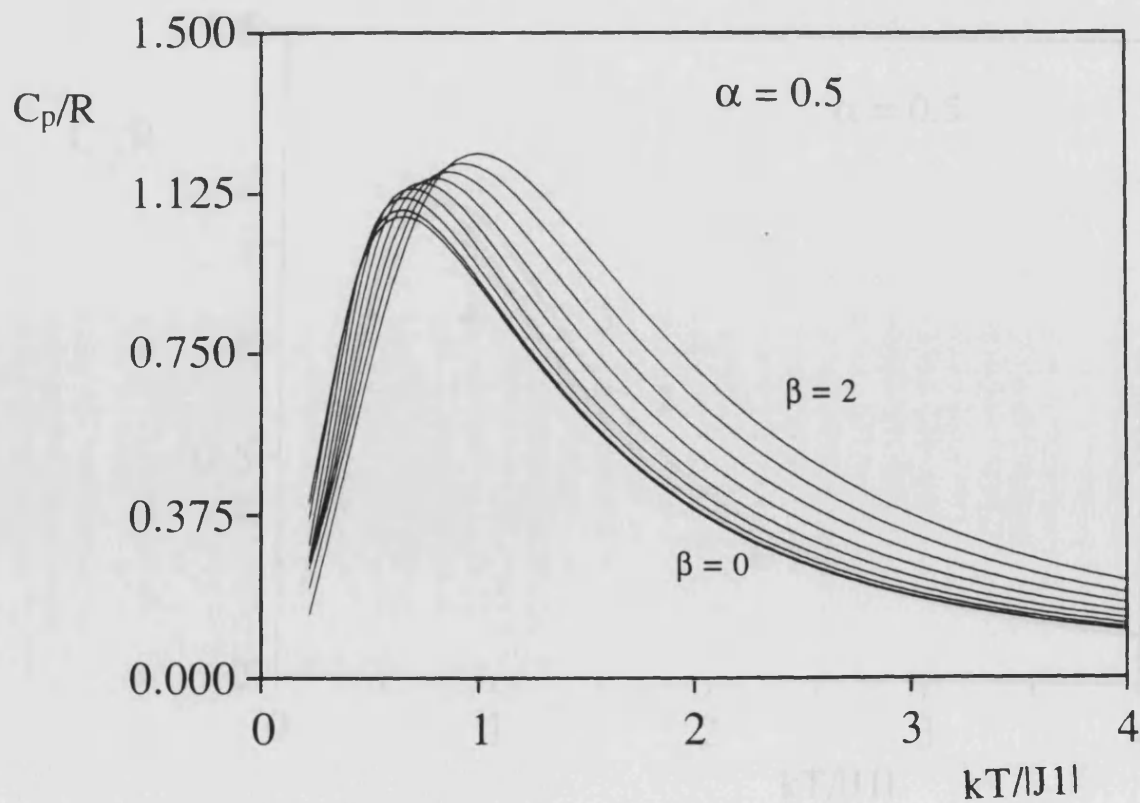


Figura 22.- Influencia de la anisotropía local sobre el calor específico de un anillo de $N=4$ y $\alpha=0.50$

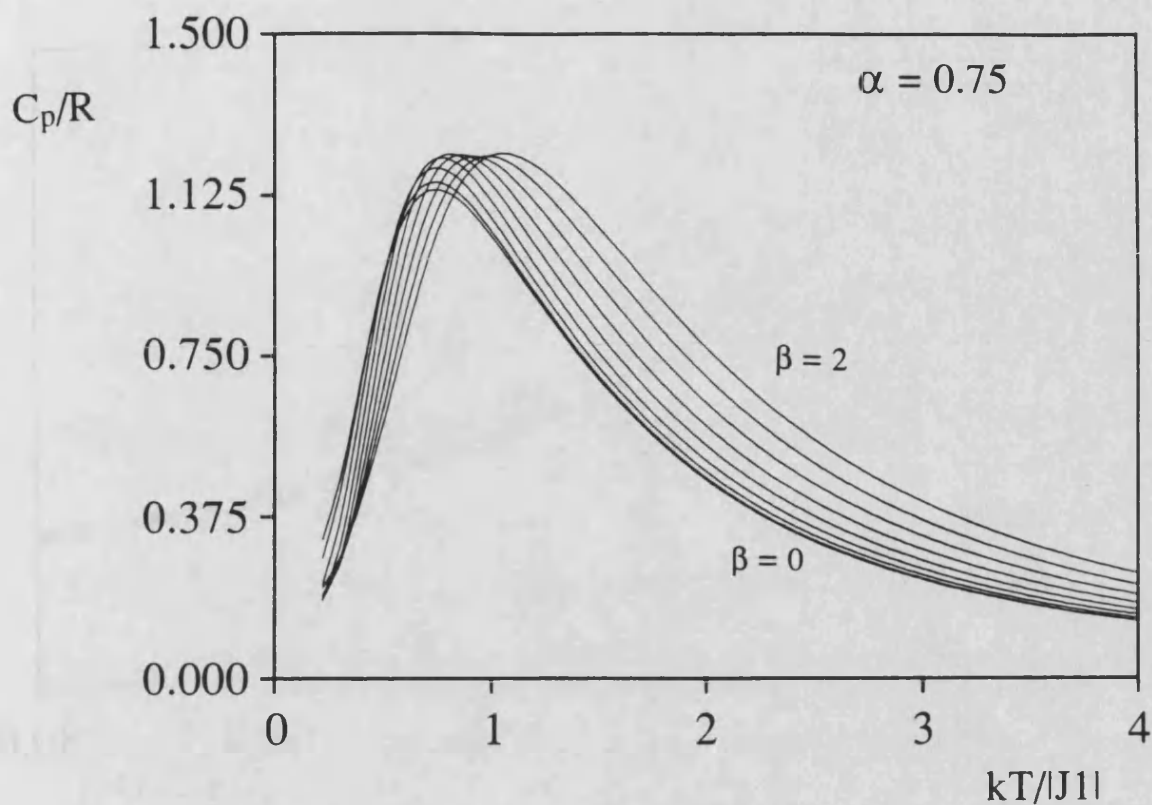


Figura 23.- Influencia de la anisotropía local sobre el calor específico de un anillo de $N = 4$ y $\alpha = 0.75$

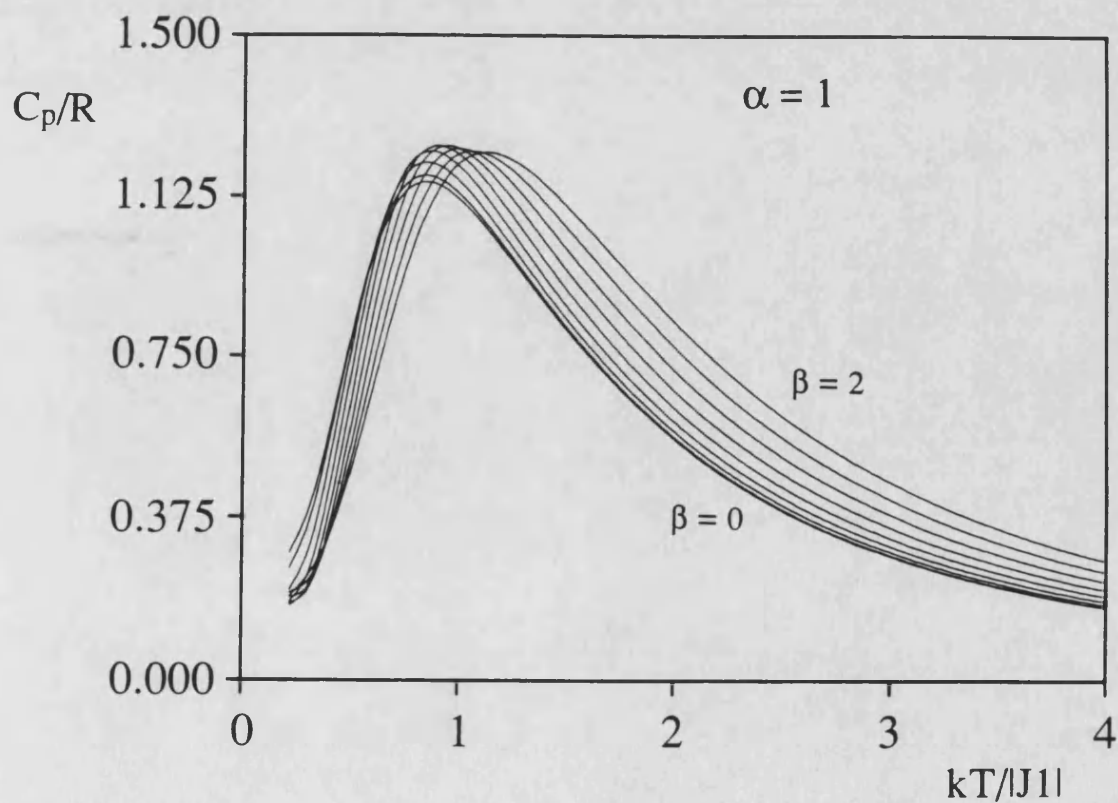


Figura 24.- Influencia de la anisotropía local sobre el calor específico de un anillo de $N = 4$ y $\alpha = 1.0$

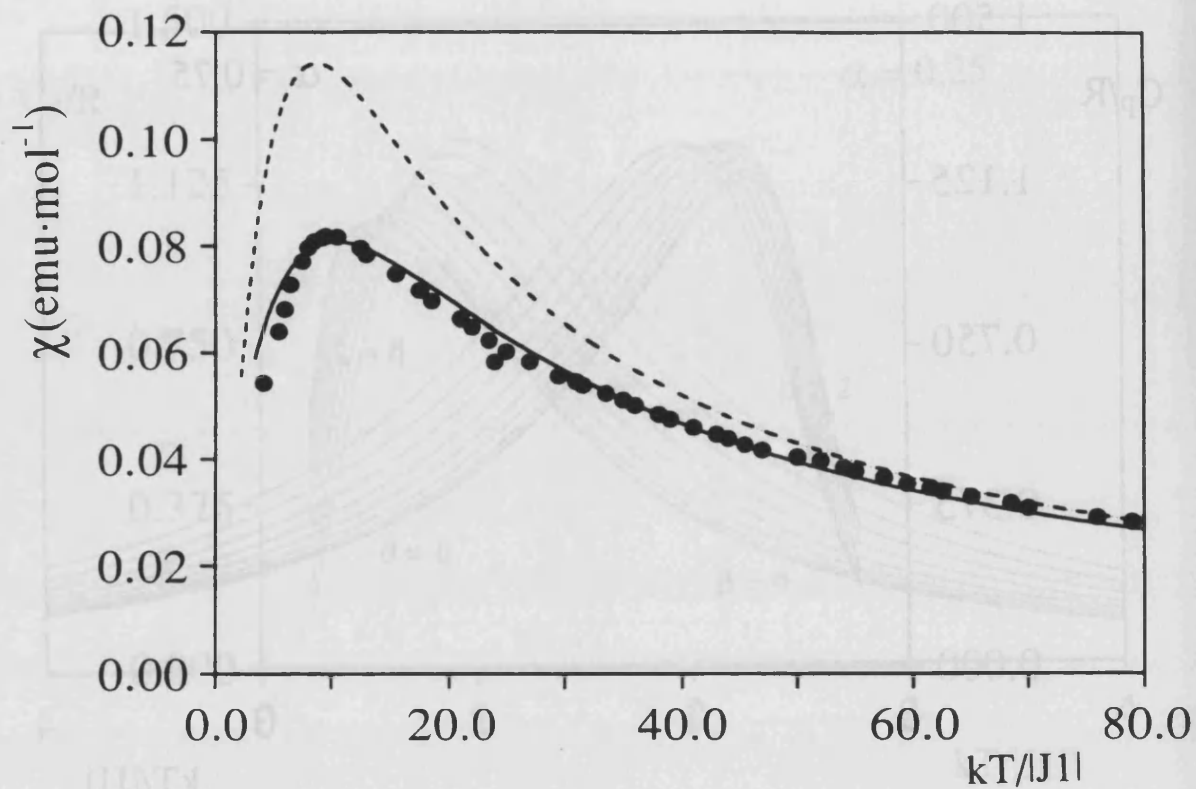


Figura 25.- Susceptibilidad magnética del compuesto $\text{NiNi(EDTA)}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La línea continua es el ajuste a una cadena alternada con $J_1/k = -8$ K, $\alpha = 0.9$, $D/k = 8.7$ K y $g = 2.2$, mientras que la línea discontinua (---) corresponde al modelo de un dímero con $J_1/k = -8$ K, $D/k = 8.7$ K y $g = 2.15$.

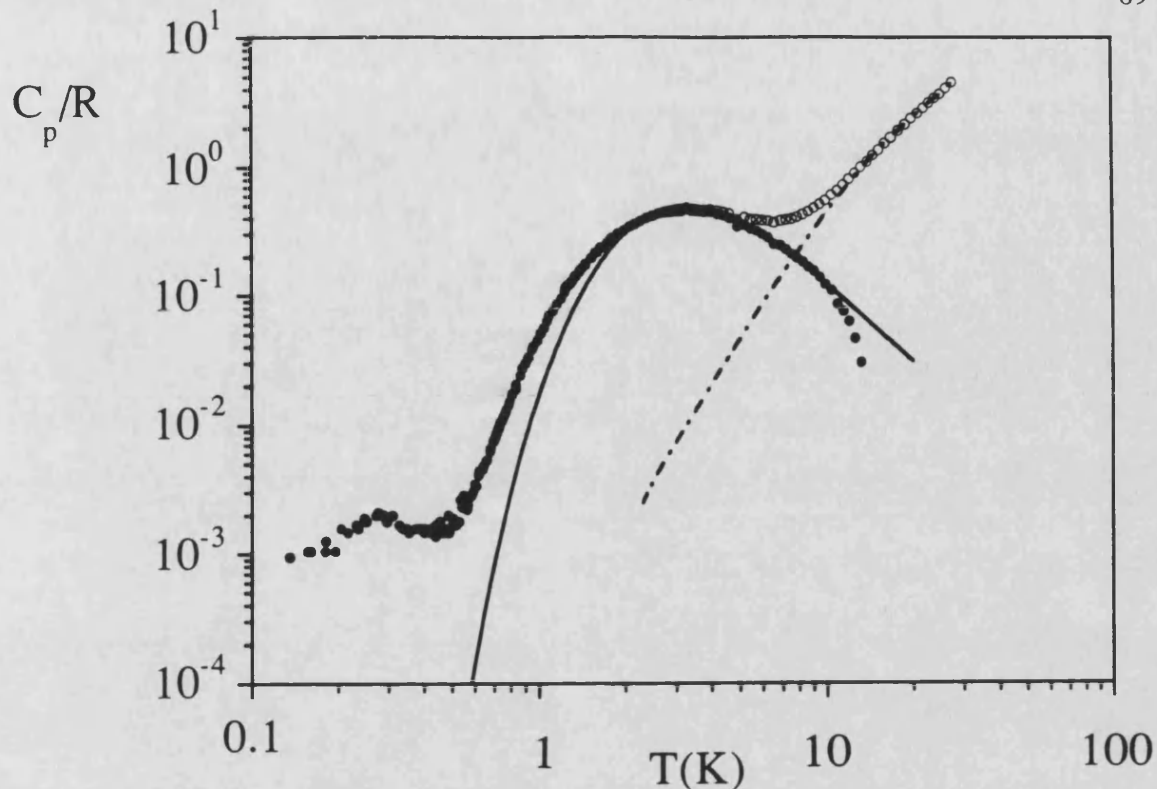


Figura 26.- Calor específico del compuesto $\text{Ni}_{0.66}\text{Zn}_{1.34}(\text{EDTA})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. por mol de Ni. La línea (-----) representa el calor específico del compuesto $\text{ZnZn}(\text{EDTA})6\text{H}_2\text{O}$ isomorfo no magnético. La línea continua representa el ajuste a la anomalía de Schottky con $D/k = 8.7$ K.

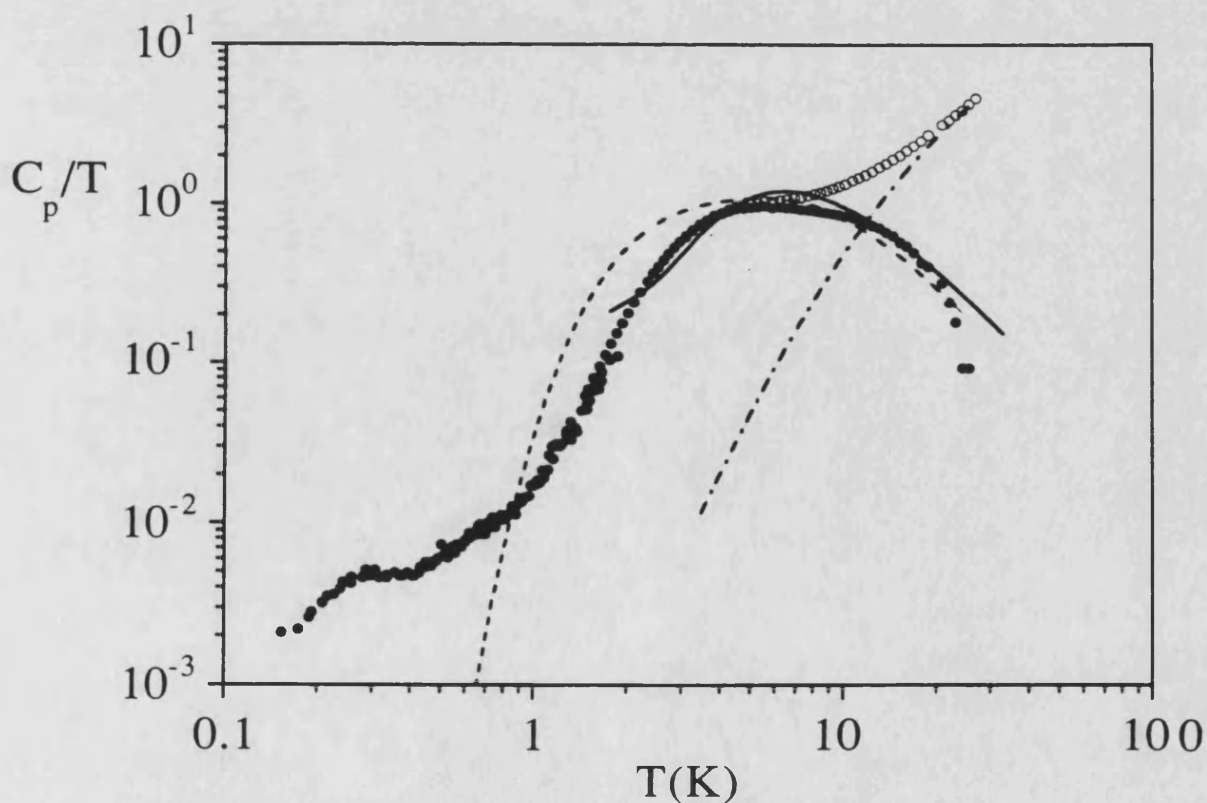


Figura 27.- Calor específico molar del compuesto $\text{NiNi}(\text{EDTA})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La línea (-----) representa el calor específico del compuesto $\text{ZnZn}(\text{EDTA})6\text{H}_2\text{O}$ isomorfo no magnético. La línea (- - -) representa el ajuste a un dímero con $J_1/k = -8$ K y $D/k = 8.7$ K. La línea continua es el ajuste a una cadena alternada con $J_1/k = -8$ K, $\alpha = 0.9$, $\beta = 0.5$ K

Anexo I al Capitulo I

Método de Cálculo de los anillos de spin.Descripción del programa

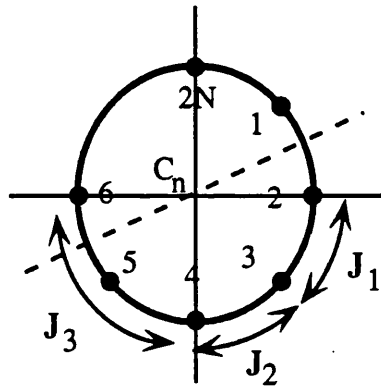
Anexo I

Método de Cálculo de los anillos de spin. Descripción del programa

1.- OBJETIVO

Este programa ha sido elaborado para resolver el problema planteado por una cadena cerrada de N pares de spines S acoplados magnéticamente por el siguiente hamiltoniano:

$$\begin{aligned}
 \mathbb{H} = & \sum_{i=1}^N [J_1^{\parallel} S_{2i}^z S_{2i+1}^z + J_1^{\perp} (S_{2i}^x S_{2i+1}^x + S_{2i}^y S_{2i+1}^y) + \\
 & + J_2^{\parallel} S_{2i}^z S_{2i-1}^z + J_2^{\perp} (S_{2i}^x S_{2i-1}^x + S_{2i}^y S_{2i-1}^y)] + \\
 & + \sum_{i=1}^{2N} [J_3^{\parallel} S_i^z S_{i+2}^z + J_3^{\perp} (S_i^x S_{i+2}^x + S_i^y S_{i+2}^y)] + \\
 & + \sum_{i=1}^{2N} [D (S_i^z)^2]
 \end{aligned}
 \tag{1}$$



La cadena contiene N pares de spines idénticos, de número cuántico de spin S, y con un factor de Landé g. El modelo considera las interacciones entre los vecinos más próximos (que pueden ser diferentes dando lugar a un sistema alternado J_1 - J_2 , y anisotropías $(J_1^{\parallel} \neq J_1^{\perp}, J_2^{\parallel} \neq J_2^{\perp})$, y una interacción entre segundos vecinos, J_3 , que puede ser anisótropa. $(J_3^{\parallel} \neq J_3^{\perp})$. Finalmente se introduce un termino de anisotropía local D.

El principal objetivo es calcular la susceptibilidad paralela y perpendicular. Otras magnitudes termodinámicas como el calor específico, entropía y energía libre son calculadas al mismo tiempo.

2.- MODELO GENERAL.

El comportamiento de una cadena de longitud infinita no depende de si ésta es abierta o cerrada. Consecuencia de ello es que podemos alcanzar el comportamiento de la cadena infinita extrapolando para longitud infinita ($N \rightarrow \infty$) las propiedades de anillos de $2N$ spines. Esta estrategia nos proporciona ciertas simetrías en el hamiltoniano que permiten reducir dramáticamente el tamaño de las matrices que deben diagonalizarse. Concretamente podemos hacer uso de dos tipos de simetrías las del anillo y las del spin.

Las operaciones de simetría del anillo son: la rotación alrededor del eje C_N que es paralelo a la dirección O_z , y la reflexión con respecto a los planos que bisectan las posiciones de los spines.

Los elementos de simetría en el espacio de spines son: la rotación alrededor del eje C_∞ que es paralelo a la dirección O_z (todos los spines son idénticos), y la reflexión con respecto al plano $z=0$.

Sea S_t el operador vectorial de spin total. Debido a que en el anillo tenemos un número par de spines, su componente z , S^z , es un entero. La simetría axial en el espacio de spines conduce a un desdoblamiento de la matriz del hamiltoniano en matrices independientes que se pueden clasificar según los valores de S^z (subespacios). El cálculo de la susceptibilidad requiere el conocimiento de los elementos de matriz de los operadores S^z y S^+ o S^- en la base de las funciones propias. Claramente, el operador S^z es esférico en el interior de cada subespacio. Además, S^+ sólo tiene elementos de matriz entre los subespacios de spin S^z y $S^z - 1$; por su parte, S^- tiene estos mismos elementos entre $-S^z$ y $-S^z + 1$. Como consecuencia, podemos restringir el cálculo a los subespacios con $S^z \geq 0$.

3.- ESTADOS DE BASE.

Las simetrías espaciales del anillo imponen la naturaleza de los estados que debemos considerar para reducir el trabajo computacional. La base inicial es la formada por los productos directos de la componente z de los spines individuales:

$$|A\rangle = |S_1^z, S_2^z, S_3^z, \dots, S_{2N-1}^z, S_{2N}^z\rangle \quad [2]$$

Una configuración como la anterior será denominada "secuencia". Definimos ahora el operador traslación T (que cambia la posición i en $i+2$) y el operador reflexión I (que invierte la secuencia de los estados de spin individuales cambiando la posición i en $2N-i$). Teniendo en cuenta estos operadores resulta conveniente usar un nuevo conjunto de estados de base "colectivos" definidos como:

$$|A, \kappa, \epsilon, \eta\rangle = \alpha_{A, \kappa, \epsilon, \eta} \sum_t f_{\eta}(kt)(1 + \epsilon I) T^t |A\rangle \quad [3]$$

donde $\alpha_{A, \kappa, \epsilon, \eta}$ es un factor de normalización real y positivo, k el número de onda ($k = 2\pi t/N$; $0 \leq t \leq N$), ϵ el número cuántico de reflexión ($\epsilon = \pm 1$), y η un parámetro para evitar valores de k negativos y, por tanto, exponenciales complejas ($\eta = \pm 1$); según que η sea $+1$ ó -1 $f_{\eta}(kt)$ toma los valores $\cos(kt)$ ó $\sin(kt)$, respectivamente.

Se observa que cada estado colectivo implica a varias secuencias que se pueden deducir a través de las operaciones de traslación o reflexión. Una de éstas se considerará como la secuencia "original", y las otras se denominarán "equivalentes". En el Programa de cálculo la rutina MAIN explora todas las secuencias originales relativas a un S^z dado ("madre"), y mediante una disminución sucesiva en una unidad de todos los estados de spin individuales (cuando sea posible) nos genera todas las secuencias pertenecientes a S^z-1 ("hijas").

Un test elaborado en la subrutina TBUTIL examina si estas secuencias (o las equivalentes) ya habían sido obtenidas. La secuencia se considera original si es la primera vez que se produce.

Se determinan sus caracteres de interés (posible simetría de reflexión, periodo, acoplamiento magnético z-z entre próximos y segundos vecinos, anisotropía axial). Si tiene simetría de reflexión, la secuencia se traslada de manera a hacer que el plano de simetría se sitúe entre las posiciones 1 y $2N$. Por último, se construyen todas las secuencias equivalentes a la original. Estas tres operaciones son realizadas por la subrutina STAND3.

Ahora la subrutina FILIAT define los caracteres de las conexiones madre-hija a través del operador S^- actuando entre la nueva secuencia (o su original) y las secuencias madres anteriormente calculadas (traslaciones y reflexiones necesarias, elementos de matriz). De forma similar la subrutina COUSIN define las conexiones a través de $S^+ S^-_{i+1}$ y $S^+ S^-_{i-1}$ entre la nueva secuencia y sus secuencias hijas anteriormente calculadas (acoplamientos magnéticos entre próximos vecinos). Por último, la subrutina FRATER realiza el mismo trabajo para $S^+ S^-_{i+2}$ y $S^+ S^-_{i-2}$ (acoplamientos magnéticos entre segundos vecinos)

El proceso anterior comienza con la secuencia de spin máximo y acaba en $S^z=0$.

4. ELEMENTOS DE MATRIZ EN LA BASE DE ESTADOS COLECTIVOS

En este momento conocemos, para cada valor de S^z , todas las secuencias originales y sus inter-relaciones útiles a través de las acoplamientos magnéticos entre próximos y segundos vecinos. Se puede ahora determinar todos los elementos de matriz en la base deslocalizada formada por las funciones $|A,k,\epsilon,\eta\rangle$. Las propiedades de simetría de la cadena permiten demostrar que el Hamiltoniano [1] sólo conecta funciones colectivas que pertenezcan a la misma representación irreducible (REP), definida por el valor de k y por el signo del producto $\epsilon\eta$. Por otra parte, como ya señalamos, el hamiltoniano se anula entre dos estados con valores de S^z distintos. Por lo tanto, la matriz energía se desdobra en bloques definidos por $\{S^z,k,\epsilon\eta\}$, lo que representa una reducción significativa en el tamaño de las matrices a diagonalizar respecto de la dimensión inicial.

Además, se puede conseguir adicionalmente una reducción en el tiempo de cálculo observando que (i) los estados de la forma $|A,k,\epsilon\eta\rangle$ y $|A,-k,\epsilon\eta\rangle$ son equivalentes debido a las simetrías del anillo, y (ii) los valores propios de los bloques $\{S^z,k,\epsilon\eta = +1\}$ y $\{S^z,k,\epsilon\eta = -1\}$ son los mismos.

5. CALCULO DE LAS FUNCIONES TERMODINAMICAS

La diagonalización de cada bloque matricial permite el cómputo de los valores necesarios para las funciones termodinámicas de interés. Así, para la función de partición tenemos:

$$\mathcal{Z} = \sum_{s=0}^{2NS} \sum_{r=0}^{n_r-1} M_{s,r} \sum_{i=0}^{n_{s,r}} \exp(-\beta E_i)$$

en esta expresión β es el factor de Boltzmann ($1/k_B T$). Los sumatorios se realizan sobre todos los valores de S_i^z "útiles", s , sobre cada REP, r , (desde 0 a n_r-1 , donde n_r es el número de la REP), y sobre todos los valores propios de energía. (desde 1 a $n_{s,r}$ que es la dimensión del subespacio). $M_{s,r}$ es el factor (1, 2 o 4) que toma en consideración las posibles contribuciones extra obtenidas al ir desde S_i^z a $-S_i^z$, y/o desde $[(\epsilon,\eta),(-\epsilon,-\eta)]$ a $[(\epsilon,-\eta),(-\epsilon,\eta)]$.

De un modo semejante se calculan las magnitudes energía media, el cuadrado de la energía media, y el calor específico:

$$\bar{\mathcal{E}} = \mathcal{Z}^{-1} \sum_{s=0}^{2NS} \sum_{r=0}^{n_r-1} M_{s,r} \sum_{i=0}^{n_{s,r}} E_i \exp(-\beta E_i)$$

$$\overline{\mathcal{E}^2} = \mathcal{Z}^{-1} \sum_{s=0}^{2NS} \sum_{r=0}^{n_r-1} M_{s,r} \sum_{i=0}^{n_{s,r}} E_i^2 \exp(-\beta E_i)$$

$$\chi_{\parallel}/R = \beta^2(\overline{\mathcal{E}^2} - \overline{\mathcal{E}}^2)$$

La susceptibilidad paralela es simplemente:

$$\chi_{\parallel} = g^2 \mathcal{Z}^{-1} \sum_{s=1}^{2NS} S^2 \sum_{r=0}^{n_r-1} M_{s,r} \sum_{i=0}^{n_{s,r}} \exp(-\beta E_i)$$

donde g es el factor de Landé. Finalmente la susceptibilidad perpendicular viene dada por:

$$\chi_{\perp} = \frac{g^2}{2} \mathcal{Z}^{-1} \sum_{s=1}^{2NS} \sum_{r=0}^{n_r-1} M_{s,r} \sum_{i=0}^{n_{s,r}} \sum_{j=0}^{n_{r,s}-1} \langle i | S_{\perp}^2 | j \rangle \frac{\exp(-\beta E_i) \exp(-\beta E_j)}{(E_i - E_j)}$$

6. ESTRUCTURACION DEL PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LOS VECTORES Y VALORES PROPIOS Y DE LAS FUNCIONES TERMODINAMICAS.

La subrutina COLLEC se ocupa de todas las operaciones que implican a los estados colectivos. Es llamada por MAIN después de haberse determinado las secuencias originales pertenecientes al valor de S^z considerado.

Esta subrutina explora primero todas las REPs correspondientes. Para cada una llama a PREPAR que establece las secuencias originales que dan lugar a los estados colectivos de la REP considerada (el número de estados colectivos asociados a una secuencia original dada puede ser 0, 1 ó 2). Después, para cada estado colectivo calcula el factor de normalización.

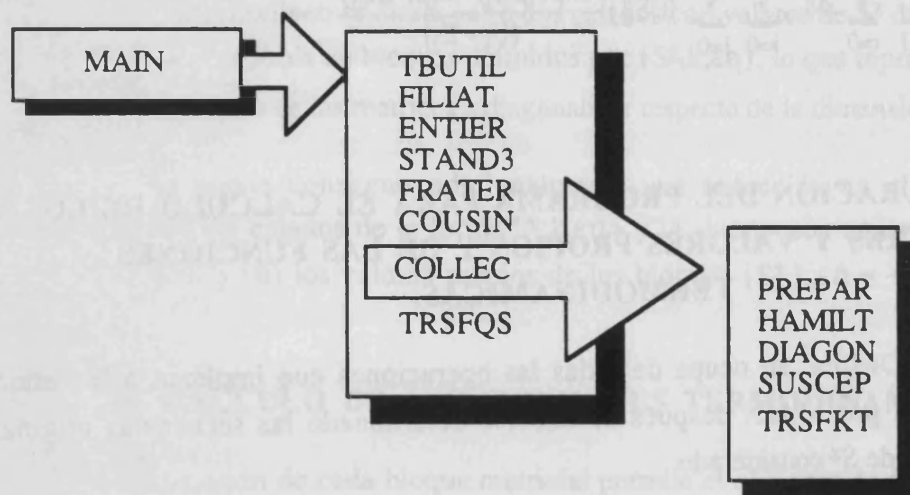
Entonces, COLLEC llama a la subrutina HAMILT que calcula la parte superior derecha de la matriz del hamiltoniano en la base de estados colectivos construida por PREPAR. COLLEC llama ahora a la subrutina DIAGON que diagonaliza el Hamiltoniano (se obtienen los valores y vectores propios). Los vectores propios obtenidos constituyen la tercera base de estados que se denomina "base adaptada".

Los resultados de la diagonalización son utilizados por la subrutina SUSCEPT que, en primer lugar, calcula la contribución del conjunto de valores propios considerados a la función de partición, la energía media, el calor específico, y la susceptibilidad paralela. Después introduce los coeficientes de multiplicación $M_{s,r}$. Finalmente, calcula los brackets $\langle i | S_{\perp}^2 | j \rangle$ a partir de los vectores propios obtenidos por DIAGON y los determinados para la misma REP con el valor anterior de S^z ("madres"). Con ellos calcula la contribución a la susceptibilidad perpendicular.

En la última etapa, COLLEC llama a la subrutina TRSFKT que guarda todos los valores y vectores propios que, a su vez, se utilizarán como parámetros “madre” para el computo de los brackets $\langle i|S^z|j\rangle$ en el siguiente bloque de S^z .

Los datos pertinentes relativos a las secuencias originales, previamente determinados por STANDA, se guardan por la subrutina TRAFSQ llamada por MAIN. Estos datos se utilizarán en FILIAT en la siguiente etapa de S^z .

ORGANIGRAMA GENERAL



En este Capítulo se ha abordado el problema de una cadena alternada de Heisenberg calculando anillos de 4 pares de spines. Este es un límite difícil de superar en la instalación de que disponemos en el Centro de Calculo de la Universidad de Valencia por dos razones fundamentales. La primera es el tiempo de cálculo pasa de unos pocos segundos cuando $N=2$ a alrededor de 7000 segundos cuando $N=4$. Pasar a $N=5$ supondría tiempos de calculo tremendamente elevados lo que hubiera hecho inviable el cálculo de todos los casos que se han estudiado. Pero ademas tenemos la limitacion física de la capacidad de gestión de memoria. El tamaño de ciertas matrices requeridas por el programa, y que se parametrizan con los factores ID1 a ID9, crecen exponencialmente con N en la forma que se puede ver en la Figura 1. Pasar al caso de $N=5$ supondría reservar una cantidad de espacio en memoria que supera el rango de que un usuario normal puede hacer uso.

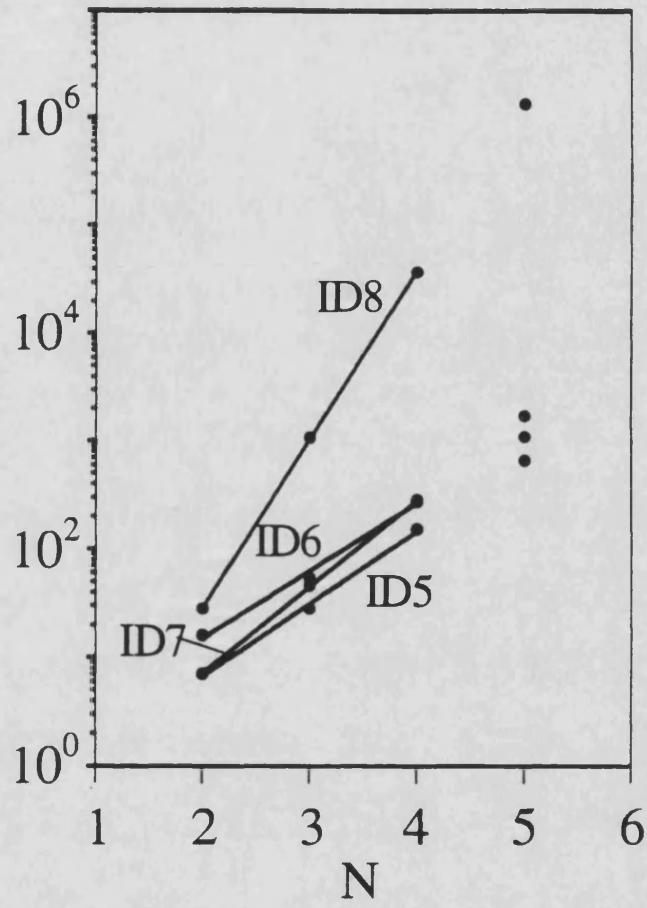


Figura 1.-

CAPITULO II

Alternancia de interacciones ferro y antiferromagnéticas en una
cadena lineal de Heisenberg de spin $S = 1/2$.

Altermancia de interacciones ferro y antiferromagnéticas en una
cadena lineal de Heisenberg de spin $S = 1/2$.

1. INTRODUCCION

El comportamiento magnético de las cadenas de Heisenberg uniformes de spin $1/2$ ha sido extensivamente estudiado tanto en el caso de un acoplamiento antiferromagnético como en el caso de uno ferromagnético¹. El problema de la alternancia de interacciones en una cadena de Heisenberg de spin $1/2$ también ha sido bien estudiado cuando las dos interacciones son antiferromagnéticas². El caso de una cadena formada por interacciones alternadas ferromagnéticas-antiferromagnéticas (abreviado como F-AF) todavía no ha sido examinado desde el punto de vista teórico, aunque recientemente se han sintetizado³ varios compuestos cuyas estructuras y propiedades sugieren este tipo de alternancia de J , lo que justifica el desarrollo de un modelo para analizar los datos magnéticos.

En este capítulo abordamos la modelización de la cadena F-AF de Heisenberg, utilizando para ello un procedimiento similar al descrito en el capítulo anterior y que supone:

1- El cálculo numérico de la susceptibilidad magnética de cadenas cerradas de spin $1/2$ de longitud creciente.

2- El ajuste de las curvas de susceptibilidad a expresiones polinomiales que son función del parámetro de alternancia $\alpha = J_2/|J_1|$, de J_1 y de g , donde J_1 y J_2 se refieren a los acoplamientos AF y F, respectivamente.

¹ Ver por ejemplo las revisiones de W. E. Hatfield y R. D. Willett en "Extended Linear Chain Compounds"; vol. 3. Plenum 1982.

² Landee, C.P. en "Organic and Inorganic Low Dimensional Crystalline Materials" Eds. Delhaes P., Drillon M.; NATO ASI Series. Vol. 168; Plenum 1987.

³ (a) el compuesto $\text{CuCl}_3(4\text{-Bzpip})$ (4-Bzpip = 4-bencilpiperidinio): O'Brien, S.; Gaura, R. M.; Landee, C. P.; Ramakrishna, B. L.; Willett, R. D., *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *141*, 83; (b) la cadena lineal $\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_4)\text{CuCl}_4$: Vasilevsky, I.; Rose, N. R.; Stenkamp, R.; Willett, R. D., *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4082; (c) la cadena lineal $\text{Cu}(\text{hfac})_2\text{TEMPOL}$ (TEMPOL = (4-hydroxy-2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)-N-óxido): Benelli, C.; Gatteschi, D.; Carnegie, D. W. Jr.; Carlin, R.L., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2560; (d) el compuesto $\text{Cu}_2(\text{dmaeox})(\text{N}_3)_2$ (dmaeox = Dimetil-aminoetiloxamida), preparado y caracterizado por Julve, M.; Lloret, F.; Real, J. A.; Ruiz, R., resultados sin publicar.

Finalmente, estas expresiones se utilizan para analizar los datos magnéticos de las cadenas $\text{Cu}(\text{TIM})\text{CuCl}_4$ (TIM=2,3,9,10-tetrametil-1,3,8,10-tetraenociclo-1,4,8,11-tetraazatetradecano) y $\text{Cu}_2(\text{dmaeox})(\text{N}_3)_2$ (dmaeox = Dimetil-aminoetil-oxamida).

2. MODELO

RESULTADOS GENERALES:

El procedimiento numérico descrito en el capítulo anterior permite calcular cadenas cerradas de hasta $N = 7$ pares de spines $1/2$. En la Figura 1 comparamos el comportamiento magnético de estos anillos con los de longitud $N = 6$ para varios valores del parámetro α . Como podemos observar, para valores de α lo suficientemente pequeños (menores de 1), las diferencias entre las dos curvas de susceptibilidad reducida, definida $\chi_r = \chi_M |J| / [N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1) / 3k]$, son inapreciables en todo el rango de temperaturas estudiado (hasta una temperatura reducida definida como $T_r = kT / |J_1|$ de 0.04). Estas diferencias comienzan a ser apreciables para las curvas con $\alpha \geq 3$, y aumentan al aumentar α . En estos casos las diferencias entre las dos curvas son siempre menores del 4% y se observan sólo por debajo de $T_r \approx 0.4$. Por lo tanto, en todo el intervalo de alternancias y temperaturas examinado, se puede suponer que los resultados de los anillos de $N = 7$ describen con la suficiente precisión el comportamiento de la cadena infinita.

En la Figura 1 podemos ver también que la influencia de la alternancia de interacciones es la de aumentar la altura del máximo de susceptibilidad y de desplazarlo hacia bajas temperaturas conforme aumenta el valor de α . Si comparamos entre si las curvas con $\alpha < 1$ vemos que el efecto de α sobre el comportamiento magnético es más bien pequeño, por lo que en estos casos será difícil poner de manifiesto la presencia de una interacción ferromagnética, ya que la antiferromagnética es la que influye mayoritariamente sobre el comportamiento observado. En tales situaciones una representación del producto χT vs. T es todavía menos sensible a α (Figura 2). Sin embargo, este tipo de representación puede resultar muy útil cuando el acoplamiento ferromagnético supera al antiferromagnético, ya que entonces χT aumenta al disminuir la temperatura, pasa por un máximo característico y disminuye bruscamente para anularse cuando $T \rightarrow 0$. Es interesante notar que el valor de α a partir del cual los efectos ferromagnéticos superan a los antiferromagnéticos es precisamente 1. Así, mientras que para valores menores de 1 el producto χT disminuye continuamente al disminuir la temperatura, para valores mayores de 1 el producto χT muestra un aumento continuo seguido por un máximo que se hace tanto más pronunciado cuanto mayor es α . Para el valor $\alpha = 1$, el comportamiento es paramagnético ($\chi T = 1$) hasta temperaturas reducidas del orden de $T_r \approx 4$; por debajo de estas

temperaturas se empiezan a hacer sentir los efectos antiferromagnéticos y χT disminuye para aproximarse a cero cuando $T \rightarrow 0$.

Desde el punto de vista experimental, la elección de una representación del tipo χ vs. T , o bien χT vs. T dependerá de la magnitud de las interacciones magnéticas presentes. Como regla general, siempre que la magnitud de las interacciones sea tal que el máximo de χ pueda observarse en el rango de temperaturas estudiado, se preferirá la representación de χ vs. T . Fundamentalmente ésto se dará cuando la interacción antiferromagnética sea intensa⁴ pero menor de 600 K. En los casos en que la interacción antiferromagnética J_1 , sea débil o moderada (del orden de 1-10 K) y menor que la ferromagnética J_2 , resultará más conveniente la segunda representación ya que el máximo de χ se situará a temperaturas demasiado bajas y, por tanto, la característica que nos proporcionará información sobre los parámetros de canje será el máximo de χT . Por último, en aquellos casos con interacciones antiferromagnéticas mayores de 600 K, el máximo de χ se debe situar por encima de la temperatura ambiente, y, aunque ambas representaciones serán poco sensibles a la magnitud de J_2 , se preferirá una representación de χ vs. T , máxime si el compuesto contiene una pequeña proporción de impurezas paramagnéticas.

AJUSTE DE LAS CURVAS TEORICAS A EXPRESIONES POLINOMIALES.

Con el fin de poder utilizar los resultados numéricos anteriores para el análisis las propiedades magnéticas de las cadenas alternadas AF-F de Cu(II), hemos procedido a ajustar cada una de estas curvas teóricas a funciones polinomiales. La metodología seguida es similar a la descrita en las cadenas alternadas de spin $S = 1$ descritas en el capítulo anterior.

Teniendo en cuenta las consideraciones mencionadas en el párrafo anterior, hemos examinado por separado las diferentes situaciones que podemos encontrar dependiendo de la magnitud de las interacciones presentes.

CASO A: INTERACCIONES ANTIFERROMAGNETICAS INTENSAS Y MENORES O DEL ORDEN DE LAS FERROMAGNETICAS.

⁴ Como esta discusión la estamos haciendo fijándonos en las representaciones reducidas resultará más conveniente expresar los parámetros de canje en Kelvins en lugar de cm^{-1} . La equivalencia entre ambas unidades es $1 \text{ cm}^{-1} = 1.44 \text{ K}$. Este criterio lo mantendremos a lo largo de todo el capítulo.

Los datos teóricos de las cadenas alternadas con $0 \leq \alpha \leq 5$ se han podido ajustar en el rango de temperaturas comprendido entre la temperatura mínima calculada (que depende del valor de α)⁵ y $T_r = 2$, a partir de una expresión racional de la forma:

$$\chi_r = [AT_r^3 + BT_r^2 + CT_r + D] / [T_r^4 + ET_r^3 + FT_r^2 + GT_r + H] \quad [1]$$

donde A-H son los parámetros del ajuste. Dada la definición de la susceptibilidad reducida, el parámetro A debe de ser igual a la unidad. En un primer intento de ajuste observamos que algunos parámetros variaban poco con α . Por lo tanto, en una segunda aproximación éstos parámetros se mantuvieron constantes en los ajustes. (Ver Tabla I) Esto permitió poder ajustar a expresiones polinomiales de 3^{er} grado el resto de los parámetros. Las expresiones finales de estos parámetros se dan en la Tabla II.

$$X_i = x_0 + x_1\alpha + x_2\alpha^2 + x_3\alpha^3 \quad [2]$$

TABLA I

	$\alpha=0$	$\alpha=0.5$	$\alpha=1$	$\alpha=2$	$\alpha=3$	$\alpha=5$
A	1	1	1	1	1	1
B	5	5	5	5	5	5
C	-1	-1	-1	-1	-1	-1
D	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
E	5.334359	4.806937	4.485629	4.09597	3.946706	3.506837
F	0.50	0.48	0.46	0.470796	0.50	0.99058
G	0.035893	0.2200	0.372331	0.449098	0.3789	0.1136731
H	0.328545	0.2040192	0.0738817	-0.036421	-0.05	-0.0315255

⁵ $T_r = 0.05$ para $0 \leq \alpha \leq 0.5$; $T_r = 0.06$ para $\alpha = 1$; $T_r = 0.09$ para $\alpha = 2$; $T_r = 0.15$ para $\alpha = 3$; $T_r = 0.20$ para $\alpha = 5$. Es justamente este incremento de la temperatura reducida mínima en los cuales se pueden llevar a cabo los cálculos lo que hace que para las curvas con $\alpha > 5$ la dicha T_r min esté muy cerca ya del máximo con lo cual es imposible ajustar adecuadamente los datos a la expresión [1]. (ver Figura 4)

TABLA II

	x ₀	x ₁	x ₂	x ₃
A	1	0	0	0
B	5	0	0	0
C	-1	0	0	0
D	.05	0	0	0
E	5.325594255	-1.159230	0.345607875	-0.03730694
F	0.49590684327	-0.019204325	-0.01617412	-0.007954049
G	0.03122723428	0.4824076032	-0.16542419	0.01444681843
H	0.3356334464	-0.3415494867	0.095921671	-0.008455598

En la Figura 3 observamos la dependencia de los coeficientes D, F, G y H con α . En la Figura 4 podemos comprobar el excelente acuerdo entre la expresión [1] y los datos teóricos en la región del máximo de susceptibilidad. En los casos con $\alpha < 1$ el acuerdo es aceptable sólo por encima de $T_r = 0.10$. La expresión [1] es válida, por tanto, para cadenas alternadas F-AF con $0 \leq \alpha \leq 5$, en el rango de temperaturas $T_{\min} < T_r < 2$, con $T_{\min} = 0.08$ (para $0 \leq \alpha \leq 1$), $T_{\min} = 0.10$ (para $1 \leq \alpha \leq 2$), $T_{\min} = 0.15$ para (para $2 \leq \alpha \leq 3$), $T_{\min} = 0.20$ (para $3 \leq \alpha \leq 5$).

CASO B: INTERACCIONES FERROMAGNETICAS MAYORES QUE LAS ANTIFERROMAGNETICAS

Se han analizado casos con α comprendida dentro del rango $2 < \alpha \leq 8$. Hemos ajustado el comportamiento magnético de estas cadenas a ecuaciones del tipo [1] con los siguientes valores (Tabla III).

TABLA III

	$\alpha=2$	$\alpha=3$	$\alpha=4$	$\alpha=5$	$\alpha=6$	$\alpha=7$	$\alpha=8$
A	1	1	1	1	1	1	1
B	5	5	5	5	5	5	5
C	11.855607	11.6752777	12.873936	14.2643	15.739563	16.32639	15.2346
D	-1.144956	-1.063320	-1.03	-1.0525	-1.065	-1.1	-1.15
E	4.793895	4.58707544	4.3124066	4.064198	3.80417016	3.5495091	3.293973
F	10.589261	9.299664922	10.1182546	11.270063	12.762052	13.688405	13.415925
G	1.501280	3.0422027	3.6567686	4.084947	4.2477699	4.0494609	3.395334
H	1.797928	0.98310198	0.84922831	0.809656	0.885354	0.91507288	0.798788

Los coeficientes pueden ajustarse a polinomiales de 3 grado de la forma [2]:

Los coeficientes x_i se muestran en la Tabla IV

TABLA IV

	x_0	x_1	x_2	x_3
A	1	0	0	0
B	5	0	0	0
C	18.49535656	-6.1326294	1.63540894	-0.114937
D	-1.476022	0.238098	-0.0394290	0.001851
E	5.3195744	-0.25251758	0	0
F	20.12902219	-7.98423527	1.827504022	-0.116829819
G	-2.696851543	2.7164805741	-0.310485224	0.008341925
H	5.1120826687	-2.478242688	0.457077363	-0.02686769

En la Figura 5 se muestra la evolución de los parámetros C, D, E, F, G y H con α . En la Figura 6 se muestra como esta expresión reproduce satisfactoriamente los datos teóricos.

3. COMPARACION DEL MODELO CON LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES: ANALISIS DEL COMPORTAMIENTO MAGNETICO DE LAS CADENAS $\text{Cu}(\text{TIM})\text{CuCl}_4$ Y $\text{Cu}_2(\text{dmaeox})(\text{N}_3)_2$.

El compuesto $\text{Cu}(\text{TIM})\text{CuCl}_4$.

La síntesis, estructura y propiedades magnéticas fueron recientemente descritas por Willett y col.⁶ La estructura de este compuesto está formada por cationes tetraordinados $\text{Cu}(\text{TIM})^{2+}$ (Figura 7) unidos por aniones tetraédricos CuCl_4^{2-} a través de dos grupos cloruro que actúan como puente. El resultado es una cadena alternada $-(\text{Cu}(\text{TIM})-\text{CuCl}_4)_n$. El puente del anión CuCl_4^{2-} con los dos cationes adyacentes es asimétrico, lo que da lugar a una alternancia de las interacciones magnéticas. El comportamiento es el típico de una cadena alternada F-AF con interacciones ferromagnéticas dominantes: un máximo de χT alrededor de 20 K, seguido por una disminución brusca a menores temperaturas (Figura 8). Los autores analizaron los datos magnéticos a partir de 10 K, utilizando un modelo de dímero ferromagnético corregido con un campo medio para tener en cuenta la interacción antiferromagnética entre dímeros. Este modelo permitió estimar de forma aproximada los valores de las dos interacciones ($J_{\text{inter}} = -5.2$ K; $J_{\text{intra}} = 26.6$ K). Dado que ambas interacciones son del mismo orden de magnitud, no parece demasiado adecuado modelizar este sistema a partir de una aproximación del tipo campo medio.

El modelo de la cadena F-AF que acabamos de desarrollar permite reproducir muy satisfactoriamente el comportamiento observado en todo el rango de temperaturas (hasta 4.2 K. En la Figura 8 se muestra en línea continua el mejor ajuste conseguido. Los parámetros resultantes del ajuste son: $J_1/k = -7.5$ K, $J_2/k = 22.5$ K, $g = 2.1$.

El compuesto $\text{Cu}_2(\text{dmaeox})(\text{N}_3)_2$.

Su estructura consiste en cadenas de entidades dímeras centrosimétricas unidas a través de puentes azida (ver Figura 9-a). La coordinación de los cobres es piramidal de base cuadrada, situándose dichas bases en un plano. Cada cobre está enlazado al (dmaeox) y a dos azidas puente, una de las cuales se sitúa en la posición apical. Los datos magnéticos en el rango 80 K-300 K muestran un aumento continuo de la susceptibilidad molar al aumentar la temperatura (Figura 10), lo que está de acuerdo con el elevado acoplamiento antiferromagnético de dos iones $\text{Cu}(\text{II})$ vecinos a través del grupo (dmaeox). Este comportamiento se puede comparar con el del

⁶ Vasilevsky, I; Rose, N. R.; Stenkamp, R.; Willett, R. D., *Inorg. Chem.* 1991, 30, 4082.

compuesto relacionado $\text{Cu}_2(\text{dmaeox})(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ que contiene únicamente a las entidades dimeras Cu_2 (Figura 9-b). Como podemos observar las dos curvas de susceptibilidad muestran una evolución similar con la temperatura, pero los datos de las cadena se sitúan siempre por encima de los del dímero. Esto puede ser consecuencia de la presencia de un acoplamiento ferromagnético entre las entidades dimeras de la cadena.

Nos encontramos, en una situación para la cual las interacciones antiferromagnéticas son muy intensas y, por tanto, dominantes frente a las ferromagnéticas. Como ya señalamos, para estos casos el comportamiento magnético es poco sensible a la magnitud del acoplamiento ferromagnético, lo que se debe reflejar en los resultados de los ajustes. Así, observamos que los datos experimentales se pueden ajustar aceptablemente y con acuerdos similares a partir de varios conjuntos de parámetros en los que la relación $J_2/|J_1|$ puede tomar valores comprendidos entre 0.1 y 1 (Ver Tabla V). Para realizar estos ajustes hemos utilizado la expresión [1] convenientemente modificada para expresarla en términos de susceptibilidad magnética molar, a la cual le hemos añadido un término paramagnético que tiene en cuenta la presencia de una pequeña proporción de impurezas monoméricas, y el TIP del ion $\text{Cu}(\text{II})$ (60×10^{-6} emu/mol de $\text{Cu}(\text{II})$):

$$\chi_M = (1-p)[N_A g^2 \mu_B^2 / 2k] \chi_T / |J| + p[N_A g^2 \mu_B^2 / 2k] / T + \text{TIP} \quad [3]$$

donde p representa la proporción de impureza paramagnética que se supone que tiene el mismo peso molecular que la entidad $\text{Cu}_2(\text{dmaeox})(\text{N}_3)_2$. Estos resultados se pueden comparar con los obtenidos para la entidad dímica, en la cual los parámetros obtenidos a partir de la ecuación de Bleaney-Bowers son: $J/k = -810$ K y $g = 2.24$ (Figura 10). Como podemos observar la variación del acoplamiento antiferromagnético al pasar del dímero a la cadena es menor del 10%, lo que está de acuerdo con el hecho de que la entidad dímica $\text{Cu}_2(\text{dmaeox})(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ conserve su geometría en ambos compuestos.

Tabla V: Caracterización magnética del compuesto $\text{Cu}_2(\text{dmaeox})(\text{N}_3)_2$

$J_2/ J_1 $	$ J_1 /k$ (K)	g	p
1	750	2.15	3.6%
0.5	730	2.25	3.6%
0.2	700	2.25	3.6%
0.1	620	2.25	3.6%

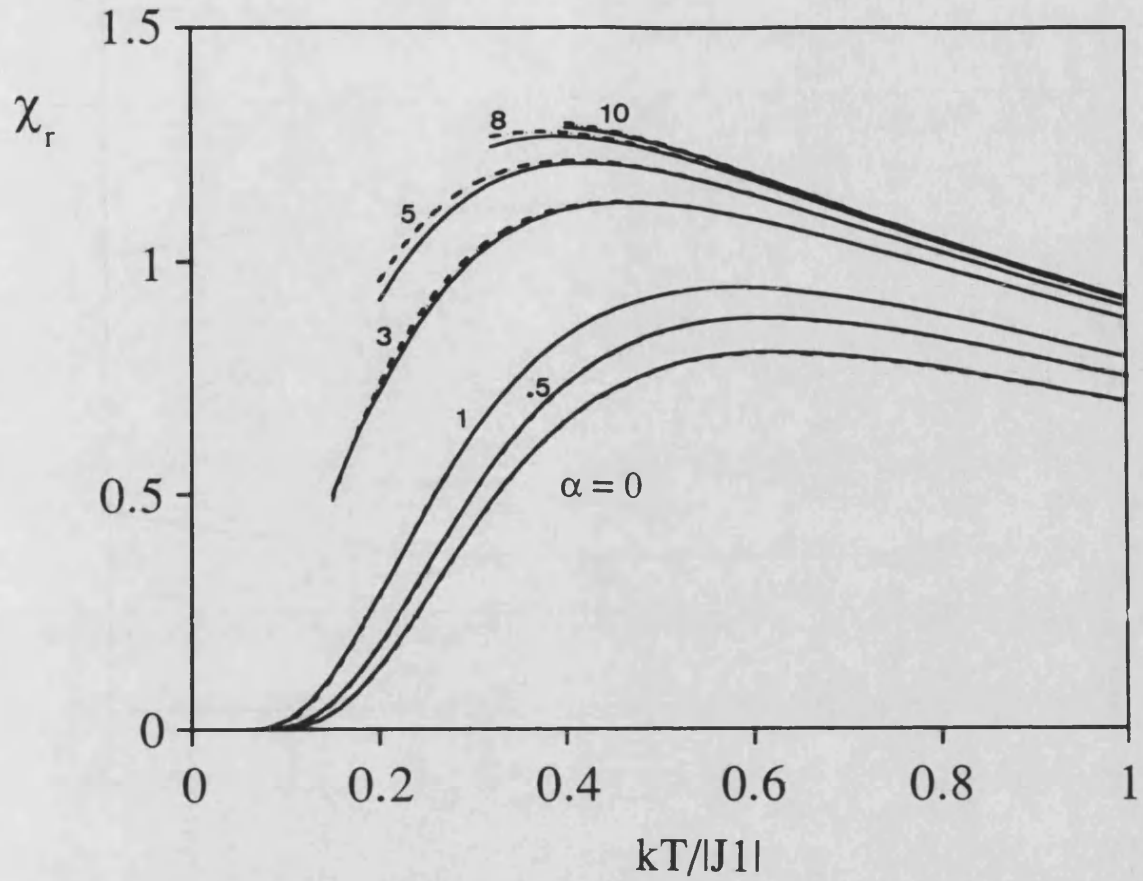


Figura 1.- Evolución de la susceptibilidad reducida (definida en el texto) de anillos de $N=6$ (línea continua) y $N=7$ (línea punteada) para diferentes relaciones del parámetro α .

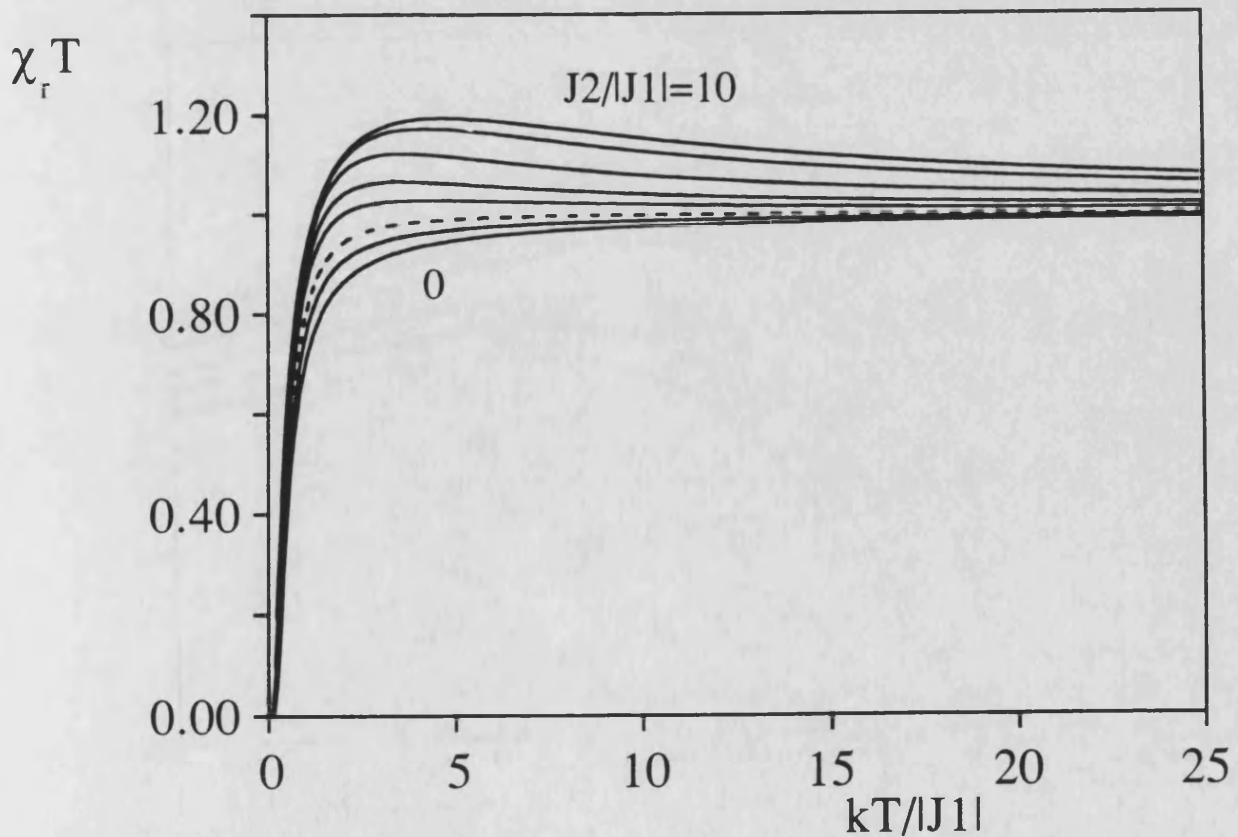


Figura 2.- Evolución del producto $\chi_r T$ de anillos de $N=7$ para diferentes relaciones del parámetro α . Se muestra en línea punteada la curva correspondiente a $\alpha=1$. Por debajo de ellas se sitúan las curvas con $\alpha < 1$ (0 y 0.5) y por encima las de $\alpha > 1$ (2, 3, 5, 8 y 10).

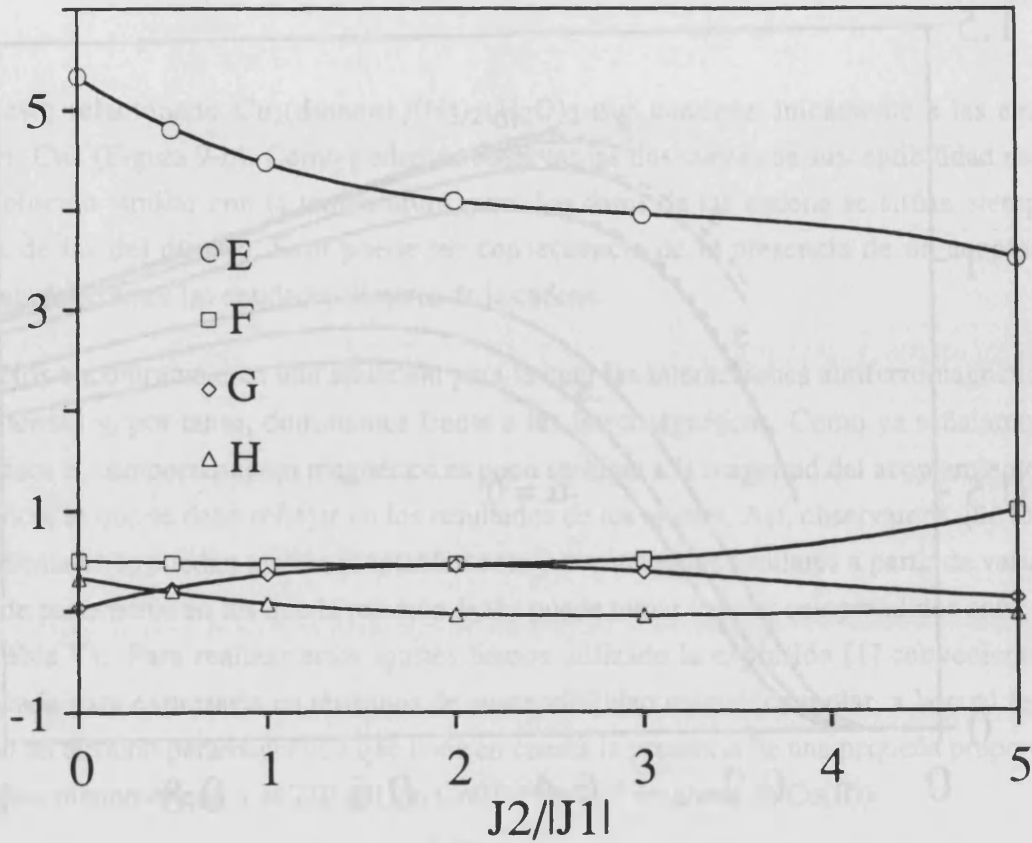


Figura 3.- Dependencia con α de los parámetros E, F, G y H junto con los ajustes a ecuaciones de 3^{er} grado del tipo [2].

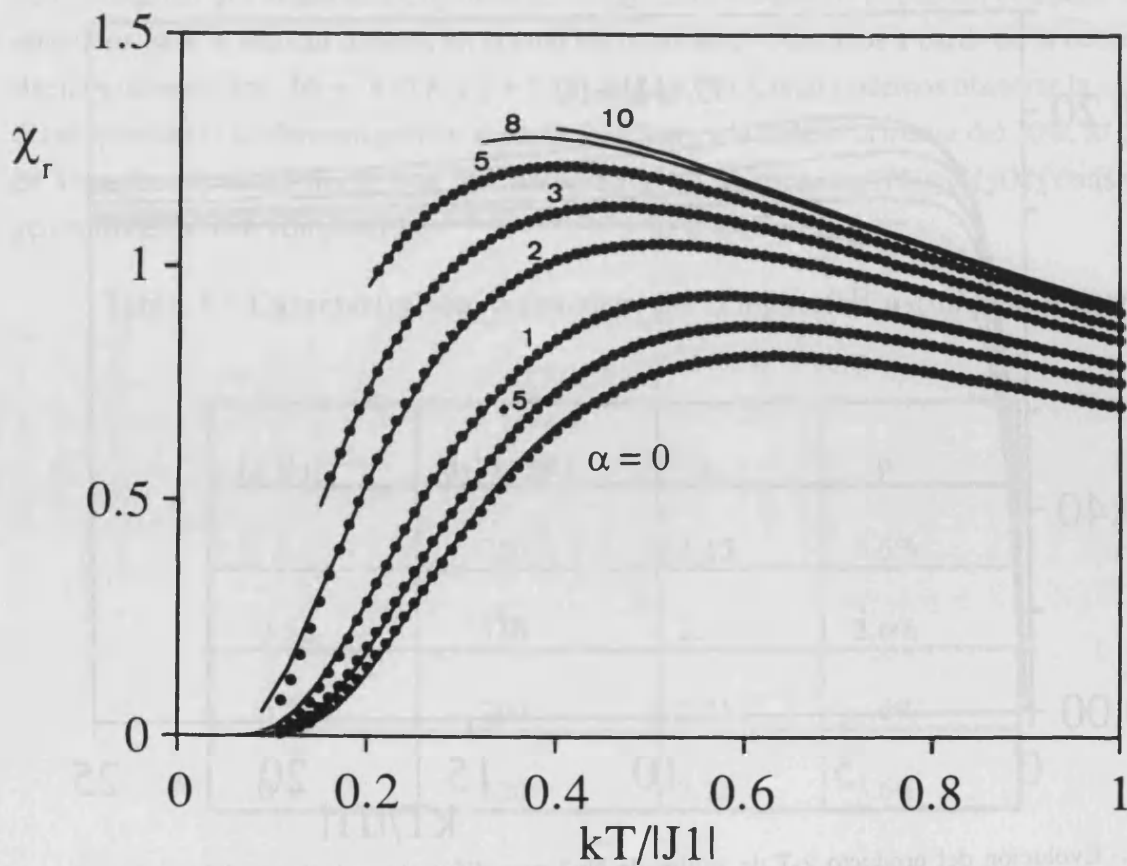


Figura 4.- Evolución de la susceptibilidad reducida para anillos de $N=7$ (línea continua) para diferentes relaciones de α junto con los ajustes obtenidos a partir de funciones racionales del tipo [1].

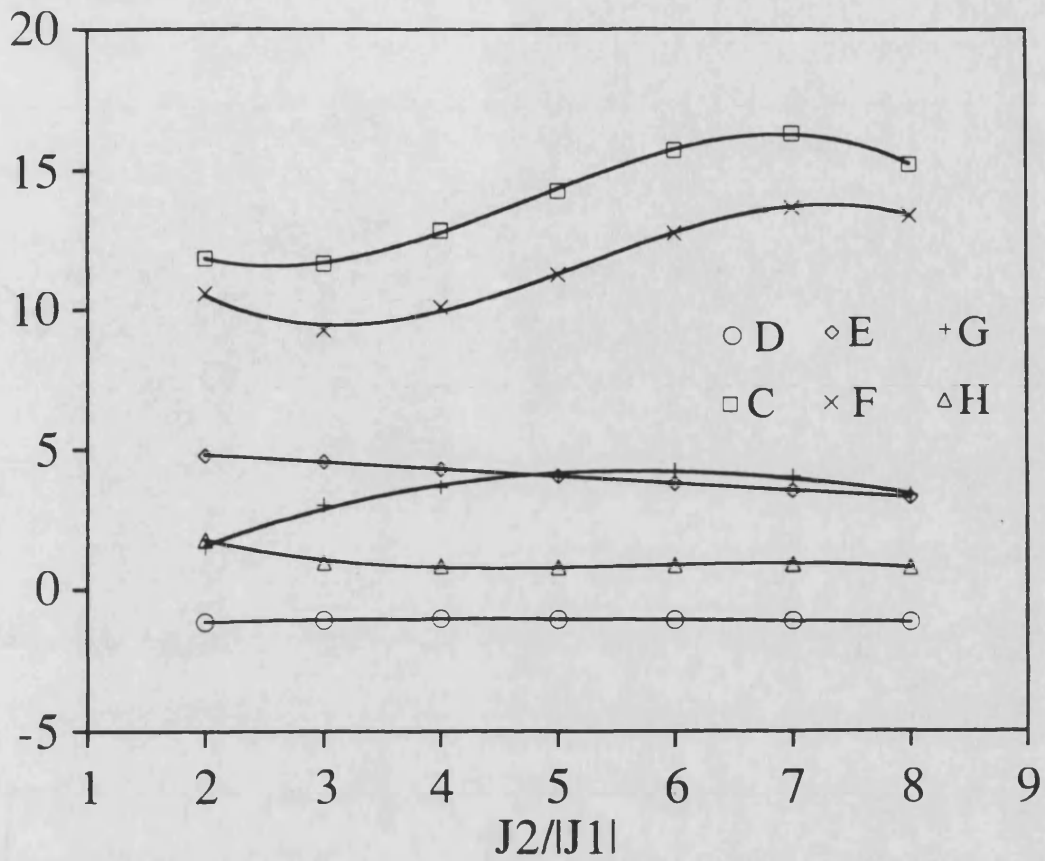


Figura 5.- Dependencia con α de los parámetros C, D, E, F, G y H junto con los ajustes a ecuaciones de 3er grado del tipo [2].

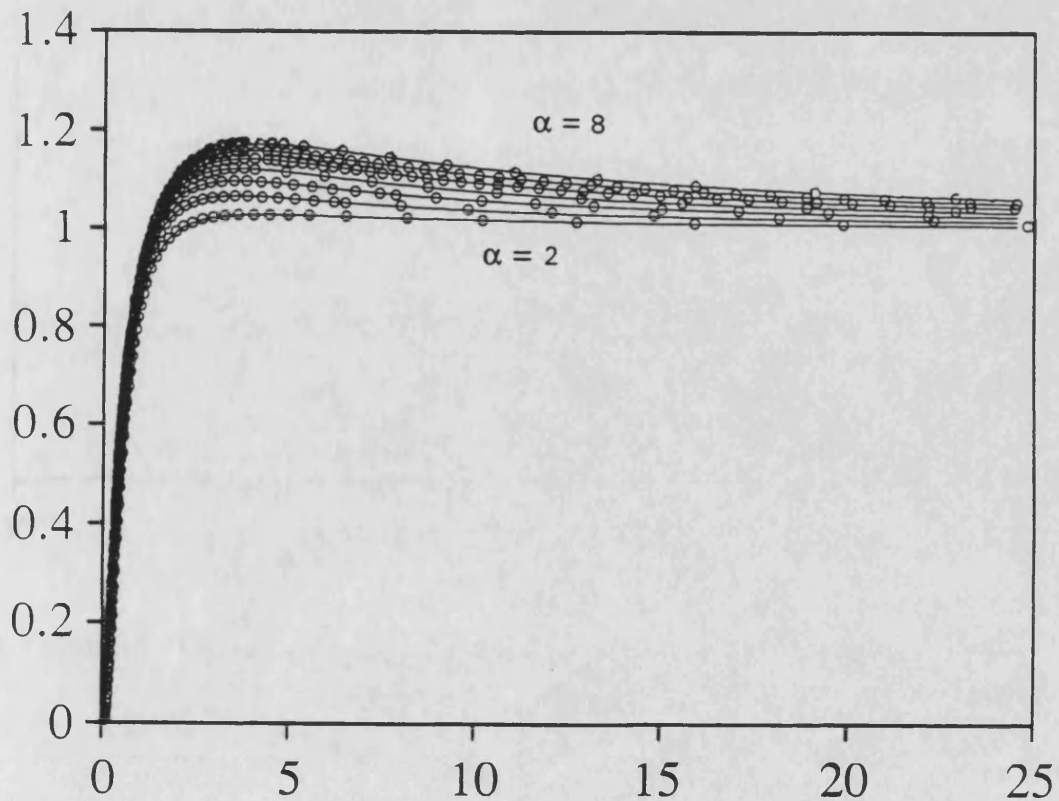


Figura 6.- Evolución del producto $\chi_r T$ de anillos de $N=7$ para valores del parámetro $\alpha > 1$ (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8) junto con el ajuste a funciones racionales del tipo [1].

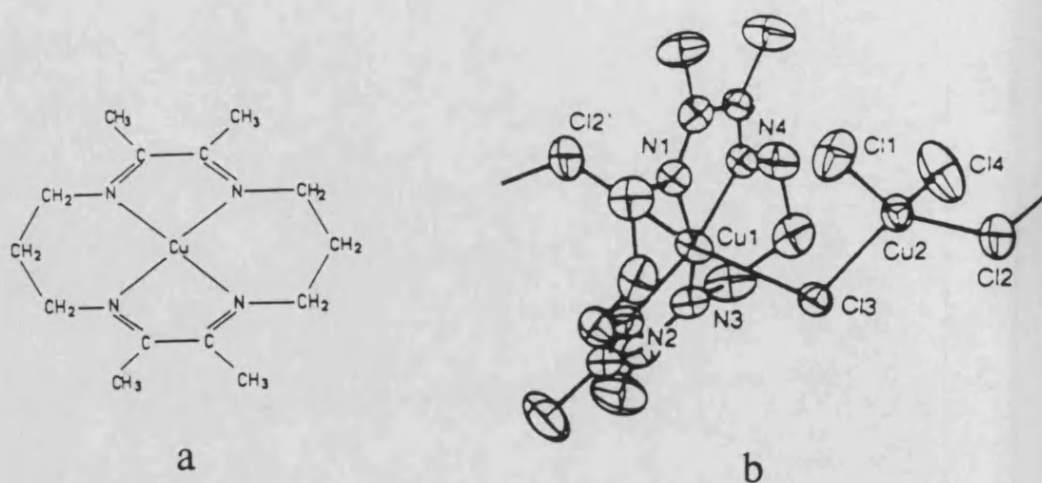


Figura 7.- (a) Ligando TIM. (b) Estructura del compuesto $\text{Cu}(\text{TIM})\text{CuCl}_4$ (Ref. 6) mostrando la estructura de la cadena.

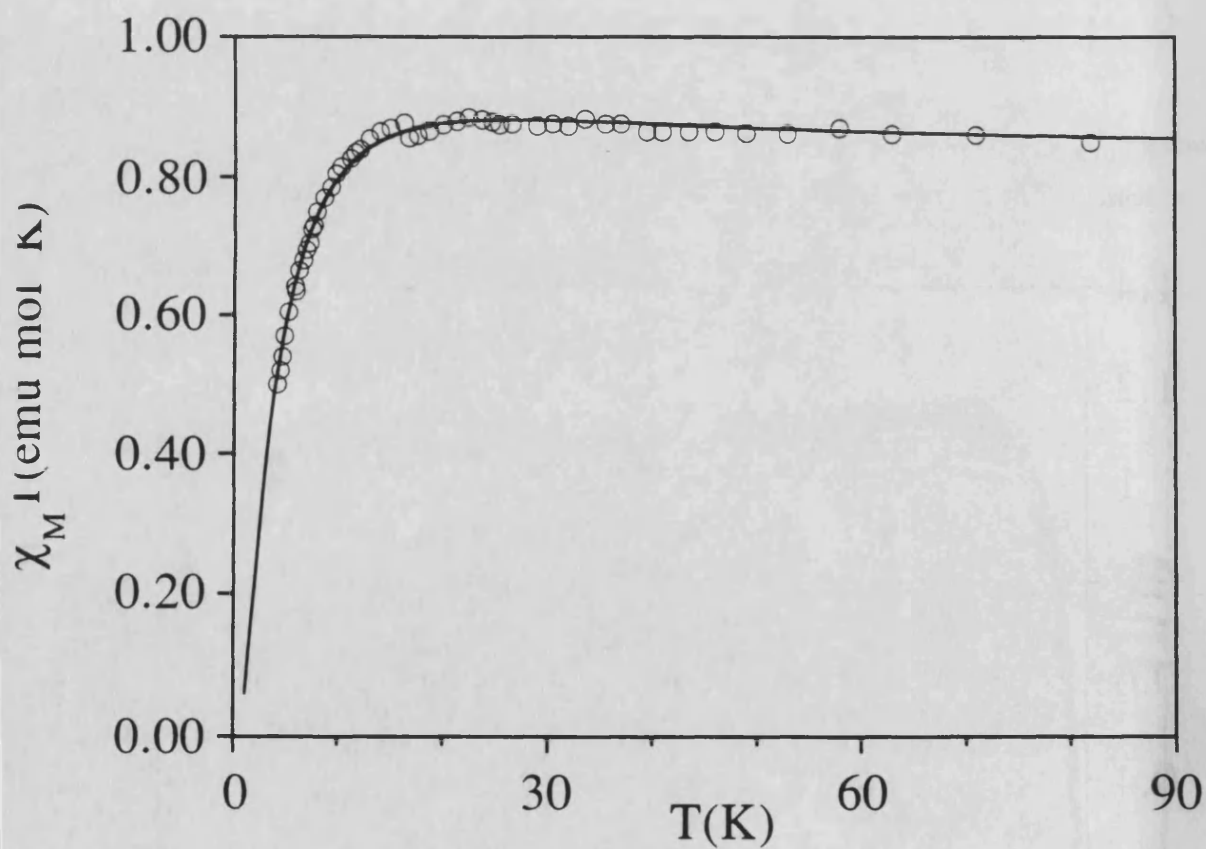


Figura 8.- Ajuste del producto $\chi_M T$ del $\text{Cu}(\text{TIM})\text{CuCl}_4$ a una cadena de Heisenberg F-AF. Los valores del ajuste son $J_1/k = -7.5$ K, $J_2/k = 22.5$ K y $g = 2.1$.

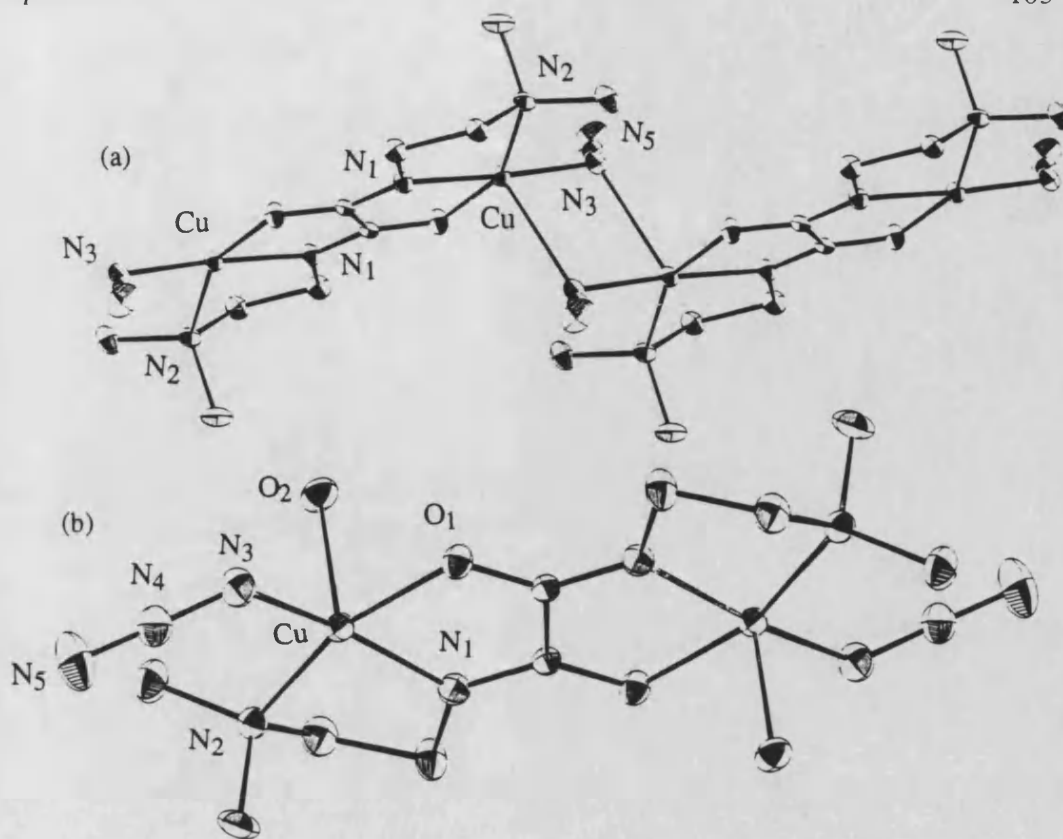


Figura 9.- (a) ORTEP del compuesto $\text{Cu}_2(\text{dmaeox})(\text{N}_3)_2$ mostrando la estructura de las cadenas con puentes azida y (b) ORTEP de la entidad dímica $\text{Cu}_2(\text{dmaeox})(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

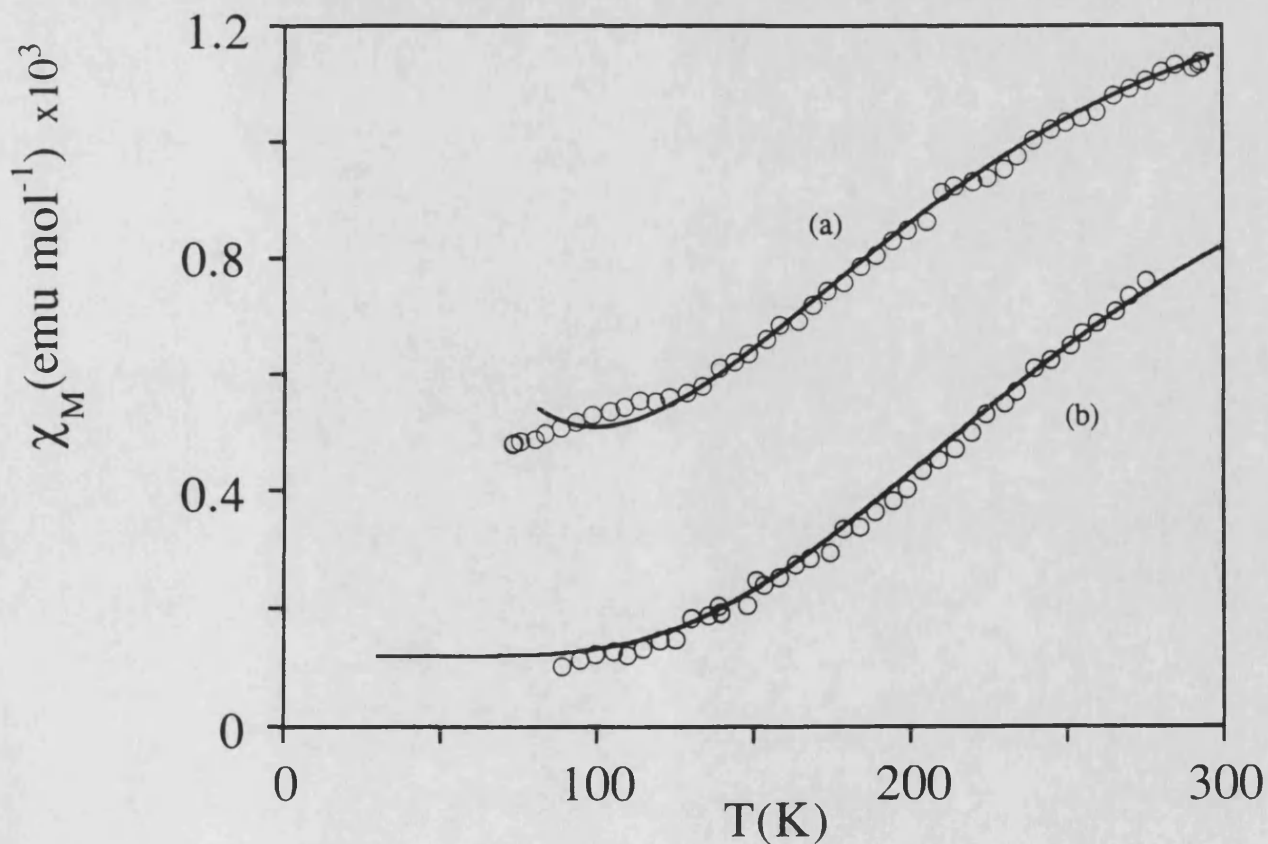


Figura 10.- (a) Susceptibilidad magnética de $\text{Cu}_2(\text{dmaeox})(\text{N}_3)_2$ ajustada a una cadena de Heisenberg F-AF. Los valores del ajuste son: $J_1/k = -750 \text{ K}$, $\alpha=1$, $g=2.2$, $p=3.6\%$. (b) Susceptibilidad magnética de $\text{Cu}_2(\text{dmaeox})(\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ajustada a la ecuación de Bleaney-Bowers con $J/k=-810 \text{ k}$ y $g=2.24$.

CAPITULO III

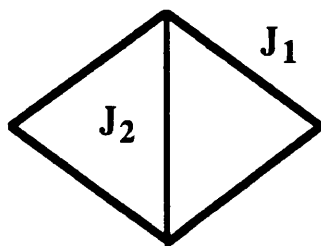
Frustración de spin en sistemas magnéticos monodimensionales

Frustración de spin en sistemas magnéticos monodimensionales

1.- INTRODUCCION

Cuando un centro magnético se encuentra sometido a la influencia de dos centros vecinos que tienden a orientar el spin del primero en direcciones opuestas decimos que el spin está frustrado. La frustración de spin es un fenómeno bien conocido para redes extendidas que está presente en los vidrios de spin¹, en materiales con ordenamientos magnéticos exóticos (estructuras helicoidales, cónicas, etc.)², e incluso en los materiales superconductores cerámicos³.

El sistema más sencillo que puede presentar frustración de spin es la entidad triangular. Si consideramos que las interacciones entre los tres spines del triángulo son antiferromagnéticas el sistema estará frustrado ya que los tres spines no podrán estar orientados simultáneamente en direcciones opuestas. La consecuencia de la frustración en entidades polinucleares es la de estabilizar estados de spin intermedios. Por ejemplo, en una entidad tetranuclear de spines $S = 1/2$ como la representada en el Esquema I, la orientación relativa de los spines dependerá de las intensidades relativas de los dos tipos de interacciones antiferromagnéticas. Así, para $J_2/J_1 < 2$ el estado fundamental es el de spin mínimo ($S = 0$), mientras que para valores mayores de esta relación el spin intermedio $S = 1$ pasa a ser el estado fundamental. Este tipo de resultado está siendo explotado actualmente para la preparación de clusters que contengan un elevado número de electrones desapareados en el estado fundamental (clusters de alto spin)⁴.



Esquema I

En los sistemas monodimensionales el estudio de este fenómeno apenas si ha sido abordado, aunque en la actualidad ya se conocen compuestos con estructuras complejas formadas por cadenas de triángulos que pueden favorecer la frustración de spin⁵. La relativa simplicidad de estos

¹ Sherrington, D; Kirkpatrick, S. *Phys. Rev. B* 1978, 17, 983.

² (a) Harada I.; Mikeska, H.J. *Z. Phys. B* 1988, 72, 391.; (b) Rastelli, E., Tassi, A., Reatto, L. *Physica C* 1979, 97, 1.

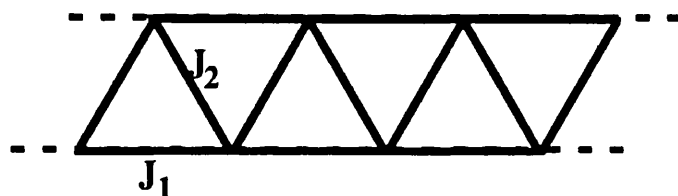
³ Farneth, W.E.; McLean, R.S.; McCarron, E.M; Zuo, F.; Lu, Y.; Patton, B.R.; Eptstein, A.J *Phys. Rev. B*, 1989, 39, 6594.

⁴ Hendrickson, D.N. *et al.* en "Magnetic Molecular Materials" Eds. Gatteschi, D.; Kahn, O; Miller, J.S.; Palacio, F.; NATO ASI Series. Vol E198; Kluwer 1991.

⁵ Por el momento, únicamente se han modelizado cadenas triangulares de Ising formadas por spines $S=1/2$ (Angelov, S.; Drillon, M.; Zhecheva, E.; Stoyanova R.; Belaiche, M.; Derory, A.; Herr, A. *Inorg. Chem.* 1992, 31

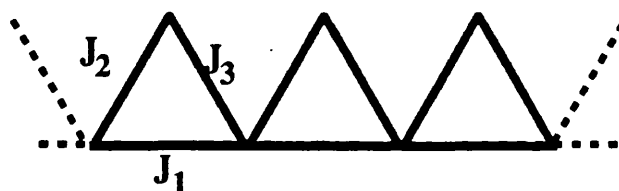
sistemas puede permitir desarrollar los modelos necesarios para analizar y comprender los comportamientos magnéticos de los mismos.

En este capítulo abordamos la modelización de cadenas triangulares de Heisenberg formadas por spines $S = 1/2$ o por spines clásicos. En el primer caso el sistema magnético considerado está formado por una cadena doble en la cual cada spin interactúa con los dos vecinos de la misma cadena (interacción J_1) y con dos vecinos más de la cadena vecina (interacción J_2):



Esquema II

En la aproximación de spines clásicos el sistema magnético considerado es el formado por una cadena de triángulos (con tres interacciones diferentes J_1 , J_2 y J_3) que comparten dos de los tres vértices:



Esquema III

Esta aproximación permite obtener una expresión exacta de la susceptibilidad magnética que es utilizada para analizar las propiedades magnéticas del compuesto $\text{MnMn}(\text{CDTA}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

2.- CADENAS FRUSTRADAS DE HEISENBERG DE SPIN $S = 1/2$.

Al igual que en las cadenas alternadas (antiferro/antiferro) de spin $S = 1$ y en las cadenas alternadas (ferro/antiferro) de spin $S = 1/2$, para determinar el comportamiento magnético de las cadenas frustradas de Heisenberg de spin $S = 1/2$ utilizaremos el procedimiento numérico de Bonner y Fisher. Para ello, es suficiente con considerar en los anillos, además de las interacciones entre próximos vecinos, las interacciones entre segundos vecinos. Desde este punto de vista, la

1514), o por spines alternados $[1/2-S]$ (Benelli, C.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Pardi, L.; Rey P. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 4223). El primer modelo ha sido aplicado en el análisis de las propiedades magnéticas de la cadena doble triangular $\text{Co}(\text{OH})(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$. El segundo modelo se ha utilizado en el análisis del comportamiento magnético de la cadena lineal $\text{Gd}(\text{hfac})_3\text{NITiPr}$ (NITiPr = 2-isopropil-4,4,5,5-tetrametil-4,5-dihidro-1H-imidazolil-1-óxido 3 óxido) para tener en cuenta las interacciones entre segundos vecinos.

interacción entre próximos vecinos se correspondería con J_2 en el Esquema II, mientras que la interacción entre segundos vecinos se correspondería con J_1 . Como ya dijimos en el capítulo anterior, el anillo de mayor tamaño que se puede calcular por este procedimiento tiene $N = 7$ pares de spines $S = 1/2$.

A la vista del Esquema II podemos imaginar dos tipos de situaciones diferentes con frustración de spin:

- (i) cuando la interacción J_2 es ferromagnética y la J_1 es antiferromagnética, y
- (ii) cuando ambas interacciones, J_1 y J_2 , son antiferromagnéticas.

A continuación examinaremos los comportamientos magnéticos de estas dos situaciones, y los compararemos con los resultados obtenidos a partir del modelo de Ising.

2-1.-Cadenas frustradas ferro/antiferro.

En la Figura 1 se representan los comportamientos magnéticos de anillos de spin $S = 1/2$ de diferentes tamaños ($N = 4, 5, 6, 7$) para el caso $J_2/|J_1| = 1$. Como podemos observar, los anillos con $N = \text{par}$ presentan un máximo de susceptibilidad y una disminución rápida de χ que se aproxima a cero cuando $T \rightarrow 0$, de acuerdo con un estado fundamental $S = 0$. Por el contrario, los anillos con $N = \text{impar}$ presentan una divergencia de la susceptibilidad al aproximarse T a cero, lo que indica que el estado fundamental tiene un spin diferente de cero. Este tipo de comportamiento es general y se puede comprender fácilmente en el límite de $J_1 = 0$, ya que entonces el anillo de $2N$ spines se reduce a dos anillos independientes de longitud N (par o impar).

La observación anterior dificulta el cálculo del comportamiento del sistema infinito ya que las curvas pares e impares que se han podido calcular convergen muy lentamente a temperaturas menores de $kT/|J_1| = 0.4$. Por tanto, será necesario diseñar un procedimiento de extrapolación que permita extender el rango de temperaturas en el cual la curva límite se pueda estimar con la suficiente precisión. Para ello, hemos supuesto que la ley de extrapolación del sistema frustrado de Heisenberg es la misma que para el caso de Ising. En este último la solución exacta de la susceptibilidad paralela de la cadena infinita es conocida⁵ [1], lo que permite establecer un test sobre la bondad de la ley de extrapolación elegida.

$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu_B^2}{8kT} \frac{[Z(0)^2 ab + 2(1-a^2)Z(0) + a^3 b^{-1} + a^{-1} b^{-1} - 2a b^{-1}]}{[ER]} \quad [1]$$

donde:

$$Z(0) = b \text{Cosh}(K_2) + \left(\frac{1}{b}\right) + \left[b^2 \text{Senh}(K_2) + 2 \text{Cosh}(K_2) + 2 \right]^{1/2}$$

$$K_1 = \left(\frac{J_1}{2kT} \right) \quad K_2 = \left(\frac{J_2}{2kT} \right)$$

$$b = \exp(K_1) \quad a = \exp(K_2)$$

$$E = \left(\frac{1}{a} \right)^2 + \text{Cosh}(K_1) + \left(\frac{R}{a} \right)$$

$$R = \left(a^2 - \text{Senh}^2(K_1) + 2 \text{Senh}^2(K_1) + 2 \right)^{\frac{1}{2}}$$

A la vista de la evolución de las curvas de susceptibilidad con N parece razonable pensar que la curva límite se puede calcular a partir de una media ponderada de las curvas de $N = 6$ y 7 pares de spines. El problema que hemos de resolver para establecer la ley de extrapolación se reduce entonces a determinar los coeficientes de ponderación. La idea más sencilla es pensar que estos coeficientes deben depender de:

(i) el tamaño del anillo, ya que es de esperar que la curva de 7 pares de spines contribuya en mayor medida a la curva límite que la curva de 6 pares, y

(ii) la rapidez de convergencia de las curvas pares respecto de las impares, ya que podemos suponer que la curva límite tenderá a aproximarse más a aquella serie de curvas (pares o impares) que mayor rapidez de convergencia tenga. Este parámetro lo podemos relacionar con los incrementos de susceptibilidad en cada una de las dos series: $\Delta_P = |\chi_6 - \chi_4|$, $\Delta_I = |\chi_7 - \chi_5|$. Cuanto mayor sea esta diferencia, más lenta será la convergencia.

Con estas consideraciones, la ley de extrapolación que reproduce mejor la solución exacta en el caso de Ising se puede expresar como:

$$\chi_\infty = \frac{[(7)^2 \sqrt{\Delta_P} \chi_7 + (6)^2 \sqrt{\Delta_I} \chi_6]}{[(7)^2 \sqrt{\Delta_P} + (6)^2 \sqrt{\Delta_I}]} \quad [2]$$

En las Figuras 2-6 podemos ver como esta ley permite reproducir muy aceptablemente las curvas de $N = \infty$ del modelo de Ising, incluso en aquellos casos en los que hay cruzamientos importantes entre las dos series de curvas (ver por ejemplo el caso de $J_2/|J_1| = 1.5$).

Para examinar la validez de esta ley de extrapolación en las cadenas de Heisenberg hemos examinado el caso $J_2/|J_1| = 0$. Este caso corresponde al de una cadena lineal antiferromagnética cuya solución numérica fue determinada de forma muy precisa por Bonner y Fisher⁶ para valores

⁶ Bonner, J. C.; Fisher, M. E.; *Phys. Rev.* 1964, 135, 640

de la temperatura reducida superiores a 0.1 (con un error menor del 2%). Como podemos ver en la Figura 7, la solución obtenida con la expresión [2] (línea gruesa) reproduce con una exactitud sorprendente el resultado de Bonner y Fisher (línea discontinua) por encima de $kT/|J_1| = 0.2$.

Así pues, hemos utilizado la ley de extrapolación [2] para determinar los comportamientos límite de las cadenas frustradas de Heisenberg con valores de la relación $J_2/|J_1|$ en el rango 0-2.5. Las curvas extrapoladas (trazos gruesos) junto con los comportamientos de los anillos (trazos finos) se representan en las Figuras 8-11. En la Figura 12 se representan conjuntamente todas las curvas extrapoladas. Como podemos observar, la presencia de un acoplamiento ferromagnético entre cadenas, J_2 , se traduce en un aumento significativo en la altura del máximo de susceptibilidad, que al mismo tiempo se estrecha y se desplaza progresivamente hacia temperaturas menores al aumentar la relación $J_2/|J_1|$. A partir de un cierto valor de la relación $J_2/|J_1|$ este comportamiento de tipo antiferromagnético desaparece para dar lugar a un comportamiento ferromagnético. Esta evolución la podemos ver claramente en la representación del producto $\chi_r T$ vs. T_r (Figura 13). Aparentemente el comportamiento es antiferromagnético para valores de la relación $J_2/|J_1| > 3.5$; a partir de la relación $J_2/|J_1| = 4$ el comportamiento observado es claramente ferromagnético.

El resultado anterior es una buena ilustración del fenómeno de la frustración de spin en estos sistemas 1-d, que muestra como el tipo de ordenamiento de los spines depende de la competición de los dos parámetros de interacción implicados. Este resultado es similar al encontrado con el modelo de Ising para la susceptibilidad paralela (Figura 14). La diferencia entre ambos modelos estriba en el valor crítico de la relación $J_2/|J_1|$ a partir del cual el sistema oscila de un estado fundamental antiferromagnético a uno ferromagnético. Mientras que en el modelo de Ising este valor es 2, en el de Heisenberg la mayor dimensionalidad de los spines interaccionantes hace que este valor aumente a 3.5.

Cadenas frustradas antiferro/antiferro. La evolución de las curvas de susceptibilidad con N para relaciones $J_2/|J_1|$ en el rango de 1 a 2.5 se representa en las Figuras 15-18. Se observa que para cada relación $J_2/|J_1|$, tanto la serie de curvas pares ($N = 4, 6$) como las impares ($N = 5, 7$) presentan un máximo de susceptibilidad y una disminución rápida cuando la temperatura se aproxima a cero, lo que sugiere que el estado fundamental de las cadenas frustradas de este tipo es antiferromagnético ($S = 0$). Por otra parte, se observa que cuando la relación $J_2/|J_1|$ es mayor de 1.5, las diferentes curvas aumentan monótonicamente con N , exhibiendo una convergencia rápida a partir de $kT/|J_1| > 0.2$ (en ese rango de temperaturas las diferencias entre las curvas de $N = 7$ y $N = 6$ son menores del 2%). Esta observación nos permite suponer que, por encima de esta tem-

peratura, las curvas de $N = 7$ pares describirán aceptablemente el comportamiento de la cadena infinita⁷.

Como ya señalamos, para $J_2/J_1 = 0$ la serie de curvas pares se sitúa por debajo de la serie de curvas impares (Figura 2). Por consiguiente, el paso a una situación en la que las curvas aumentan monótonicamente con N , supone pasar por situaciones intermedias en las cuales se den cruzamientos e irregularidades en la evolución de las curvas con N . Esto es lo que ocurre cuando los valores de la relación J_2/J_1 se encuentran lo suficientemente próximos a cero, por ejemplo el caso de $J_2/J_1 = 1$ (Figura 15); en este caso, las curvas se sitúan en el orden $4 < 6 < 5 < 7$. En estas situaciones resulta imposible encontrar ningún procedimiento de extrapolación de las curvas, con lo que hemos de tomar la curva de $N = 7$ para aproximar el comportamiento de la cadena infinita⁸.

En la Figura 19 se representa el comportamiento magnético de los anillos de $N = 7$ pares de spines para diferentes valores de la relación J_2/J_1 . Vemos que la introducción de una frustración en una cadena doble triangular tiene como consecuencia una reducción significativa de la altura del máximo de susceptibilidad, mientras que la posición del máximo se mantiene prácticamente constante; esta reducción es tanto mayor cuanto mayor es la relación J_2/J_1 . Este resultado contrasta con el obtenido a partir del modelo de Ising que predice una evolución mucho más complicada de las curvas al variar la relación J_2/J_1 , observándose unos cambios drásticos tanto en la altura del máximo de susceptibilidad como en su posición (Figura 20).

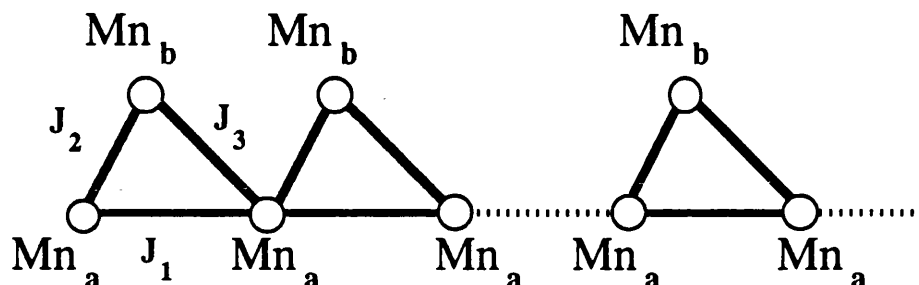
3.- CADENAS FRUSTRADAS DE HEISENBERG DE SPIN CLASICO.

El modelo de spines clásicos es atractivo en la modelización de los sistemas de baja dimensionalidad ya que, al igual que el de Ising, suele permitir encontrar soluciones exactas de la susceptibilidad y de las otras magnitudes termodinámicas de interés. Obviamente, esta aproximación resulta tanto más adecuada cuanto más elevados son los spines que constituyen el sistema 1-d. Así, los compuestos de Mn(II) de spin alto, con una configuración fundamental $S = 5/2$, constituyen los ejemplos típicos de sistemas que se pueden tratar con esta aproximación. En esta parte desarrollaremos un modelo de spines clásicos para analizar el comportamiento magnético de las

⁷ En este caso el diferente tipo de evolución de las curvas con N no permite aplicar el procedimiento de extrapolación desarrollado para el caso antiferro/ferro. Tampoco podemos extrapolar estas curvas ya que se desconoce el tipo de ley de extrapolación (para estos sistemas, la evolución de las curvas correspondientes al modelo de Ising es completamente diferente de la observada para el modelo de Heisenberg, con lo que la ley de extrapolación que se puede establecer a partir de los resultados de Ising no es extrapolable a los resultados de Heisenberg).

⁸ Como vemos en la Figura 21, las curvas de $N = 5, 6$ y 7 pares están muy próximas entre si por encima de $kT/|J_1| = 0.3$, con lo que es de esperar que en ese rango de temperaturas la curva $N = 7$ describa aceptablemente el comportamiento límite del sistema $J_2/J_1 = 1$.

cadenas triangulares de Mn(II) aisladas en el compuesto $\text{MnMn}(\text{CDTA}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y que tienen la siguiente topología de canje:



Los resultados de este trabajo se presentan en los Artículos V y VI. En el primero se desarrolla un modelo que considera nula la interacción J_3 . Con ello el sistema se reduce a una cadena de tipo peine que permite deducir una expresión analítica muy sencilla de la susceptibilidad magnética. Con este modelo se consigue un buen análisis de los datos experimentales del compuesto de manganeso(II), pero sin embargo el valor de los parámetros de canje encontrados no se puede racionalizar fácilmente a partir de la estructura del compuesto. Por ello se desarrolla en el segundo artículo un modelo general que tiene en cuenta las tres interacciones. Con él se puede encontrar un conjunto de parámetros que son más acordes con las características estructurales del compuesto. Al final del Capítulo presentamos como Anexos I y II el desarrollo detallado de los dos modelos de spines clásicos elaborados.

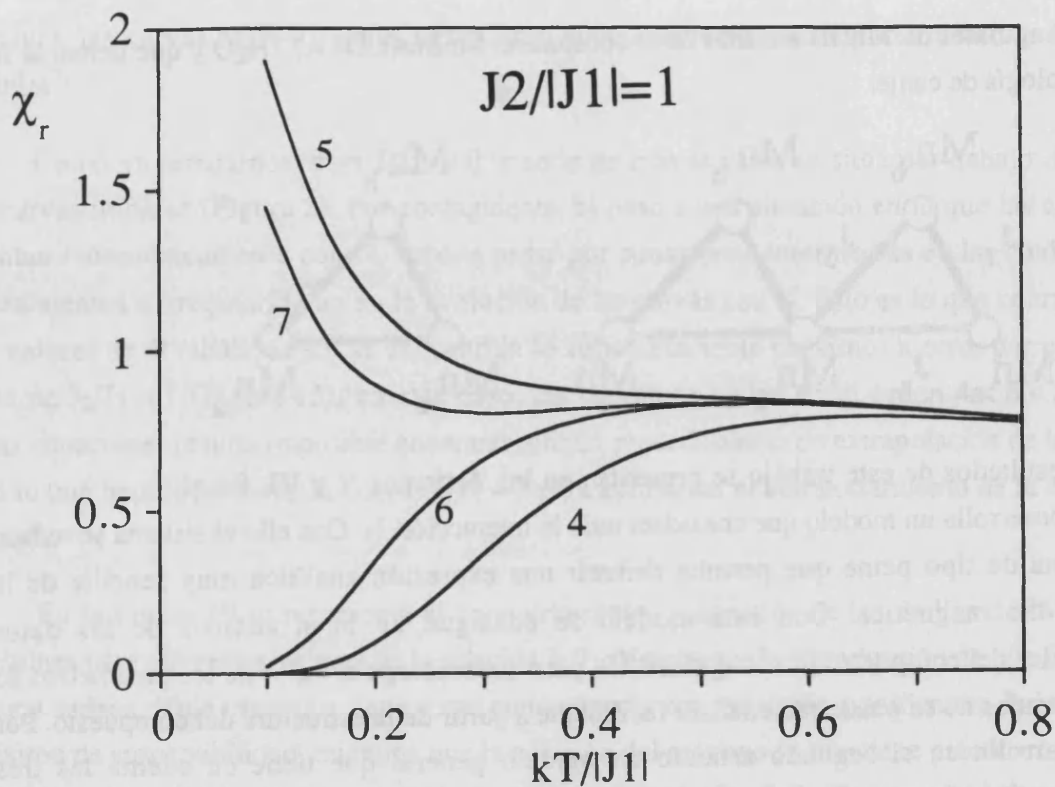


Figura 1.- Caso ferro-antiferromagnético (F/AF). Susceptibilidad magnética para anillos de 4, 5, 6 y 7 pares de espines calculada según el modelo de Heisenberg para la relación de $J_2/|J_1| = 1$.

3.- Cadenas frustradas de Heisenberg de spin clásico.

El modelo de espines clásicos es atractivo en la medida en que permite estudiar los efectos de baja dimensionalidad ya que, al igual que el de Ising, resulta sencillo encontrar soluciones exactas de la susceptibilidad y de las otras magnitudes termodinámicas de interés. Claramente, esta aproximación resulta más adecuada para cadenas más largas con los espines que conforman el sistema $S=1$. Así, los componentes de M y de spin S con sus configuraciones independientes $S = \pm 1/2$ conforman los ejemplos típicos de cadenas que se pueden tratar con esta aproximación. Por esta parte desarrollaremos un modelo de espines $S=1$ para analizar el comportamiento termodinámico de las

En este caso el modelo de espines clásicos es atractivo en la medida en que permite estudiar los efectos de baja dimensionalidad ya que, al igual que el de Ising, resulta sencillo encontrar soluciones exactas de la susceptibilidad y de las otras magnitudes termodinámicas de interés. Claramente, esta aproximación resulta más adecuada para cadenas más largas con los espines que conforman el sistema $S=1$. Así, los componentes de M y de spin S con sus configuraciones independientes $S = \pm 1/2$ conforman los ejemplos típicos de cadenas que se pueden tratar con esta aproximación. Por esta parte desarrollaremos un modelo de espines $S=1$ para analizar el comportamiento termodinámico de las

Como vimos en la Figura 21, las curvas de $N=4, 5, 6, 7$ presentan un comportamiento similar al que se observa en la Figura 20, con la diferencia de que en este caso se comparan las curvas $N=4, 5, 6, 7$ con la curva $N=2$ que es de referencia. El modelo de Heisenberg para cadenas de espines $S=1$ se puede escribir como:

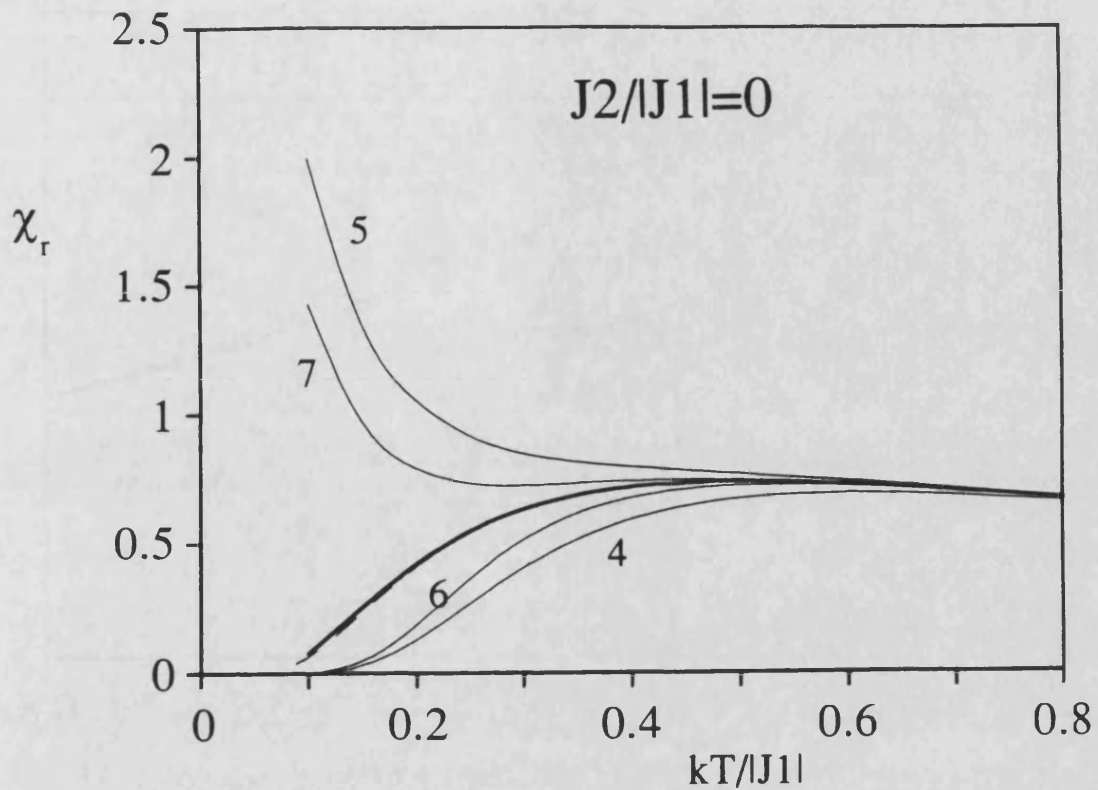


Figura 2.- Susceptibilidad magnética paralela para anillos de 4, 5, 6 y 7 pares de spines para la relación $J_2/|J_1| = 0$ calculados según el modelo de Ising. La curva extrapolada se muestra en trazo grueso y la calculada para una cadena lineal antiferromagnética de Ising en trazo discontinuo.

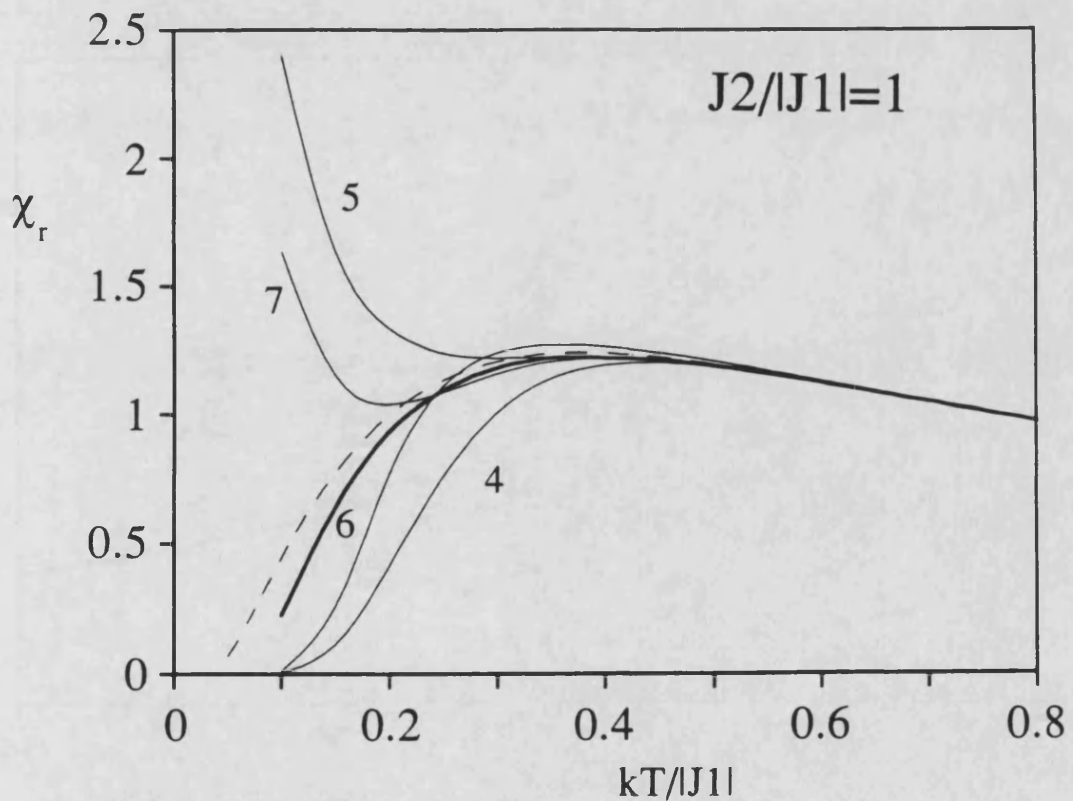


Figura 3.- Caso ferro-antiferromagnético (F/AF). Susceptibilidad magnética paralela para anillos de 4, 5, 6 y 7 pares de spines para la relación $J_2/|J_1| = 1$ calculados según el modelo de Ising. La curva extrapolada se muestran en trazo grueso y la calculada para una cadena lineal antiferromagnética en trazo discontinuo.

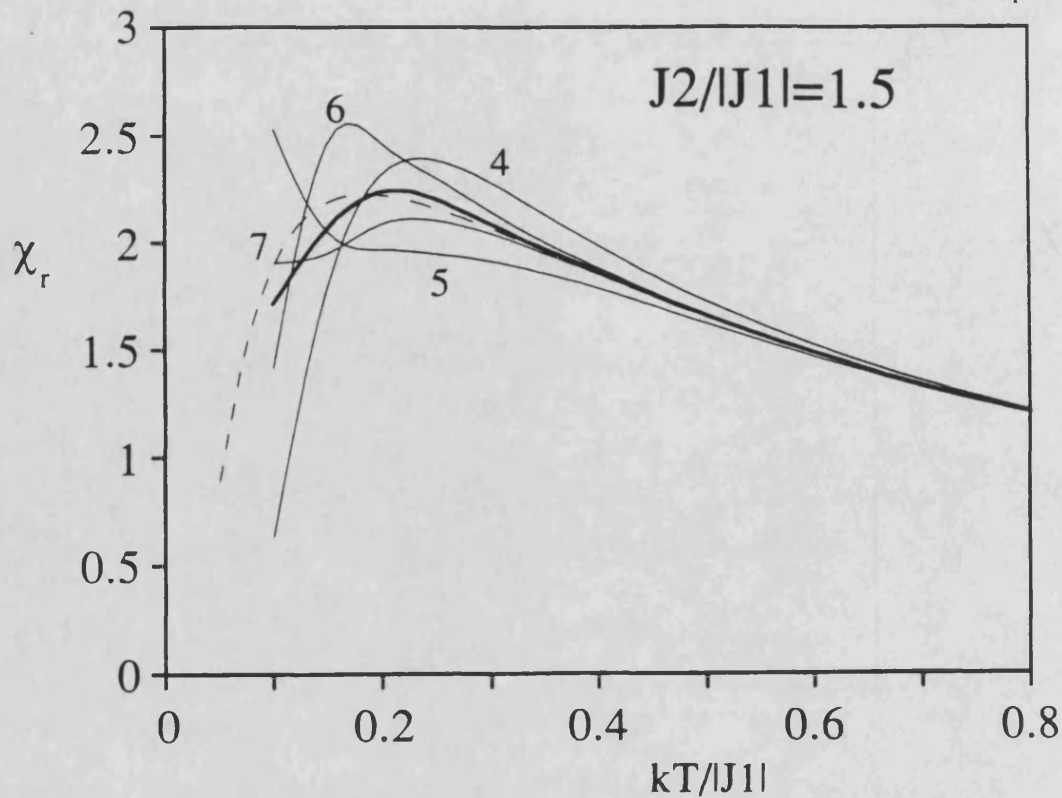


Figura 4.- Caso ferro-antiferromagnético (F/AF). Susceptibilidad magnética paralela para anillos de 4, 5, 6 y 7 pares de spines para la relación $J_2/|J_1| = 1.5$ calculados según el modelo de Ising. La curva extrapolada se muestran en trazo grueso y la calculada para una cadena lineal antiferromagnética en trazo discontinuo.

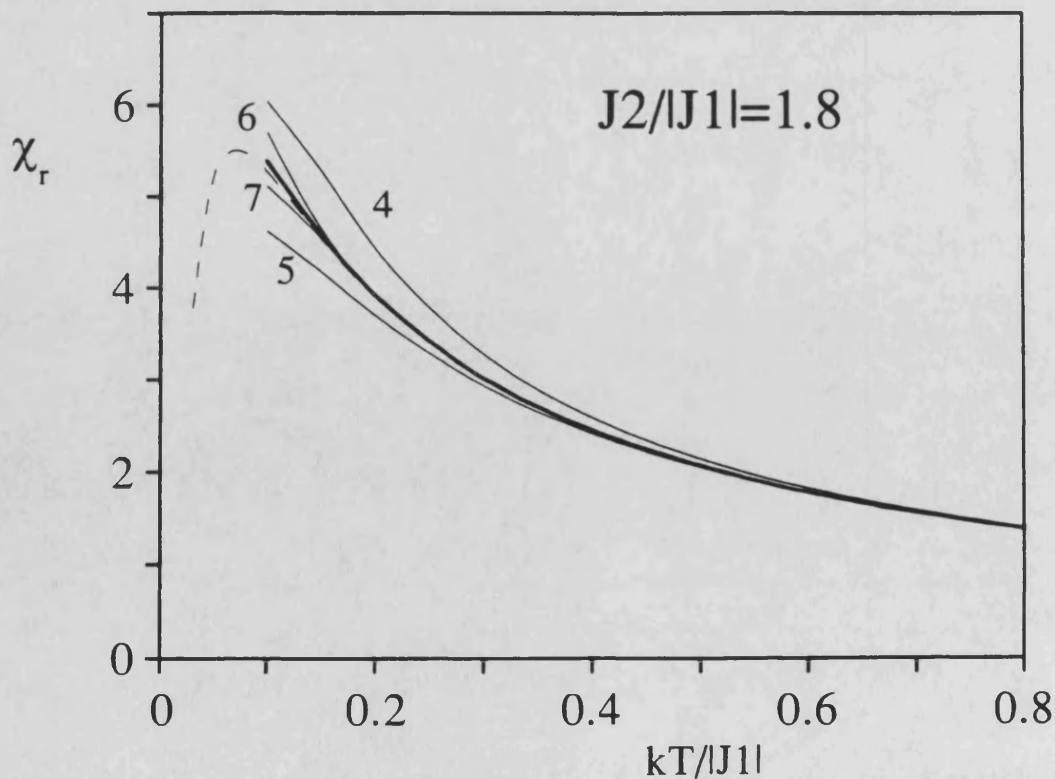


Figura 5.- Caso ferro-antiferromagnético (F/AF). Susceptibilidad magnética paralela para anillos de 4, 5, 6 y 7 pares de spines para la relación $J_2/|J_1| = 1.8$ calculados según el modelo de Ising. La cura extrapolada se muestra en trazo grueso y la calculada para una cadena lineal antiferromagnética en trazo discontinuo.

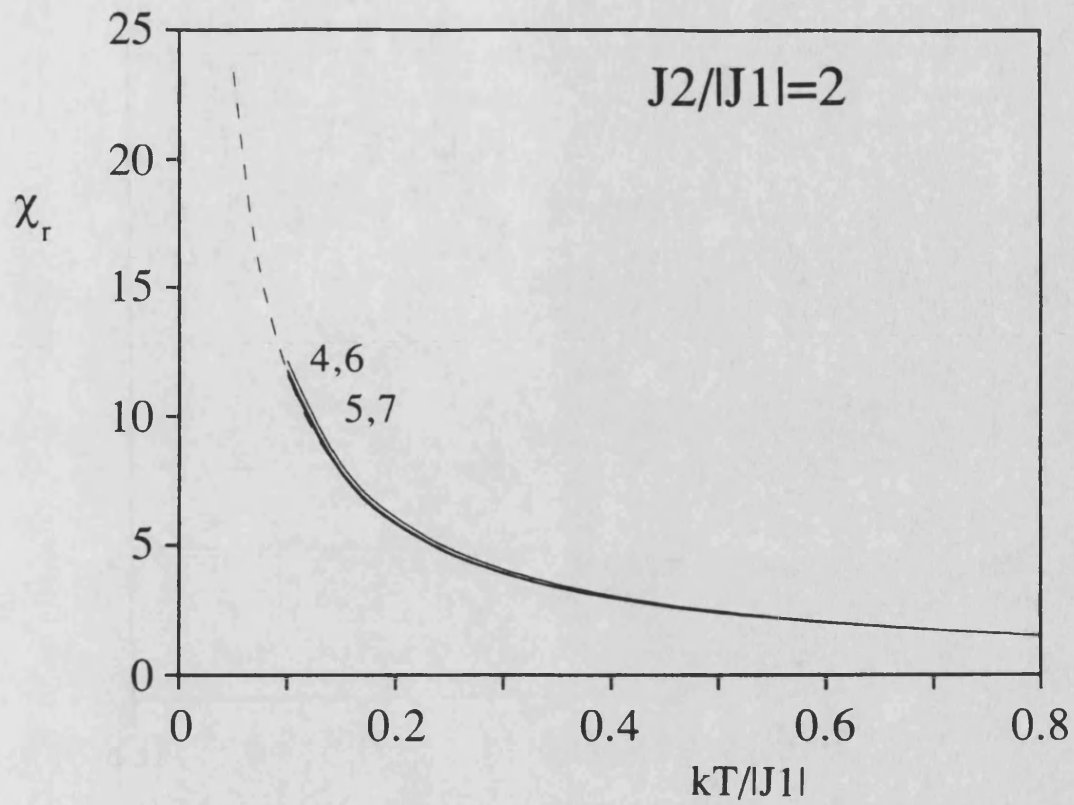


Figura 6.- Caso ferro-antiferromagnético (F/AF). Susceptibilidad magnética paralela para anillos de 4, 5, 6 y 7 pares de spines para la relación $J_2/|J_1| = 2$ calculada según el modelo de Ising. La curva extrapolada se muestra en trazo grueso y la calculada para una cadena lineal antiferromagnética en trazo discontinuo.

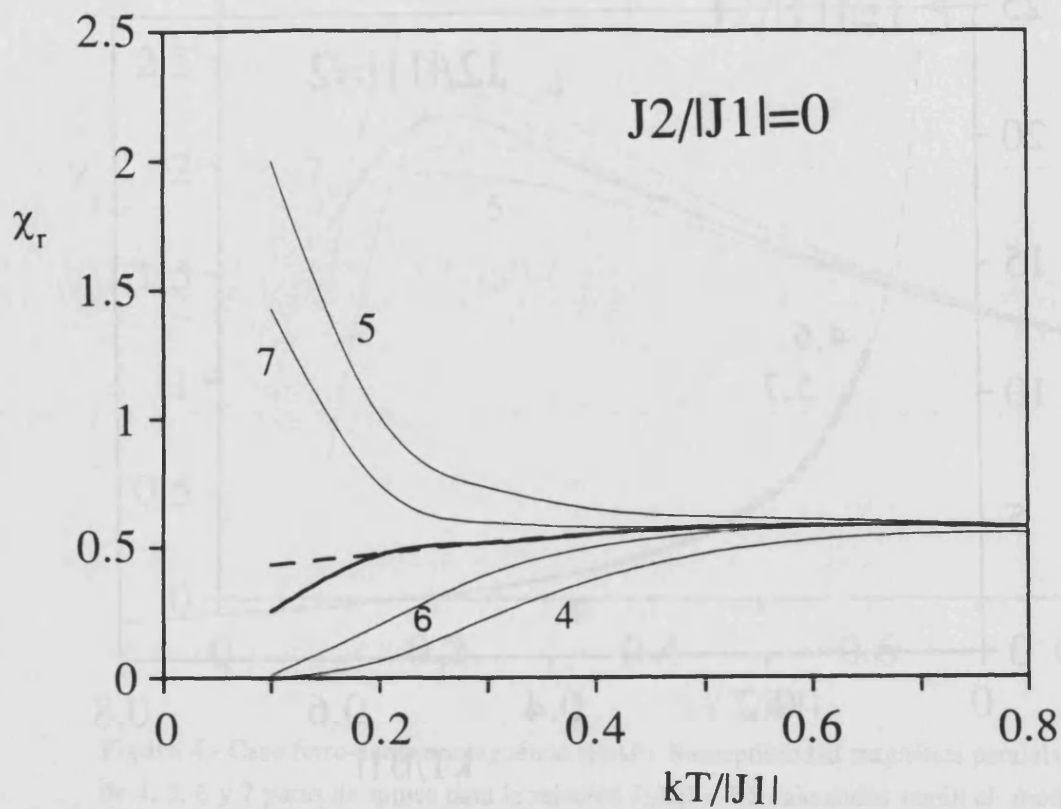


Figura 7.- Susceptibilidad magnética para anillos de 4, 5, 6 y 7 pares de spines, calculada según el modelo de Heisenberg, para la relación $J_2/J_{11} = 0$. La curva extrapolada se muestra en trazo grueso y el resultado de una cadena lineal (Bonner y Fischer, ver texto) en línea discontinua.

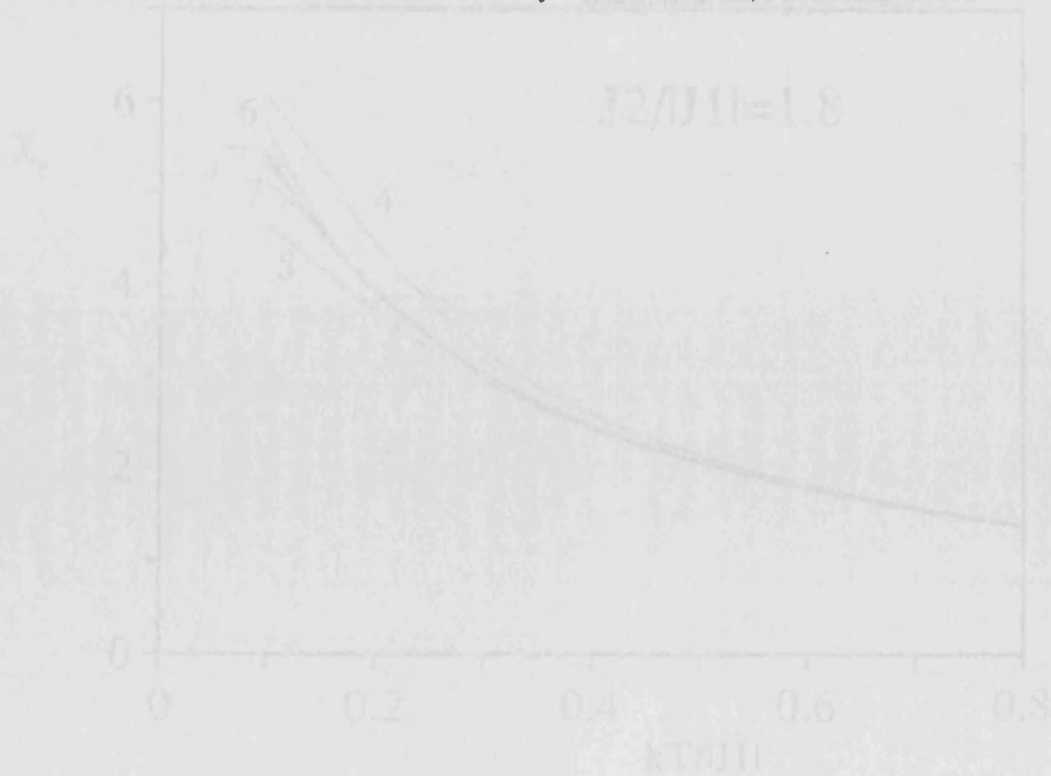


Figura 8.- Caso de un ferrimagneto (I/A). Susceptibilidad magnética para anillos de 4, 5, 6 y 7 pares de spines para la relación $J_2/J_{11} = 1.8$ calculada según el modelo de Lang. La curva extrapolada se muestra en trazo grueso y la calculada para una cadena lineal ferrimagnética en trazo discontinua.

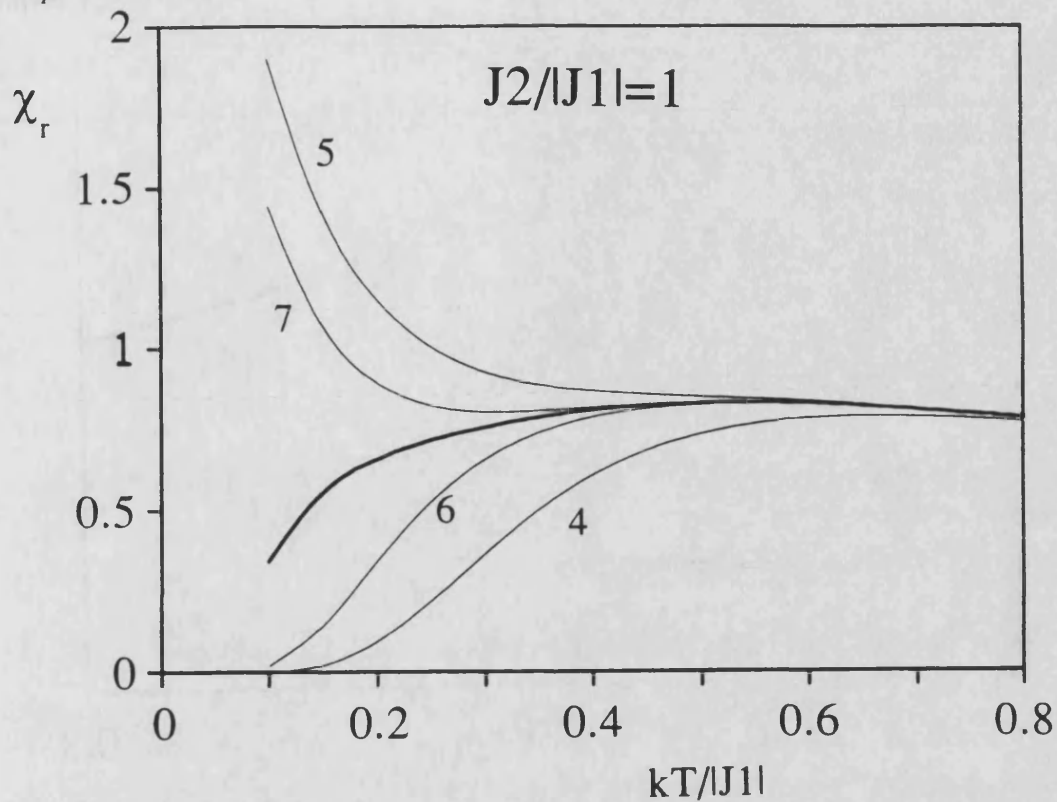


Figura 8.- Caso ferro/antiferro (F/AF). Susceptibilidad magnética para anillos de 4, 5, 6 y 7 pares de spines, calculada según el modelo de Heisenberg para la relación $J_2/|J_1| = 1$. La curva extrapolada se muestra en trazo grueso.

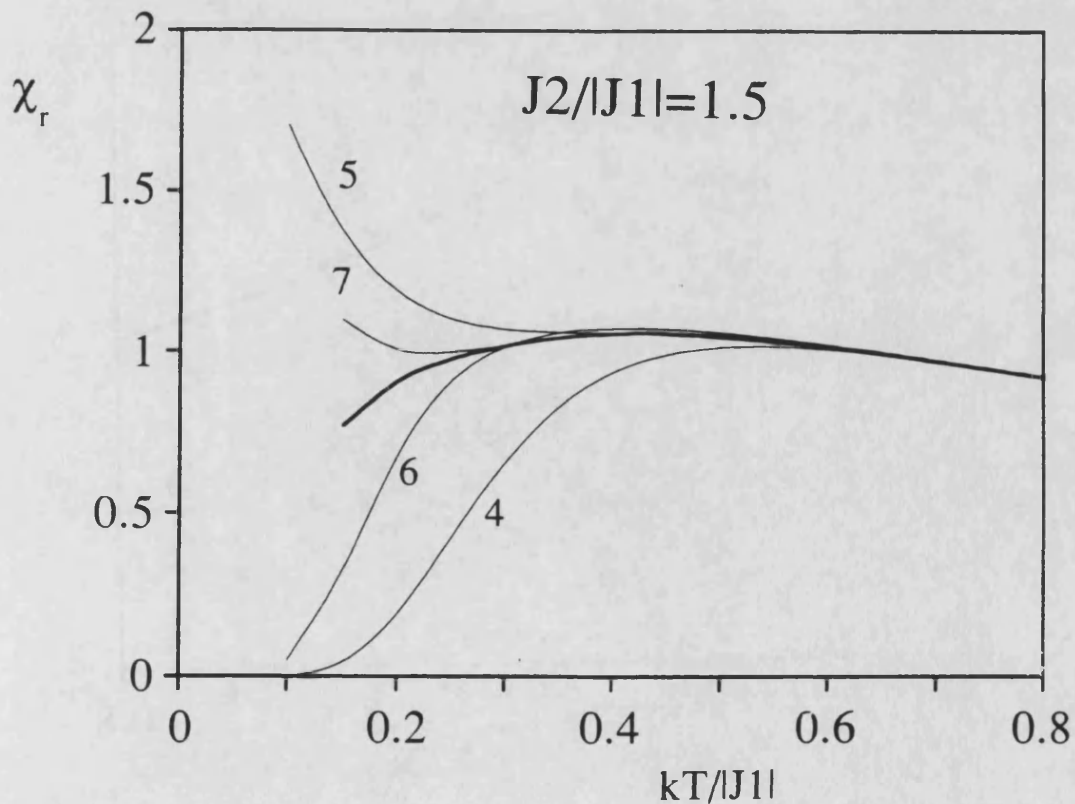


Figura 9.- Caso ferro/antiferro (F/AF). Susceptibilidad magnética para anillos de 4, 5, 6 y 7 pares de spines, calculada según el modelo de Heisenberg para la relación $J_2/|J_1| = 1.5$. Se muestra la curva extrapolada en trazo grueso.

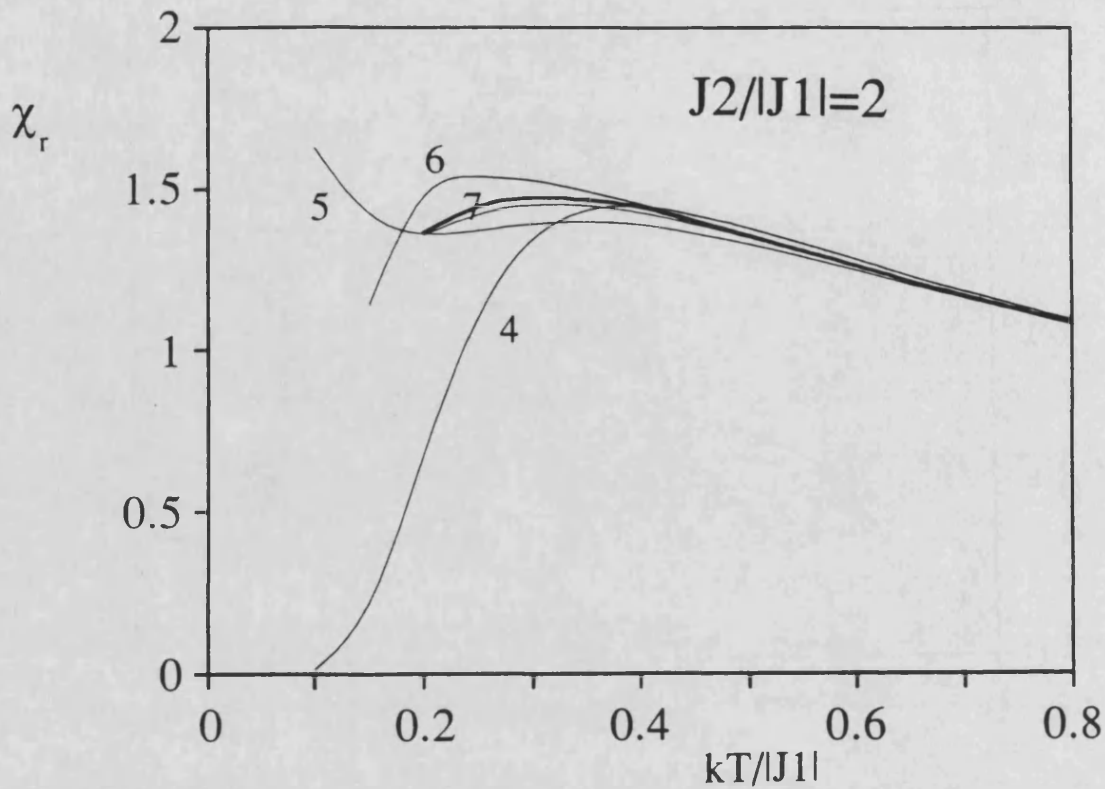


Figura 10.- Caso ferro/antiferro (F/AF). Susceptibilidad magnética para anillos de 4, 5, 6 y 7 pares de espines, calculada según el modelo de Heisenberg para la relación $J_2/|J_1| = 2$. Se muestra la curva extrapolada en trazo grueso.

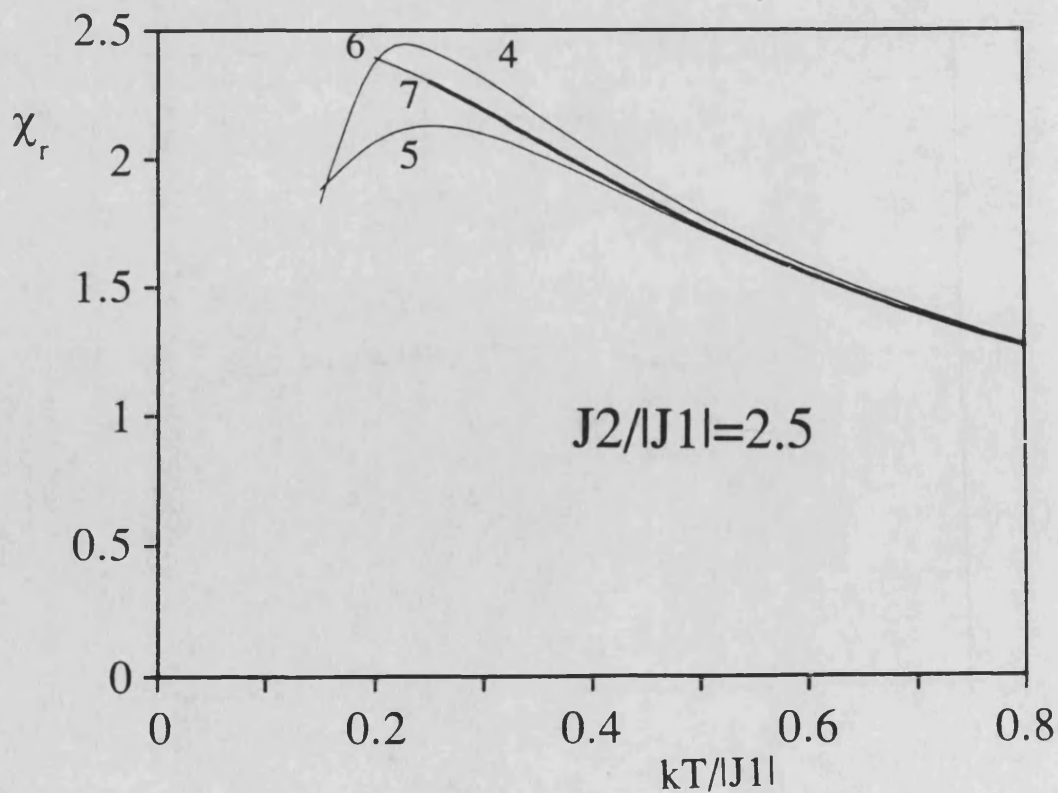


Figura 11.- Caso ferro/antiferro (F/AF). Susceptibilidad magnética para anillos de 4, 5, 6 y 7 pares de espines, calculada según el modelo de Heisenberg para la relación $J_2/|J_1| = 2.5$. Se muestra la curva extrapolada en trazo grueso.

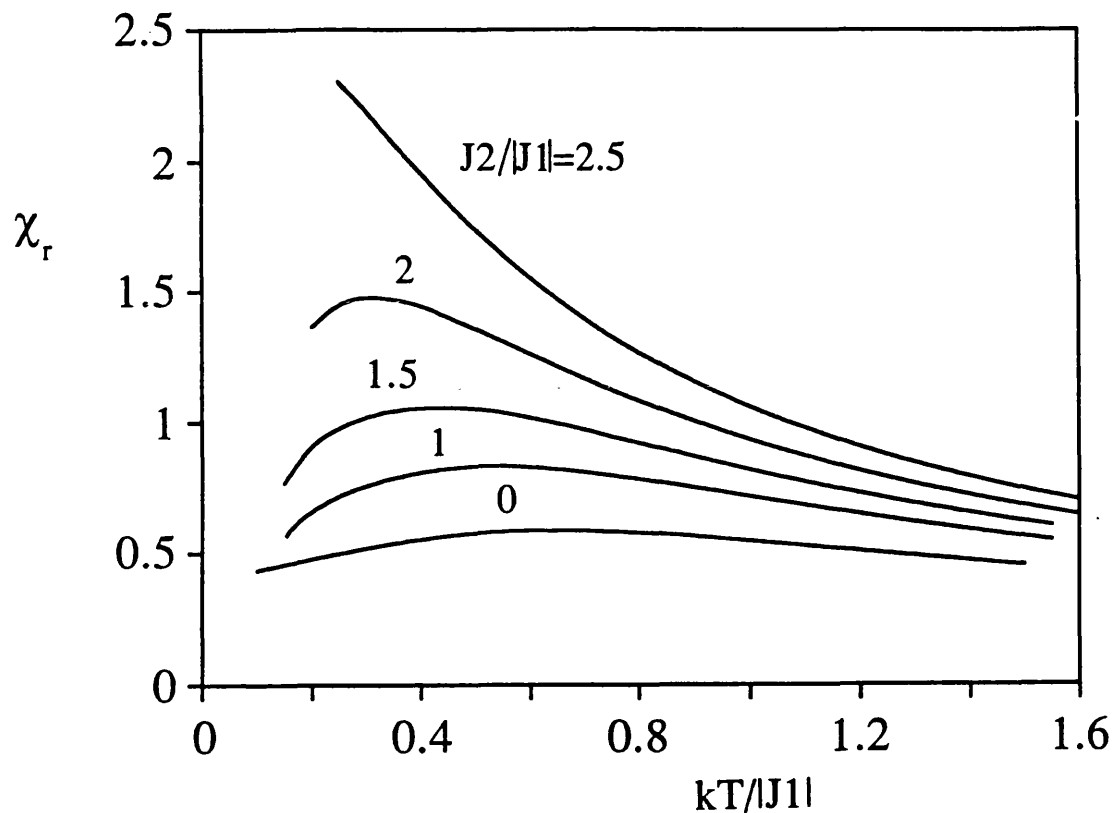


Figura 12.- Cadenas frustradas ferro/antiferro de Heisenberg. Susceptibilidad magnética extrapolada para diferentes relaciones $J_2/|J_1|$.

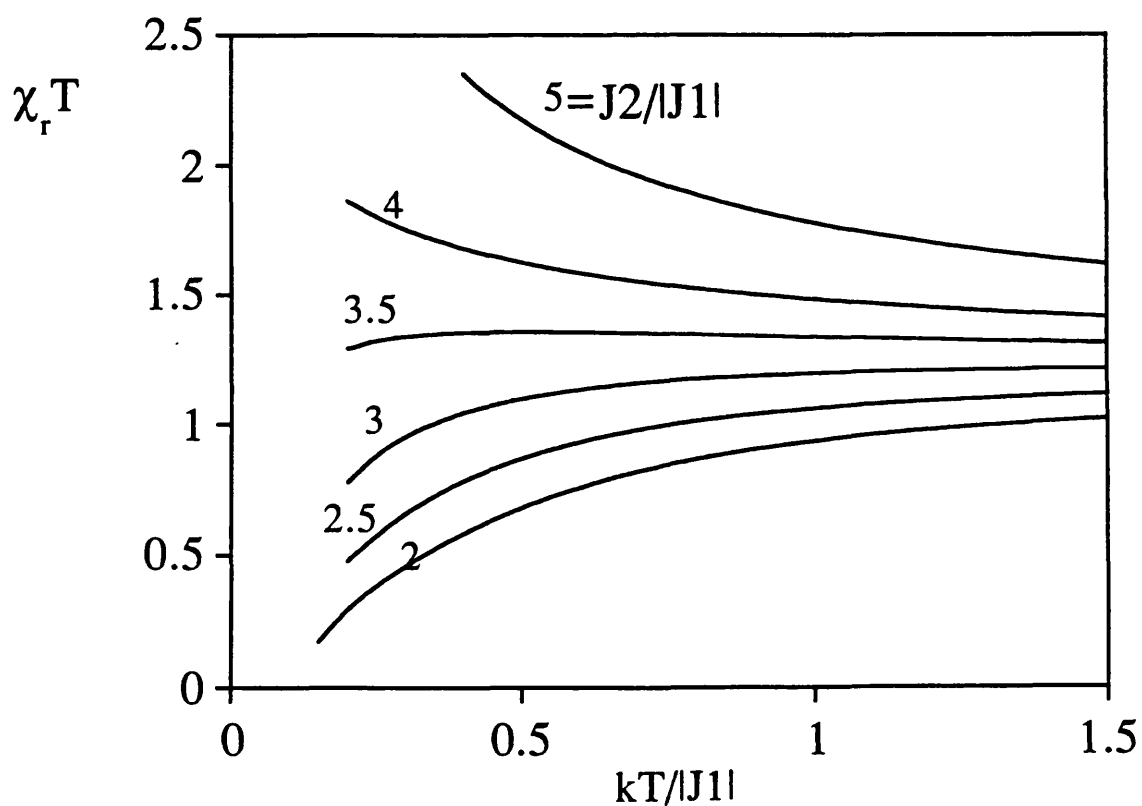


Figura 13.- Cadenas frustradas ferro/antiferro de Heisenberg. Efecto de la relación $J_2/|J_1|$ en la evolución de χ^T .

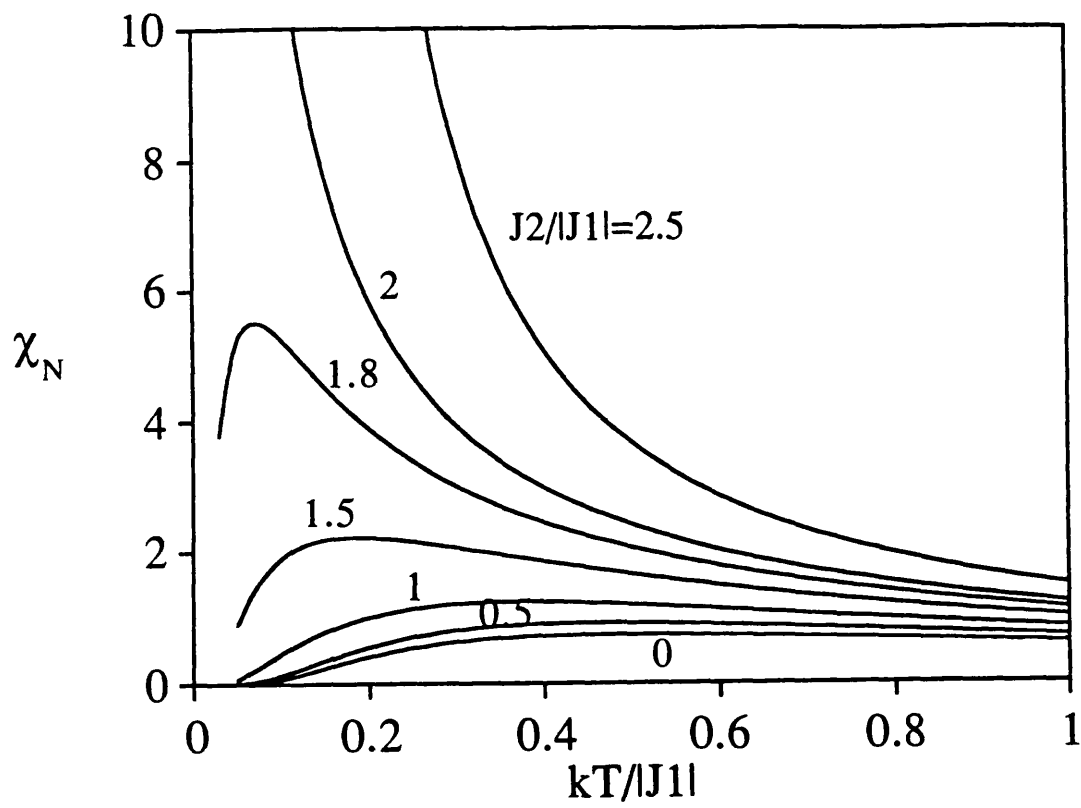


Figura 14.- Cadenas frustradas ferro/antiferro de Ising. Efecto de la relación $J_2/|J_1|$ en la evolución de la susceptibilidad paralela.

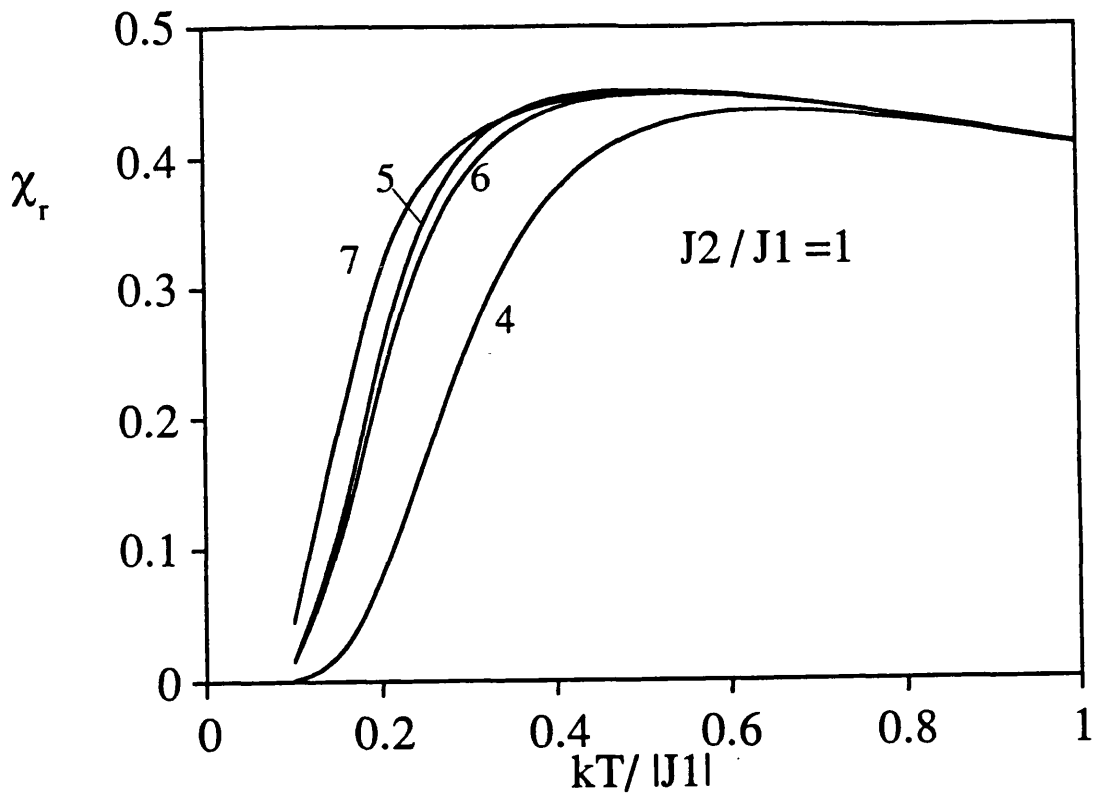


Figura 15.- Caso antiferro-antiferro (AF/AF). Susceptibilidad magnética para anillos de 4, 5, 6 y 7 pares de spines calculada según el modelo de Heisenberg para la relación de $J_2/|J_1| = 1$.

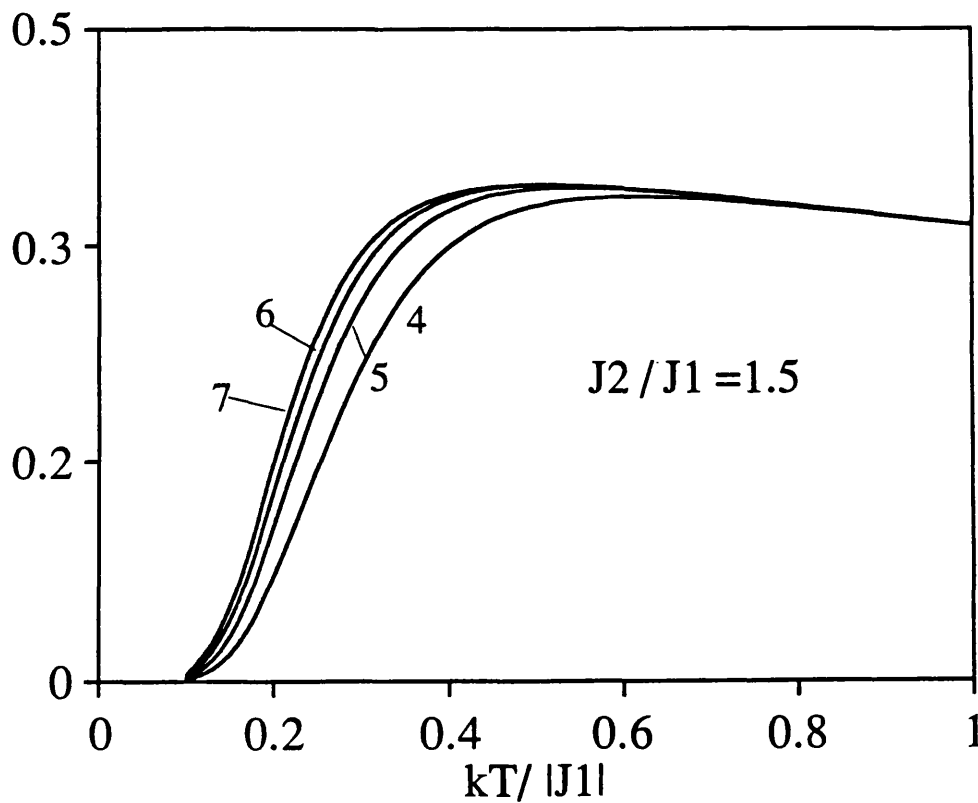


Figura 16.- Caso antiferro-antiferro (AF/AF). Susceptibilidad magnética para anillos de 4, 5, 6 y 7 pares de spines calculada según el modelo de Heisenberg para la relación de $J_2/|J_1| = 1.5$.

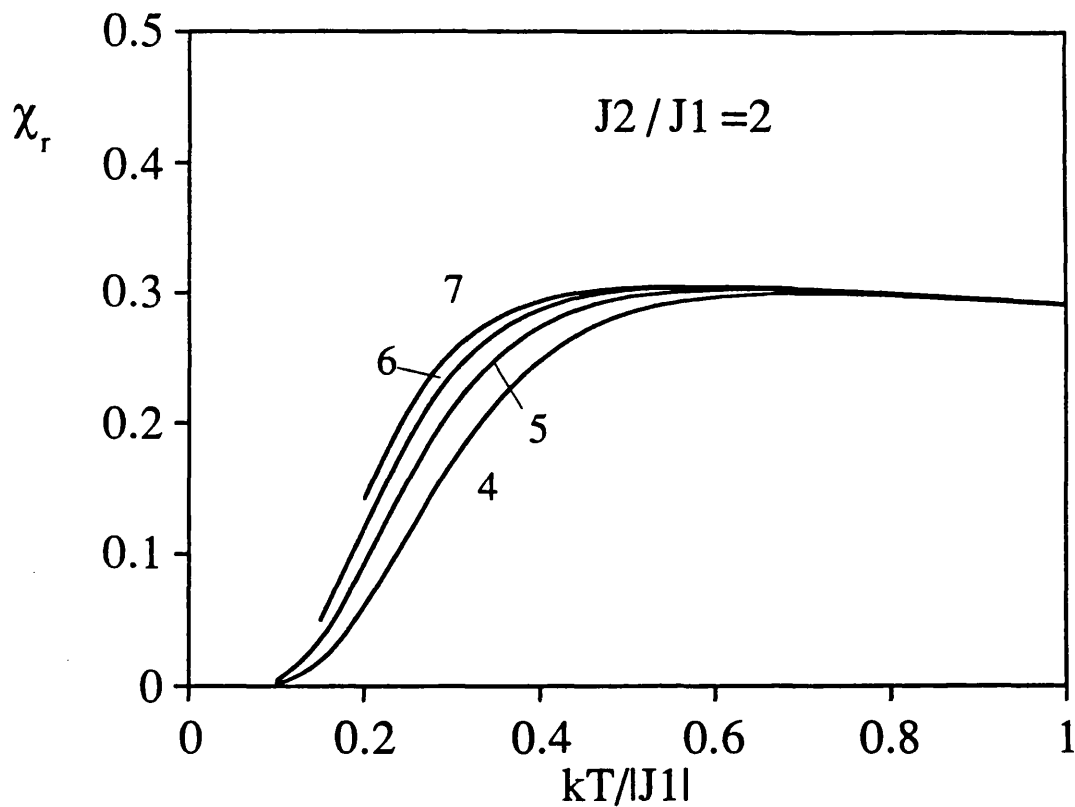


Figura 17.- Caso antiferro-antiferro (AF/AF). Susceptibilidad magnética para anillos de 4, 5, 6 y 7 pares de spines calculada según el modelo de Heisenberg para la relación de $J_2/J_1 = 2$.

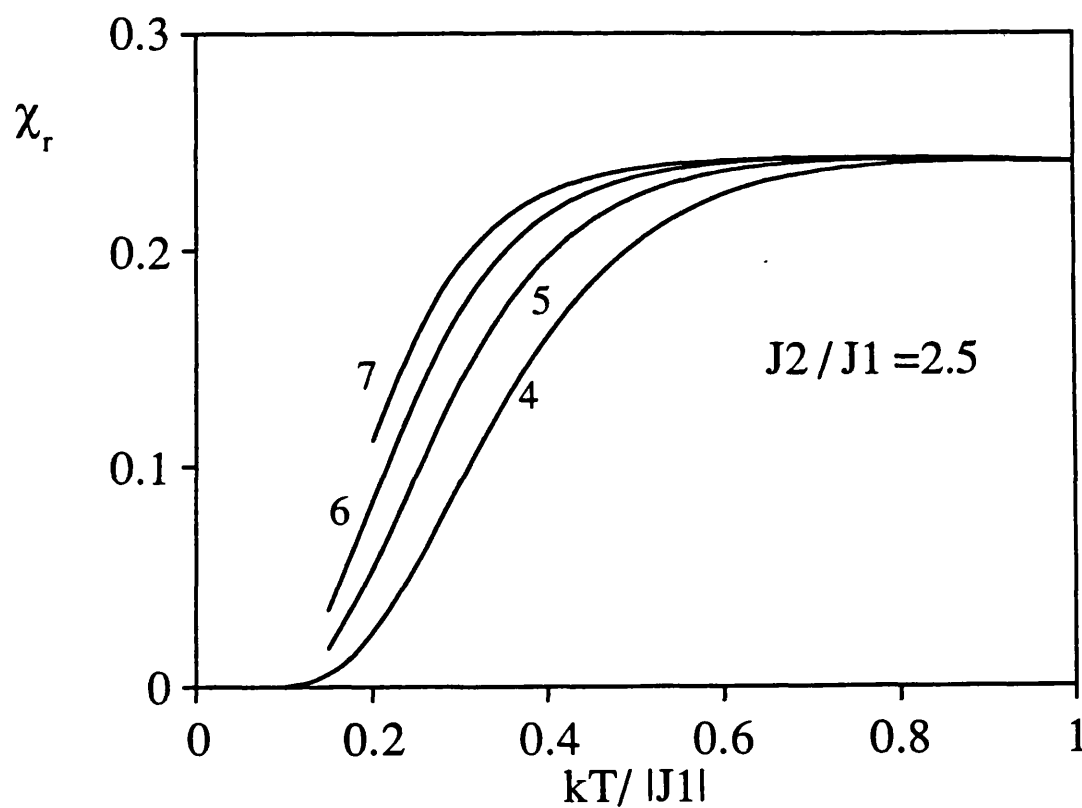


Figura 18.- Caso antiferro-antiferro (AF/AF). Susceptibilidad magnética para anillos de 4, 5, 6 y 7 pares de spines calculada según el modelo de Heisenberg para la relación de $J_2/J_1 = 2.5$.

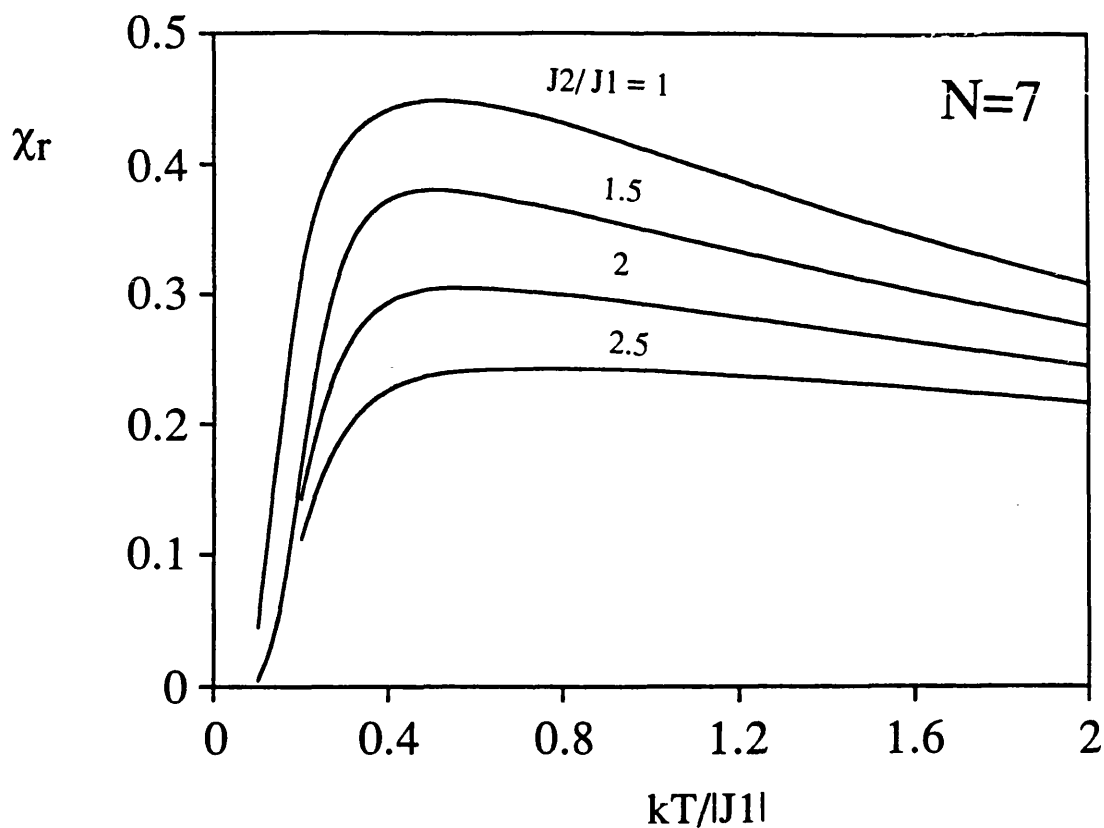


Figura 19.- Evolución térmica de la susceptibilidad magnética para un anillo de 7 pares para diferentes relaciones J_2/J_1 .

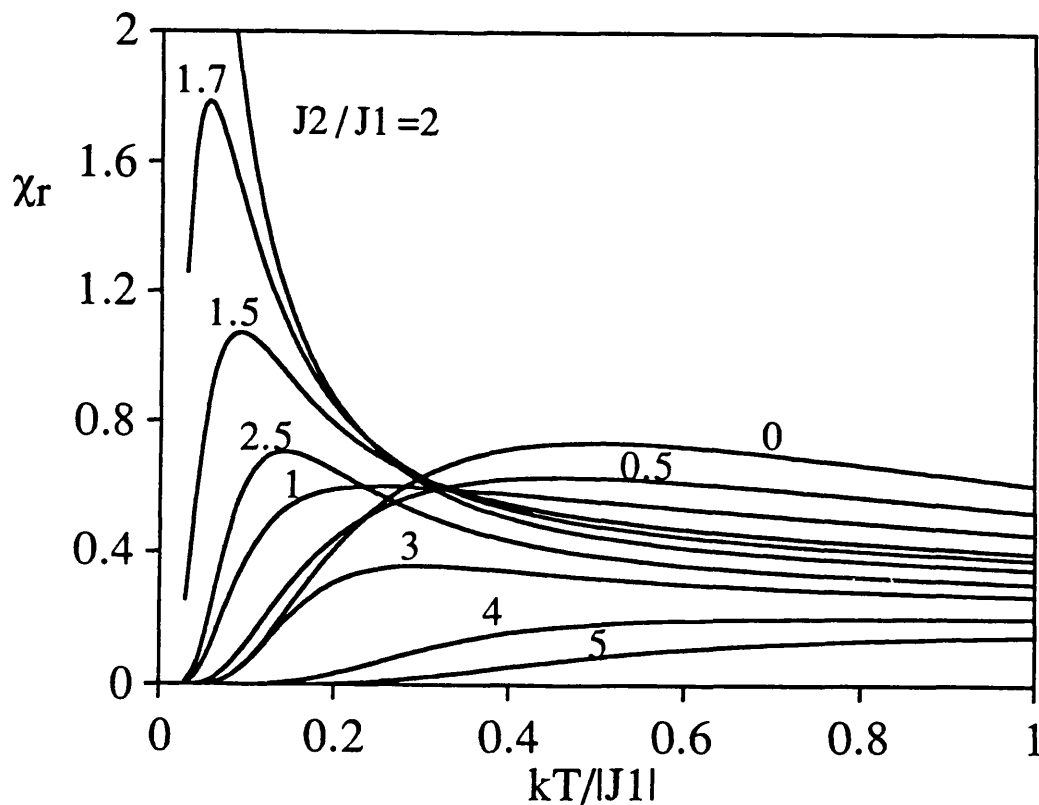


Figura 20.- Evolución térmica de la susceptibilidad magnética para una cadena calculada según el modelo de Ising para diversas relaciones J_2/J_1 .

ARTICULO 5

“Classical-spin approach to a magnetic comb-like chain; application to the two-sublattice chain compound $\text{MnMn}(\text{CDTA})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ”.

J. J. Borrás-Almenar, E. Burriel, E. Coronado, R. Georges, C. J. Gómez- García,
C. Muñoz-Roca

Chem. Phys. Lett. **1991**, *186*, 410-414.

Classical-spin approach to a magnetic comb-like chain; application to the two-sublattice chain compound $\text{MnMn}(\text{CDTA}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Juan J. Borrás-Almenar ^a, Eugenio Coronado ^a, Roland Georges ^b,
Carlos J. Gómez-García ^a and Carmen Muñoz-Roca ^{a,c}

^a *Departamento Química Inorgánica, Universidad de Valencia, Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain*

^b *Laboratoire Chimie du Solide, Université de Bordeaux II, Bordeaux, France*

^c *Departamento Física Aplicada, Universidad de Politécnica de Valencia, Valencia, Spain*

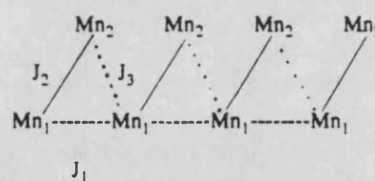
Received 10 May 1991; in final form 7 August 1991

We report on the magnetic properties of the two-sublattice manganese chain $\text{MnMn}(\text{CDTA}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. In view of the structural features, this compound may give rise to a novel type of one-dimensional magnetic network formed by a chain of exchange-coupled triangles. A classical-spin model that considers two magnetic sites coupled through two different and isotropic exchange interactions is developed and used in order to analyze the magnetic properties of this compound. The possibility of having a spin-frustration is also examined.

1. Introduction

Major progress has been made in the last decade in the preparation and study of new classes of one-dimensional magnetic materials, as for example the ferrimagnetic chains [1]. This fact has motivated a rapid development of theoretical models in order to interpret the physical properties of these systems [2–6]. In this context, linear ferrimagnetic chains with uniform or alternating nearest-neighbors exchange interactions have been the most thoroughly studied. Attempts to increase the dimensionality of these systems favoring the intermetallic connections, lead, in some cases, to the isolation of more exotic chains. The compound formulated as $\text{MnMn}(\text{CDTA}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ is an example of this kind (CDTA is the tetra-anion of the trans-cyclohexane-1,2-diamine-N,N,N',N'-tetra-acetic acid). It belongs to an extensive series of low-dimensional ferrimagnetic compounds, namely the "EDTA family" [7]. Its structure [8] comprises chains of dimeric manganese molecules connected through carboxylate bridges (fig. 1). Each dimeric molecule is formed by two different metal sites, denoted as chelated and hydrated. In the chelated site, $[\text{Mn}_2]$, manganese is hepta-coordinated to six donor atoms of the CDTA ligand, and to an oxygen atom

of a carboxylate group belonging to the next-neighbor dimer of the chain. In the hydrated one, $[\text{Mn}_1]$, the manganese is hexa-coordinated to four water molecules and two oxygen atoms from carboxylate groups shared with $[\text{Mn}_2]$, leading thus to di- μ_2 -carboxylate dimers. From a magnetic point of view, this compound may give rise to a new and original one-dimensional magnetic network schematized as



where dashed, full and dotted lines refer to the three different exchange pathways, J_1 , J_2 and J_3 , as a consequence of the different configurations around the carboxylate bridges (see fig. 1). J_2 is to be associated to the intradimer exchange, while J_1 and J_3 correspond to interdimer exchanges. These last are transmitted through a common carboxylate bridge, which has an anti-anti configuration with respect to the chelated ion, and an anti-syn one with respect to the hydrated ion, respectively. When these interactions are antiferromagnetic, a spin-frustrated chain may

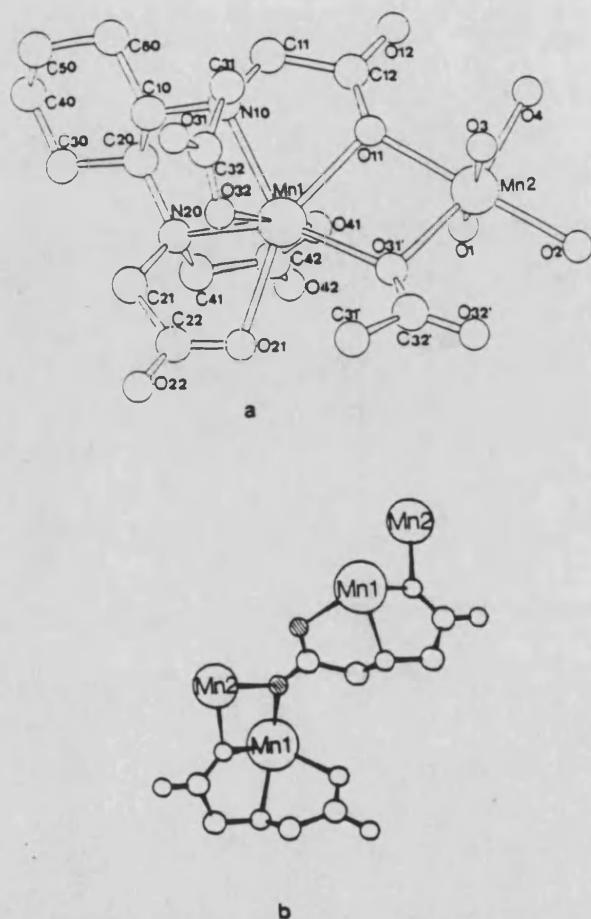


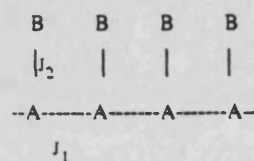
Fig. 1. (a) Structure of MnMn(CDTA)·7H₂O showing the Mn₁-Mn₂ dimers. (b) Here we show the connections between the dimers.

result in which different preferred spin orientations are expected, depending on the relative intensities and signs of the exchange interactions. This study intends to emphasize the influence of two competing exchange interactions on the magnetic properties of this new kind of one-dimensional systems. A classical-spin approach that assumes isotropic (Heisenberg) exchanges is developed and used to interpret the magnetic behavior of the title compound.

2. Model

Since the exchange pathway through a carboxylate bridge with an anti-syn configuration (associated to

J_3) is expected to be less effective than that through an anti-anti configuration (associated to J_1) [9], we can assume in first approximation that J_3 is negligible with respect to J_1 and J_2 . The system reduces then to a comb-like chain formed by two magnetic sublattices, in which exact solutions of the magnetic susceptibility can be derived by using a procedure similar to that developed so far for a two-sublattice linear chain formed by classical spins [2]. The system may be schematized as



where A and B refer to the two magnetic sublattices with moments $g_a S_a$ and $g_b S_b$, exchange coupled by two isotropic Heisenberg couplings, J_1 and J_2 . The full Hamiltonian for a comb-like chain of N spins can be written as

$$H = -J_1 \sum_{i=1, N-1} S_{a,i} \cdot S_{a,i+1} - J_2 \sum_{i=1, N} S_{b,i} \cdot S_{a,i} - H \sum_{i=1, N} (g_a S_{a,i}^z + g_b S_{b,i}^z), \quad (1)$$

where $S_{a,i}$ and $S_{b,i}$ are the current spin operators of the chain, and $S_{a,i}^z$ and $S_{b,i}^z$ their z component; H is the amplitude of the magnetic field supposedly applied along the z direction of an orthonormal reference system (x, y, z). In the following treatment, the spin operators will be considered as classical vectors. Within this approximation the partition function of this system is given by

$$Z = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^N \int dS_{a,1} \int dS_{b,1} \dots \int dS_{a,N} \int dS_{b,N} \times \exp(-\beta H), \quad (2)$$

where β is the Boltzmann factor, $1/k_B T$. The magnetic susceptibility of the chain is related to the second logarithmic partial derivative of Z with respect to the applied field. In the zero-field limit, we have for the differential susceptibility,

$$\chi_0 = -\frac{1}{\beta} \frac{Z''_0}{Z_0} \quad \text{or} \quad \chi_0 T = -\frac{1}{k_B} \frac{Z''_0}{Z_0}. \quad (3)$$

Z_0 and Z''_0 can be evaluated exactly by expanding the

exponentials of expression (2) in terms of spherical harmonics in a similar way to that reported for a two-sublattice linear chain [2]. In this manner, for the zero-field partition function we obtain

$$Z_0 = \left(\frac{\sinh(\beta J_1)}{\beta J_1} \right)^{N-1} \left(\frac{\sinh(\beta J_2)}{\beta J_2} \right)^N \quad (4)$$

where the two exponents of (4) account for the different number of exchange-coupled pairs in the chain ($N-1$ pairs with J_1 , and N pairs with J_2). Due to the classical-spin approximation, the various terms in (1) commute and, then, the exponential in (2) can be expressed as a product of exponentials.

We thus easily get the expression for Z_0'' ,

$$Z_0'' = \int dS_{a,1} \int dS_{b,1} \dots \int dS_{a,N} \int dS_{b,N} \times \exp(-\beta H_0) \sum_{i=1,N} \beta^2 (g_a S_{a,i}^z + g_b S_{b,i}^z)^2, \quad (5)$$

where H_0 is the exchange term of (1). By expanding (5) in terms of spherical harmonics, we notice that Z_0'' results in a summation over all the pairs of sites of Z_0 multiplied by simple factors. Thus, for the pairs $\{(a, i), (a, i)\}$ and $\{(b, i), (b, i)\}$, these factors are $\frac{1}{2}g_a^2$ and $\frac{1}{2}g_b^2$, respectively, while for the remaining pairs, it is $[F_1]^m [F_2]^n$, where F_1 and F_2 are given in expression (6), and m (or n) is the number of interactions J_1 (or J_2) between the initial and final sites of the considered pair:

$$F_{1,2} = \coth \beta J_{1,2} - \frac{1}{\beta J_{1,2}} \quad (6)$$

Then, it is straightforward to deduce the final expression for the differential susceptibility (per pair of sites) at zero-applied field:

$$\chi_0 = \frac{N_A \mu_B^2}{3k_B T} (g_a^2 + g_b^2) \times \left(1 + \frac{2[F_1 + r_g F_2(1+F_1) + r_g^2 F_2^2 F_1]}{(1+r_g^2)(1-F_1)} \right), \quad (7)$$

where $r_g = g_b/g_a$, F_1 and F_2 are defined in (6), and the constants N_A , μ_B and k_B have their usual meanings.

Using expression (7), we have calculated the magnetic behavior of the comb-like chain for different ratios between the two antiferromagnetic interac-

tions and $r_g = 1$ (fig. 2). In this figure, χ_N represents the normalized susceptibility defined as $\chi_0 / (N_A \mu_B^2 / 3k_B) (g_a^2 + g_b^2)$. All these curves are featureless and show a continuous increase of χ_N upon cooling down, which becomes more pronounced as the ratio J_2/J_1 diminishes. This result contrasts with the behavior of an antiferromagnetic linear chain of classical spins, in which a rounded maximum of χ_N is expected at $k_B T / |J| \approx 0.5$. This result can be understood, bearing in mind that each spin S_a has only one nearest-neighbor spin S_b , while each spin S_b has two nearest neighbors along the chain. Therefore, for similar values of the two exchange constants, a spin of the type S_a will be less correlated with the spin lattice than a spin of the type S_b . Clearly, when the ratio J_2/J_1 decreases, this effect will be more pronounced up to the limit of $J_2=0$, in which S_a is completely free and the system will behave as the sum of a linear chain of spins S_b plus isolated spins S_a . Conversely, when this

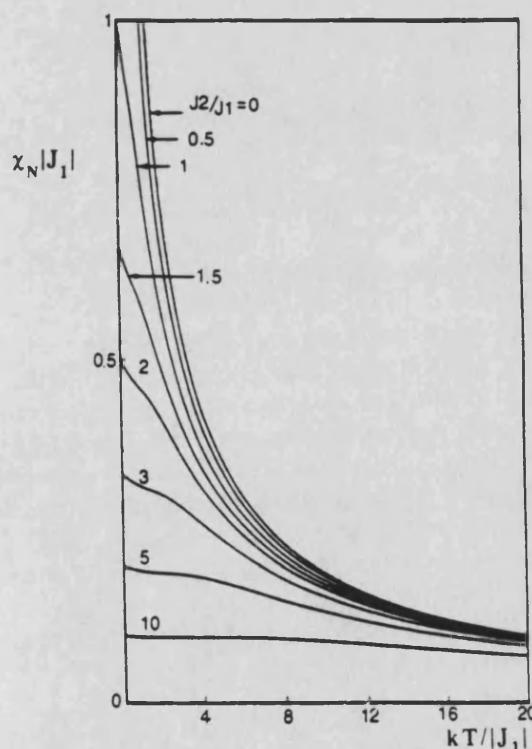


Fig. 2. Calculated magnetic behaviors of a Heisenberg comb-like chain for different ratios between the two antiferromagnetic interactions J_1 and J_2 , and $r_g = 1$. χ_N represents the normalized susceptibility per spin pair and is defined in the text.

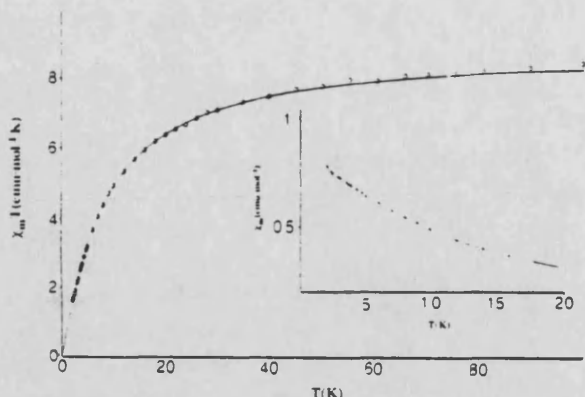


Fig. 3. Magnetic behavior of $\text{MnMn}(\text{CDTA}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Solid line represents the best fit to the comb-like chain model. The corresponding parameters are reported in the text.

ratio increases, the divergence is less, and in the dimer limit ($J_1=0$) a maximum of χ_N and a decrease towards zero at absolute zero is expected. In such cases ($J_2/J_1 > 1$), the classical approach predicts an inflection point in the susceptibility curves (see fig. 3). Notice that since the classical-spin approach is completely inadequate in the dimer limit, the results of such an approach near this limit have to be handled with care.

3. Analysis of the magnetic behavior of the $\text{MnMn}(\text{CDTA}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ complex

The magnetic susceptibility data were obtained in the temperature range 2–100 K and $H < 0.1$ T using a SQUID magnetometer. A plot of $\chi_m T$ versus T (fig. 3) exhibits a significant decrease at $T < 30$ K in agreement with the presence of antiferromagnetic interactions between the manganese ions. However, this compound does not show a maximum in susceptibility in the studied temperature range (inset of fig. 3), in agreement with the predictions of the developed model. Owing to the large spin of the manganese (II) ion, the classical-spin approach could be well adapted in order to interpret the experimental results. In expression (7), we have introduced the following scaling factors to account for the real spin $S = 5/2$ of Mn(II):

$$J_i \rightarrow J_i S(S+1), \quad \text{with } i=1 \text{ or } 2;$$

$$g_i \rightarrow g_i [S(S+1)]^{1/2}, \quad \text{with } i=a \text{ or } b.$$

In the fitting procedure, g_a and g_b were set equal to 2.07. This value results from an extrapolation of the high-temperature experimental data. The best fit of the data was obtained with the following set of parameters: $J_1/k_B = -1.3$ K and $J_2/k_B = -1.25$ K (solid line of fig. 3). It is to be noted that the fit is more sensitive to the interdimer exchange parameter, J_1 , than to the intradimer one, J_2 . In fact, values of J_2 ranging from -1.0 to -1.3 K gave rise to agreements with the magnetic data which were within the experimental errors. In any case, the two exchange interactions are surprisingly close: the value of J_2 is comparatively lower than that expected on the basis of the better ability of the μ -oxo bridge to transmit the exchange, while the value of J_1 is somewhat larger than that obtained in the related linear chain $\text{MnMn}(\text{EDTA}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($J/k_B = -0.72$ K) [10]. To check the validity of these results we tried to fit the magnetic data from an other set of parameters in which J_2 was set to be stronger than J_1 . These led to significant discrepancies and were ruled out. Thus, the unexpected low value of J_1 does not seem to arise from the fitting procedure, but rather from the fact of having neglected the third exchange interaction, J_3 . When such interaction is also considered, a spin-frustrated chain may result, in which each spin S_a is under the influence of two neighboring spins of the chain sublattice, S_b , which tend to orient S_a in opposing senses. Then, the effect of considering this interaction would be to decrease the correlation of the spin S_a with respect to the chain sublattice, leading thus to an effective weakening of the antiferromagnetic coupling J_2 . A model which takes into account the three competing exchange interactions is now needed in order to give a quantitative evaluation of this effect.

4. Acknowledgement

This work was supported by the Comision Interministerial de Ciencia y Tecnologia (MAT89-177) and by a Program of Integrated Actions with France (182A). JJB and CJG acknowledge the Ministerio de Educacion y Ciencia for a fellowship. We are deeply grateful to the Centre de Recherches Paul Pasca of Bordeaux for allowing us the use of the SQUID magnetometer.

References

- [1] C.P. Landee, in: *Organic and inorganic low dimensional crystalline materials*, eds. P. Delhaes and M. Drillon, NATO ASI Series (Plenum Press, New York, 1987) p. 75.
- [2] M. Drillon, E. Coronado, D. Beltran and R. Georges, *Chem. Phys.* 79 (1983) 449.
- [3] M. Drillon, E. Coronado, R. Georges, J.C. Gianduzzo and J. Curely, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 10992.
- [4] F. Sapiña, E. Coronado, M. Drillon, R. Georges and D. Beltran, *J. Phys. (Paris)* 49 (1988) 1423.
- [5] J. Curely, R. Georges and M. Drillon, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 6243.
- [6] R. Georges and O. Kahn, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* 176 (1989) 473.
- [7] E. Coronado, in: *Magnetic molecular materials*, eds. D. Gatteschi, O. Kahn, J.S. Miller and F. Palacio, NATO ASI Series, Vol. E198 (Kluwer, Dordrecht, 1991).
- [8] A. Mosset, J. Galy, C. Muñoz-Roca and D. Beltran-Porter, *Z. Krist.* 181 (1987) 83.
- [9] Y. Pei, K. Nakatani, O. Kahn, J. Sletten and J.P. Renard, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3170.
- [10] J.J. Borrás-Almenar, R. Burriel, E. Coronado, D. Gatteschi, C.J. Gómez-García and C. Zanchini, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 947.

ARTICULO 6

“Spin Frustration in one-dimensional magnetic materials”

J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, J. C. Gallart, R. Georges, C. J. Gómez- García,
J. Magn. Magn. Mater. **1992**, 104-107, 835-836.



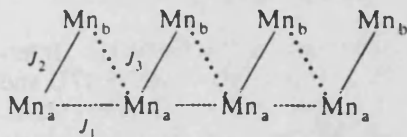
Spin frustration in one-dimensional magnetic materials

J.J. Borrás-Almenar ^a, E. Coronado ^a, J.C. Gallart ^a, R. Georges ^b
and Carlos J. Gomez-García ^a

^a Dept. Química Inorgánica, Univ. Valencia, Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain
^b Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Univ. Bordeaux I, Talence, France

Spin frustration is investigated in a classical-spin chain formed by antiferromagnetically coupled triangles sharing corners. This model considers two different magnetic sublattices which are coupled by three different Heisenberg exchange interactions. An exact expression of the zero-field magnetic susceptibility is derived and used in order to analyze the magnetic properties of the two-sublattice manganese chain MnMn(CDTA)·7H₂O.

Ferrimagnetic chains constitute a significant class of low-dimensional magnetic materials that has been thoroughly studied in the last decade both from theoretical and experimental points of view [1,2]. In the course of our studies on these systems, we have prepared the manganese compound MnMn(CDTA)·7H₂O (CDTA is the tetra anion of the trans-cyclohexane-1,2 diamine-NNN'N'-tetra-acetic acid). Its structure [3] comprises chains of dimeric manganese molecules connected through carboxylate bridges. These dimers are formed by hexacoordinated and heptacoordinated metal sites, Mn_a and Mn_b, sharing two oxygens of two carboxylate groups. From a magnetic point of view, the exchange network of this two-sublattice compound may be viewed as a chain of exchange-coupled triangles sharing corners:



where J_2 refers to the intradimer exchange interaction Mn_a-Mn_b, while J_1 and J_3 refer to interdimer ones. When these interactions are antiferromagnetic, we are dealing with a spin frustrated 1-d system since three spins cannot be two by two oppositely oriented. Then, the relative spin orientations are expected to depend on the relative intensities of these exchange interactions. We discuss here the magnetic properties of MnMn(CDTA)·7H₂O on the basis of a classical-spin model that assumes two magnetic sublattices exchange-coupled by three competing interactions.

The full Hamiltonian for a triangular chain of N spin pairs can be written as

$$H = -J_1 \sum_{i=1, N-1} S_{a,i} S_{a,i+1} - J_2 \sum_{i=1, N} S_{b,i} S_{a,i} - J_3 \sum_{i=1, N-1} S_{b,i} S_{a,i+1} - B \sum_{i=1, N} (g_a S_{a,i}^z + g_b S_{b,i}^z), \quad (1)$$

where $S_{a,i}$ and $S_{b,i}$ are the current spin operators of the chain, and $S_{a,i}^z$ and $S_{b,i}^z$ their z-component; g_a and g_b are the Landé factors of the two metal sites; B is the amplitude of the magnetic field applied along the z-direction.

Within the classical spin approach, the various terms of eq. (1) commute, and the partition function of the chain may be written

$$Z = (1/4\pi)^N \int dS_{a,1} \int dS_{b,1} \dots \int dS_{a,N} \int dS_{b,N} \times \exp(-\beta H), \quad (2)$$

where β is the Boltzmann factor $1/k_B T$.

Then, it is straightforward to show that the zero-field magnetic susceptibility (per pair of sites) can be expressed as

$$\chi_0 = [N_A \mu_B^2 / (3k_B T)] \times \{g_a^2(1 + C_{aa}) + 2g_a g_b (C_{ab} + C'_{ab}) + g_b^2(1 + C_{aa} + 2C_{ab} C'_{ab})\} / (1 - C_{aa}), \quad (3)$$

where C_{aa} , C_{ab} and C'_{ab} refer to the zero-field spin correlations $\langle S_{a,1} S_{a,2} \rangle$, $\langle S_{a,1} S_{b,1} \rangle$ and $\langle S_{a,2} S_{b,1} \rangle$, respectively. These correlations may be calculated within the supposedly isolated triangle (A_1, B_1, A_2) independently of the remaining of the chain. For instance, we obtain

$$C_{aa} = \beta^{-1} \left(\sum_{l=0, \infty} (2l+1)^{-2} \times (dJ_l(\beta J_1) / dJ_1) J_l(\beta J_2) J_l(\beta J_3) \right) / \left(\sum_{l=0, \infty} (2l+1)^{-2} J_l(\beta J_1) J_l(\beta J_2) J_l(\beta J_3) \right), \quad (4)$$

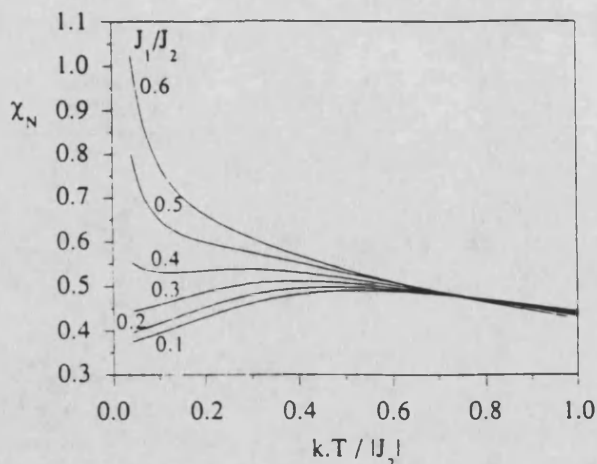


Fig. 1. Calculated magnetic behaviors of the triangular Heisenberg chain for $J_2 = J_3$ and different ratios between J_1 and J_2

where $J_l(\beta J_l)$ refers to the l -index second kind Bessel function with argument βJ_l . C_{ab} and C'_{ab} are deduced from C_{aa} by circular permutation on J_1 , J_2 and J_3 .

In fig. 1, we report the effect of the spin-frustration on the magnetic properties of the chain. For an antiferromagnetic linear chain ($J_2 = J_3$ and $J_1 = 0$), the normalized susceptibility exhibits a characteristic maximum at $k_B T / |J| \approx 0.5$. As we can see, this maximum tends to disappear when spin-frustration is introduced (i.e., when J_1 is considered). Thus, the maximum of χ_N is shifted toward low temperatures and increases in height as the ratio J_1/J_2 increases up to 0.4. For larger values of J_1/J_2 , one observe a continuous increase of χ_N upon cooling. These effects are more pronounced as this ratio increases.

The low field (< 0.1 T) magnetic data of the title compound (fig. 2) show a significant decrease of the product χT at $T < 30$ K, emphasizing the presence of antiferromagnetic interactions between the manganese ions. However, $\chi(T)$ does not show a maximum down to 2 K, as allowed by the predictions for a frustrated chain. The analysis of the magnetic data has been made by using the results of the classical spin model. Expression (3) has been conveniently adapted in order to account for the real spin $S = 5/2$ of Mn(II) by introducing scaling factors for exchange and Landé parameters.

In the fitting procedure, g_a and g_b were set to be equal to 2.07. This value results from an extrapolation of the high-temperature experimental data. Two distinct sets of parameters give an agreement, with magnetic data, which is within the experimental errors. In fit I: $J_1 = -1.23$ K; $J_2 = -1.0$ K; $J_3 = -0.063$ K; and in fit II: $J_1 = -0.94$ K; $J_2 = -1.10$ K; $J_3 = -0.23$ K.

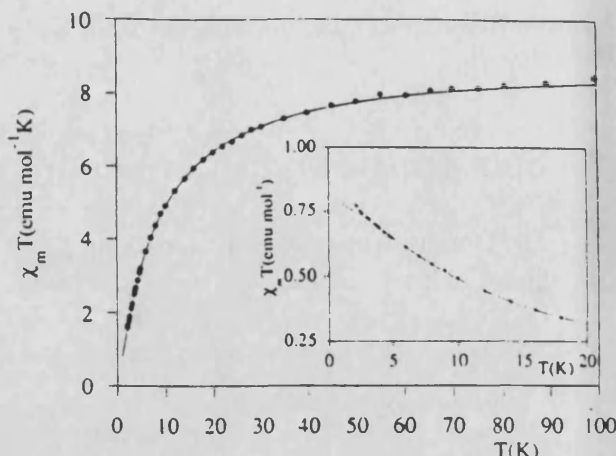


Fig. 2. Magnetic behavior of $\text{MnMn(CDTA)} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Solid line represents the best fit to the triangular chain model. The corresponding parameters are reported in the text.

Similar exchange parameters are found in both fits, with J_1 and J_2 being very close and stronger than J_3 . The only noticeable difference concerns J_3 , which is very weak in fit I. In fact this fit closely resembles that derived from a comb-like chain model (i.e., $J_3 = 0$) [4]. In view of the structural features of the chain, fit II seems to give more reasonable J -values for two reasons: (i) in fit II the intradimer exchange, J_2 , is stronger than the interdimer ones, which is in agreement with the better ability of the μ -oxo bridge to transmit the exchange compared to that of the carboxylate bridges, and (ii) the ratio J_1/J_3 seems too large in fit I.

This work was supported by the Comision Interministerial de Ciencia y Tecnologia (MAT89-177) and by a Program of Integrated Actions with France (182A). J.J.B.-A. and C.J.G.-G. acknowledge the Ministerio de Educacion y Ciencia for fellowship.

References

- [1] C.P. Landee, in: *Organic and Inorganic Low Dimensional Crystalline Materials*, eds. P. Delhaes and M. Drillon (Plenum, New York, 1987) p. 75.
- [2] E. Coronado, in: *Magnetic Molecular Materials*, vol. 198, eds. D. Gatteschi, O. Kahn, J.S. Miller and F. Palacio. NATO ASI Series (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991).
- [3] A. Mosset, J. Galy, C. Muñoz-Roca and D. Beltran-Porter, *Z. Kristallogr.* 181 (1987) 83.
- [4] J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, R. Georges, C.J. Gomez-Garcia and C. Muñoz-Roca, *Chem Phys. Lett.*, in press.

Anexo I al Capítulo III

Modelo de Heisenberg de spines clásicos para una cadena en peine

Modelo de Heisenberg de spines clásicos para una cadena en peine

El modelo propuesto presupone varias condiciones:

- las cadenas se consideran como una secuencia de cationes magnéticos $\dots C_{i-1}-C_i-C_{i+1} \dots$ en la que sólo se permiten interacciones entre primeros vecinos,
- las cadenas son homogéneas, es decir, los cationes que la integran son idénticos,
- todas las interacciones de intercambio son estrictamente isotropas.
- los iones metálicos tienen un número cuántico lo suficientemente grande como para permitir un tratamiento de spines clásicos.

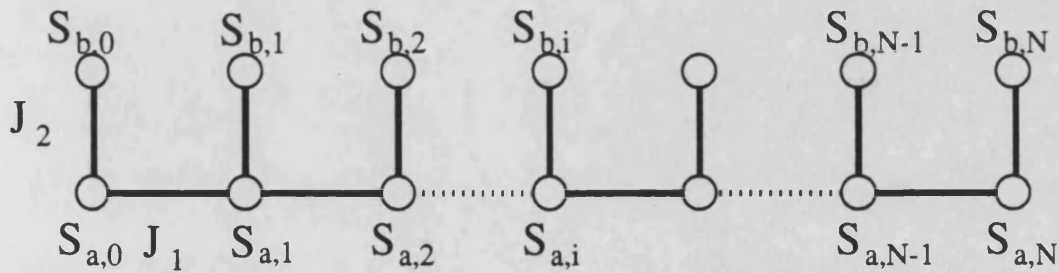


Figura 1.- Disposición de los centros magnéticos en una cadena en peine.

Consideremos una cadena como la del esquema con dos subredes, a y b, de N spines, representados por los operadores S_1, \dots, S_{n-1}, S_n que interactúan mediante un hamiltoniano de Heisenberg.

$$H^c = \sum_{i=0}^{N-1} H_{aa,i}^c + \sum_{i=0}^{N-1} H_{ab,i}^c$$

$$H_{aa,i}^c = -J_1 S_{a,i} S_{a,i+1}$$

$$H_{ab,i}^c = -J_2 S_{a,i} S_{b,i}$$

donde $S_{a,i}$ y $S_{b,i}$ son los operadores de spin de la cadena.

Supongamos que la cadena está sometida a la acción de un campo magnético uniforme \mathbf{H} , de amplitud H , aplicado a lo largo de una dirección definida conocida como la dirección z . El hamiltoniano de interacción con este campo es:

$$\mathbb{H}^m = \sum_{i=1}^N (\mathbb{H}_{a,i}^m + \mathbb{H}_{b,i}^m)$$

$$\mathbb{H}_{a,i}^m = -g_a S_{a,i}^z H$$

$$\mathbb{H}_{b,i}^m = -g_b S_{b,i}^z H$$

donde g_a y g_b son los factores de Landé de los spines en los dos sitios metálicos y $S_{a,i}^z$ y $S_{b,i}^z$ son las componentes z de los operadores de spin.

Así pues podemos escribir el hamiltoniano completo como:

$$\mathbb{H} = \mathbb{H}^c + \mathbb{H}^m = \sum_{i=0}^{N-1} \mathbb{H}_{aa,i}^c + \sum_{i=0}^{N-1} \mathbb{H}_{ab,i}^c + \sum_{i=1}^N (\mathbb{H}_{a,i}^m + \mathbb{H}_{b,i}^m)$$

Podemos definir $S_{a,i}$ como:

$$S_{a,i} = \frac{s_{a,j}}{(s_{a,j}(s_{a,j}+1))^{1/2}}$$

operador que además cumple la relación de conmutación:

$$[S_{a,i}^x, S_{a,i}^y] = \frac{is_{a,j}}{(s_{a,j}(s_{a,j}+1))^{1/2}}$$

El modelo de spines clásicos supone que las componentes x e y de los operadores vectoriales \mathbf{S}_i conmutan. Esto sucede, formalmente, cuando el valor de s_i es infinito. Los valores propios de los operadores vectoriales \mathbf{S}_i tienen módulo 1 y su orientación puede ser cualquiera. Las consecuencias de esta aproximación se manifiestan a bajas temperaturas, donde las diferencias de energía relativos entre dos valores sucesivos de la componentes sobre el campo de canje local son del mismo orden que $k_B T$. Esto fija el límite inferior del dominio de temperatura en el que es válida la aproximación en $|J|/kT$.

En estas condiciones la función de partición del sistema viene dada por la expresión:

$$\mathbb{Z} = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^N \int dS_{a,0} \int dS_{b,0} \dots \int dS_{a,N} dS_{b,N} \exp(-\beta \mathbb{H})$$

En esta expresión los términos $\int dS_{x,i}$ se evalúan sobre todas las direcciones posibles del vector S_i , y β es el factor de Boltzmann $1/k_B T$.

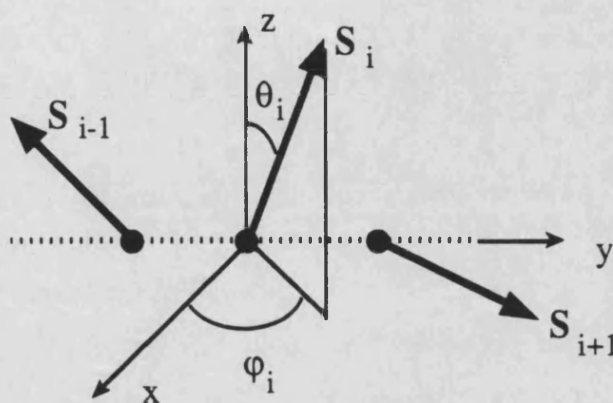


Figura 2.- Estructura de una cadena regular, homogénea, infinita, clásica.

Podemos evaluar las propiedades termodinámicas del sistema conociendo la función de partición:

$$\bar{M}_N(\mathbf{Z}) = \left(\frac{1}{\beta}\right) \left(\frac{\delta \text{Ln}(\mathbf{Z}_N(H))}{\delta H} \right)$$

$$\bar{\chi} = \left(\frac{\delta M_N}{\delta H} \right) = - \left(\frac{1}{\beta} \right) \left(\left(\frac{1}{\mathbf{Z}} \right) \frac{\delta^2 \mathbf{Z}(H)}{\delta H^2} - \left(\frac{1}{\mathbf{Z}^2} \right) \left(\frac{\delta \mathbf{Z}(H)}{\delta H} \right)^2 \right)$$

Podemos evaluar la función de partición (recordemos que los S_i son unitarios y que transportan un momento gS_i)

$$\mathbf{Z}(H) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^N \int dS_{a,0} \int dS_{b,0} \dots \int dS_{a,N} \int dS_{b,N} \exp \left(-\beta \left(H^c + HB \sum_{i=0}^N (g_a S_{a,i}^z + g_b S_{b,i}^z) \right) \right)$$

Para este caso podemos desarrollar la función de partición como:

$$\mathbf{Z}(H) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^N \int dS_{a,0} \int dS_{b,0} \dots \int dS_{a,N} \int dS_{b,N} \dots$$

$$\dots \exp \left(-\beta \left(J_1 \sum_{i=0}^{N-1} S_{a,i} S_{a,i+1} + J_2 \sum_{i=0}^{N-1} S_{a,i} S_{b,i+1} \right) + H \sum_{i=0}^N (g_a S_{a,i}^z + g_b S_{b,i}^z) \right)$$

Podemos desarrollar las exponenciales:

$$\exp(-\beta J_1 S_{a,i} S_{a,i+1}) = \sum_{l_i=0}^{\infty} A_{l_i}(-\beta J_1) \sum_{m_i=-l_i}^{m_i=l_i} Y_{l_i}^{m_i}(S_{a,i}) Y_{l_i}^{-m_i}(S_{a,i+1})$$

$$\exp(-\beta J_2 S_{a,i} S_{b,i}) = \sum_{l'_i=0}^{\infty} \tilde{A}_{l'_i}(-\beta J_2) \sum_{m'_i=-l'_i}^{m'_i=l'_i} Y_{l'_i}^{m'_i}(S_{a,i}) Y_{l'_i}^{-m'_i}(S_{b,i})$$

donde Y_l^m es la función esférica dependiente de la dirección del vector S . Por otra parte A_l es el coeficiente de orden l del desarrollo de la función $\exp(-\beta J)$ en polinomios de Legendre $P_l(x)$. En estas expresiones l puede tomar valores enteros positivos y m los enteros entre $-l$ y $+l$.

$$A_l(\beta J) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 P_l(x) \exp(-\beta J x) dx$$

Si $H=0$, entonces:

$$\begin{aligned} Z(0) = & \sum_{l_0, m_0} \sum_{l'_0, m'_0} \sum_{l_1, m_1} \sum_{l'_1, m'_1} \dots \sum_{l_{N-1}, m_{N-1}} \sum_{l'_{N-1}, m'_{N-1}} \sum_{l'_N, m'_N} \dots \\ & \dots A_{l_0} \tilde{A}_{l'_0} A_{l_1} \tilde{A}_{l'_1} \dots A_{l_{N-1}} \tilde{A}_{l'_{N-1}} \tilde{A}_{l'_N} \dots \\ & \dots \int dS_{a,0} Y_{l_0}^{m_0}(S_{a,0}) Y_{l'_0}^{m'_0}(S_{a,0}) \int dS_{b,0} Y_{l'_0}^{m'_0}(S_{b,0}) \int dS_{a,1} Y_{l_0}^{m_0}(S_{a,1}) Y_{l'_1}^{m'_1}(S_{a,1}) Y_{l'_1}^{m'_1}(S_{a,1}) \dots \\ & \int dS_{b,1} Y_{l'_1}^{m'_1}(S_{b,1}) \dots \int dS_{a,N-1} Y_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}(S_{a,N-1}) Y_{l_{N-2}}^{m_{N-2}}(S_{a,N-1}) Y_{l'_{N-1}}^{m'_{N-1}}(S_{a,N-1}) \int dS_{b,N-1} Y_{l'_{N-1}}^{m'_{N-1}}(S_{b,N-1}) \\ & \int dS_{a,N} Y_{l'_{N-1}}^{m'_{N-1}}(S_{a,N}) Y_{l'_N}^{m'_N}(S_{a,N}) \int dS_{b,N} Y_{l'_N}^{m'_N}(S_{b,N}) \end{aligned}$$

Por las propiedades de ortogonalidad de las funciones esféricas se puede escribir

$$Y_0^0(S) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

En la Tabla I se agrupan por columnas las funciones esféricas portadoras de un mismo spin. Esto permitirá evaluar con facilidad los productos de los armónicos esféricos y por tanto las integrales anteriormente explicitadas.

TABLA I

$S_{a,0}$	$S_{b,0}$	$S_{a,1}$	$S_{b,1}$	$S_{a,2}$	$S_{b,2}$	$S_{a,N-1}$	$S_{b,N-1}$	$S_{a,N}$	$S_{b,N}$
$Y_{l_0}^{m_0}$		$Y_{l_0}^{-m_0}$		$Y_{l_1}^{-m_1}$					$Y_{l_{N-2}}^{m_{N-2}}$			
$Y_{l'_0}^{m'_0}$	$Y_{l'_0}^{-m'_0}$	$Y_{l'_1}^{m'_1}$	$Y_{l'_1}^{-m'_1}$	$Y_{l'_2}^{m'_2}$	$Y_{l'_2}^{-m'_2}$				$Y_{l'_{N-1}}^{m'_{N-1}}$	$Y_{l'_{N-1}}^{-m'_{N-1}}$	$Y_{l'_N}^{m'_N}$	$Y_{l'_N}^{-m'_N}$
		$Y_{l_1}^{m_1}$		$Y_{l_2}^{m_2}$					$Y_{l_{N-1}}^{m_{N-1}}$		$Y_{l'_{N-1}}^{-m'_{N-1}}$	
Resultados de la integración												
1	$\sqrt{4\pi}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$\sqrt{4\pi}$	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$					$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$\sqrt{4\pi}$	1	$\sqrt{4\pi}$

En la columna $S_{b,0}$ la única función esférica implicada en la integración es $Y_{l'_0}^{m'_0}$. La integral correspondiente da 0 a menos que $l'_0=m'_0=0$. Por tanto

$$\int_{\mathcal{V}} Y_0^0(S_{b,0}) d S_{b,0} = \int_{\mathcal{V}} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} d S_{b,0} = \sqrt{4\pi}$$

Para que la integral que afecta a $S_{a,0}$ sea no nula se debe cumplir que los armónicos esféricos sean ortonormales con lo que $l_0=m_0=0$ (ya que por la anterior condición $l'_0=m'_0=0$).

$$\int_{\mathcal{V}} Y_{l_0}^{m_0}(S_{a,0}) Y_{l'_0}^{m'_0}(S_{a,0}) d S_{a,0} = \int_{\mathcal{V}} Y_{l_0}^{m_0}(S_{a,0}) Y_0^0(S_{a,0}) d S_{a,0} = \delta(l_0,0) \delta(m_0,0)$$

donde $\delta(a,b)=1$ si $a=b$ o 0 en cualquier otro caso.

Finalmente para la columna $S_{a,1}$

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{V}} Y_{l_0}^{-m_0}(S_{a,1}) Y_{l'_1}^{m'_1}(S_{a,1}) Y_{l_1}^{m_1}(S_{a,1}) d S_{a,1} &= \int_{\mathcal{V}} Y_0^0(S_{a,1}) Y_{l'_1}^{m'_1}(S_{a,1}) Y_0^0(S_{a,1}) d S_{a,1} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \delta(l'_0,0) \delta(m'_0,0) \end{aligned}$$

Si observamos los resultados de las integraciones de cada columna podemos ver con facilidad que al hacer el producto de todas ellas el resultado final es $\sqrt{4\pi} \sqrt{4\pi}$ con lo que para calcular $\mathbf{Z}(0)$ es suficiente considerar

$$\mathbf{Z}(0) = \sum_{l_0} \sum_{l'_0} \sum_{l_1} \sum_{l'_1} \dots \sum_{l_{N-1}} \sum_{l'_{N-1}} \sum_{l'_N} \dots A_{l_0} \tilde{A}_{l'_0} A_{l_1} \tilde{A}_{l'_1} \dots A_{l_{N-1}} \tilde{A}_{l'_{N-1}} \tilde{A}_{l'_N}$$

pero como ya hemos visto $l_0=l'_0=\dots=l_N=l'_N=0$ esta expresión se puede reescribir como:

$$\mathbf{Z}(0) = 4\pi A_0^N \tilde{A}_0^{N+1}$$

Es decir un factor $A_0^N(\beta J_1)$ para cada par $(S_{a,i} S_{a,i+1})$ acoplado por J_1 y otro factor $A_0^{N+1}(\beta J_2)$ para cada par $(S_{a,i} S_{b,i})$ acoplado por J_2

$$A_0(a) = 2\pi \int_0^\pi (\exp(a \cos(\theta)) \sin(\theta) d\theta = \frac{2\pi}{a} (e^a - e^{-a}) = 4\pi \frac{\text{Sh}(a)}{a}$$

$$\text{con lo que } \mathbf{Z}(0) = \left(4\pi \frac{\text{Sh}(\beta J_1)}{\beta J_1}\right)^N \left(4\pi \frac{\text{Sh}(\beta J_2)}{\beta J_2}\right)^{N+1}$$

Para obtener $\mathbf{Z}''(0)$ es necesario desarrollar la segunda derivada de \mathbf{Z} con respecto a H .

$$\frac{\delta^2 \mathbf{Z}}{\delta H^2} = \beta^2 \left(\frac{1}{4\pi}\right)^N \int dS_{a,0} \int dS_{a,N} \int dS_{b,0} \dots \int dS_{b,N} \left(\sum_{i=0}^N (g_a S_{a,i}^z + g_b S_{b,i}^z) \right)^2 \dots$$

$$\dots \exp \left(-\beta H^c + H \sum_{i=0}^N (g_a S_{a,i}^z + g_b S_{b,i}^z) \right)$$

$$\frac{\delta^2 \mathbf{Z}(0)}{\delta H^2} = \beta^2 \left(\frac{1}{4\pi}\right)^N \int dS_{a,0} \int dS_{a,N} \int dS_{b,0} \dots \int dS_{b,N} \left(\sum_{i=0}^N (g_a S_{a,i}^z + g_b S_{b,i}^z) \right)^2 \exp(-\beta H^c)$$

Se puede demostrar que $S^z = \cos \theta = C_1 Y_1^0$ y que $(S^z)^2 = C_0 Y_0^0 + C_2 Y_2^0$. En la Tabla II se dan los valores de los armónicos esféricos y las constantes implicadas

TABLA II

$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$C_0 = \frac{\sqrt{4\pi}}{\sqrt{9}}$
$Y_1^0 = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \cos \theta$	$C_1 = \frac{\sqrt{4\pi}}{\sqrt{3}}$
$Y_2^0 = \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{16\pi}} (3 \cos^2(\theta) - 1)$	$C_2 = \frac{\sqrt{16\pi}}{\sqrt{45}}$

por tanto las integrales que nos quedan son de la forma

$$\int Y_{l_i-1}^{m_i-1}(S_{a,i}) Y_{l_i}^{m_i}(S_{a,i}) Y_{l_i}^{m_i}(S_{a,i}) (C_0 Y_0^0 + C_2 Y_2^0) dS_{a,i}$$

procediendo como anteriormente y desarrollando los productos de armónicos esféricos sobre la base de las mismas funciones podemos observar que la contribución asociada con el término Y_2^0 se anula y la integral se puede escribir como arriba es:

$$\int Y_{l'_0}^{m'_0}(S_{b,0}) C_0 Y_0^0(S_{b,0}) = \frac{C_0}{1} \delta(l'_0,0) \delta(m'_0,0) = \frac{\sqrt{4\pi}}{3}$$

$$\int Y_{l_0}^{m_0}(S_{a,0}) Y_{l'_0}^{m'_0}(S_{a,0}) C_0 Y_0^0(S_{a,0}) = \frac{C_0}{1} \delta(l_0,0) \delta(m_0,0) = \frac{1}{3}$$

$$\int Y_{l_0}^{m_0}(S_{a,1}) Y_{l'_1}^{m'_1}(S_{a,1}) Y_{l_1}^{m_1}(S_{a,1}) C_0 Y_0^0(S_{a,1}) = \frac{C_0}{\sqrt{(4\pi)4\pi}} \delta(l'_1,0) \delta(m'_1,0) = \frac{1}{3\sqrt{(4\pi)4\pi}}$$

Podemos comparar estas integrales con las anteriores para verificar que son idénticas multiplicadas por un factor (1/3). Podemos concluir por tanto que los términos $C_0 Y_0^0$ proporcionan un factor $\frac{g_a^2}{3}$ para cada spin S_a y de idéntica forma para cada spin S_b .

Por ultimo las integrales en las que aparecen factores de la forma: $(S_{a,i}^z, S_{a,j}^z)_{j \neq i}$ originan re-

sultados en función de: $\frac{A_1}{A_0}$ y $\frac{\tilde{A}_1}{\tilde{A}_0}$ donde:

$A_0 = \frac{\text{Sh}(\beta J_1)}{\beta J_1}$	$\tilde{A}_0 = \frac{\text{Sh}(\beta J_1)}{\beta J_1}$
$A_1 = \frac{\text{Ch}(\beta J_1)}{\beta J_1} - \frac{\text{Sh}(\beta J_1)}{(\beta J_1)^2}$	$\tilde{A}_1 = \frac{\text{Ch}(\beta J_1)}{\beta J_1} - \frac{\text{Sh}(\beta J_1)}{(\beta J_1)^2}$

Si definimos $P = \frac{A_1}{A_0}$ y $\tilde{P} = \frac{\tilde{A}_1}{\tilde{A}_0}$ podemos escribir la formula final de χ_{NT} :

$$\chi_T = N \frac{g_a^2 + g_b^2}{3} + \frac{N}{3} g_a^2 \sum_{j \neq 0} p^{j|j} + \frac{N}{3} g_b^2 \sum_{j \neq 0} \tilde{p}^{2j|j} + 2 \frac{N}{3} g_b^2 \sum_j \tilde{p}^{j|j}$$

$$\chi_T = N \frac{g_a^2 + g_b^2}{3} + N \frac{2}{3} g_a^2 \left(\frac{1}{1-P} - 1 \right) + N \frac{2}{3} g_b^2 \left(\frac{1}{1-\tilde{P}} - 1 \right) \tilde{P}^2 + 2 \frac{N}{3} g_a g_b \left(\frac{2}{1-\tilde{P}} - 1 \right) \tilde{P}$$

Cuando $T \rightarrow \infty$ tanto P como \tilde{P} tienden a 0 y por tanto:

$$(\chi_T)_\infty = N \frac{g_a^2 + g_b^2}{3}$$

Finalmente nos queda una expresión de χ_T normalizada que es la que se ha utilizado para ajustar los datos experimentales.

$$\frac{(\chi_T)_T}{(\chi_T)_\infty} = 1 + \frac{2}{g_a^2 + g_b^2} \frac{(g_a^2 P + g_a g_b (P-1) \tilde{P} + g_b^2 (P) \tilde{P}^2)}{(1-P)}$$

Anexo II al Capítulo III

Modelo de spines clásicos para una cadena de triángulos adyacentes

Modelo de spines clásicos para una cadena de triángulos adyacentes

El modelo propuesto presupone idénticas condiciones que las enunciadas para el modelo de la cadena en peine. La disposición de los centros magnéticos se muestra en la Figura 1.

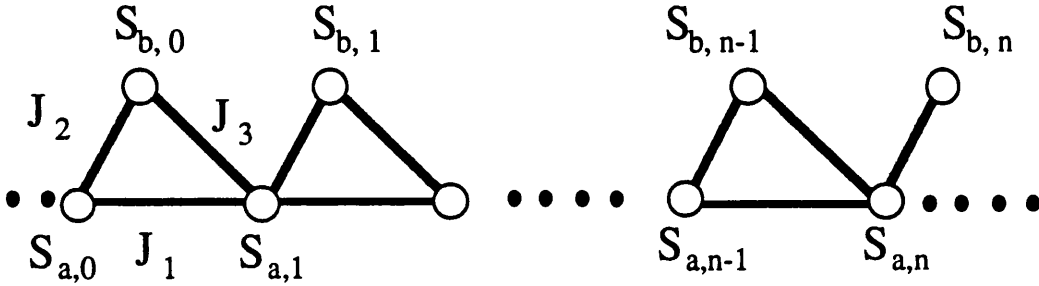


Figura 1.- Esquema de la cadena de triángulos.

Consideremos una cadena triangular con dos subredes, a y b, de N spines, representados por los operadores S_1, \dots, S_{n-1}, S_n que interaccionan mediante un hamiltoniano de Heisenberg.

$$\mathbb{H}^c = \sum_{i=0}^{N-1} \mathbb{H}_{aa,i}^c + \sum_{i=0}^{N-1} \mathbb{H}_{ba,i}^c + \sum_{i=0}^N \mathbb{H}_{ab,i}^c$$

$$\mathbb{H}_{aa,i}^c = -J_1 S_{a,i} S_{a,i+1}$$

$$\mathbb{H}_{ab,i}^c = -J_2 S_{a,i} S_{b,i}$$

$$\mathbb{H}_{ba,i}^c = -J_3 S_{b,i} S_{a,i+1}$$

donde $S_{a,i}$ y $S_{b,i}$ son los operadores de spin de la cadena.

Supongamos que la cadena está sometida a la acción de un campo magnético uniforme \mathbf{H} , de amplitud H, aplicado a lo largo de una dirección definida conocida como la dirección z. El hamiltoniano de interacción con este campo es:

$$\mathbb{H}^m = \sum_{i=1}^N (\mathbb{H}_{a,i}^m + \mathbb{H}_{b,i}^m)$$

$$\mathbb{H}_{a,i}^m = -g_a S_{a,i}^z H$$

$$\mathbb{H}_{b,i}^m = -g_b S_{b,i}^z H$$

donde g_a y g_b son los factores de Landé de los spines en los dos sitios metálicos y $S_{a,i}^z$ y $S_{b,i}^z$ son las componentes z de los operadores de spin.

Así pues podemos escribir el hamiltoniano completo como:

$$\mathbb{H} = \mathbb{H}^c + \mathbb{H}^m = \sum_{i=0}^{N-1} (\mathbb{H}_{aa,i}^c + \mathbb{H}_{ba,i}^c) + \sum_{i=0}^N \mathbb{H}_{ab,i}^c + \sum_{i=1}^N (\mathbb{H}_{a,i}^m + \mathbb{H}_{b,i}^m)$$

En estas condiciones la función de partición del sistema viene dada por la expresión:

$$\mathbb{Z} = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^N \int dS_{a,1} \int dS_{b,1} \dots \int dS_{a,N} dS_{b,N} \exp(-\beta \mathbb{H})$$

En esta expresión los términos $\int dS_{x,i}$ se evalúan sobre todas las direcciones posibles del vector S_i , y k_B es el factor de Boltzmann $1/k_B T$ (ver Figura 2 del Anexo I).

Las funciones de correlación, (f.c.), a campo nulo entre los spines se definen como:

$$\langle S_{a,i} S_{a,i+1} \rangle = C_{aa}$$

$$\langle S_{a,i} S_{b,i} \rangle = C_{ab}$$

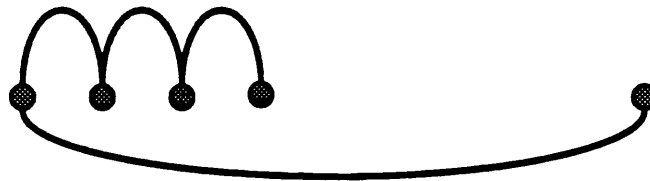
$$\langle S_{a,i+1} S_{b,i} \rangle = C'_{ab}$$

Se puede demostrar que la función de correlación entre dos puntos de la cadena se puede evaluar como el producto de las f.c. entre dos spines contiguos. Suponiendo spines normalizados ($\langle S_0 S_0 \rangle = 1$), entonces:

$$\langle S_0 S_n \rangle = \langle S_0 S_1 \rangle \cdot \langle S_1 S_2 \rangle \cdot \langle S_2 S_3 \rangle \cdot \dots \cdot \langle S_{n-1} S_n \rangle = C_{aa}^{|n|}$$

$$\langle S_0 S_{-n} \rangle = \langle S_0 S_{-1} \rangle \cdot \langle S_{-1} S_{-2} \rangle \cdot \langle S_{-2} S_{-3} \rangle \cdot \dots \cdot \langle S_{-n+1} S_{-n} \rangle = C_{aa}^{|n|}$$

$$\langle S_0 S_1 \rangle = C_{aa}$$



$$\langle S_0 S_n \rangle = C_{aa} * C_{aa} * \dots * C_{aa} = C_{aa}^{|n|}$$

Figura 2.- Esquema de correlación entre spines a lo largo de una cadena.

Podemos evaluar las funciones de correlación cuando consideramos dos cadenas contiguas:

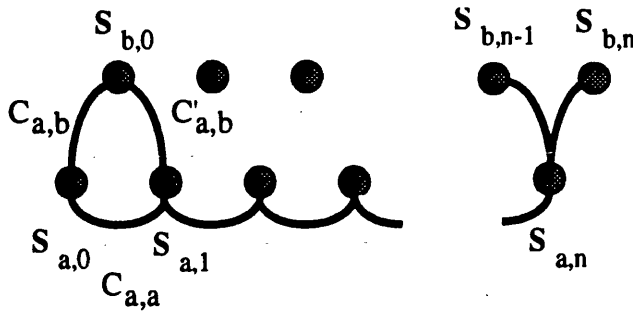


Figura 3.- Esquema de correlación entre espines de triángulos adyacentes.

Teniendo en cuenta las relaciones anteriores se pueden demostrar las expresiones de la TABLA I:

TABLA I

$n > 0$	$\langle S_{a,0} S_{b,n} \rangle = \langle S_{a,0} S_{a,n} \rangle \langle S_{a,n} S_{b,n} \rangle = C_{a,a}^n \cdot C_{a,b}$
$n < 0$	$\langle S_{a,0} S_{b,-n} \rangle = \langle S_{a,0} S_{a,-n+1} \rangle \langle S_{a,-n+1} S_{b,-n} \rangle = C_{a,a}^{ -n+1 } \cdot C'_{a,b}$
$n > 0$	$\langle S_{b,0} S_{b,n} \rangle = \langle S_{b,0} S_{a,1} \rangle \langle S_{a,1} S_{a,n} \rangle \langle S_{a,n} S_{b,n} \rangle = C_{a,b} \cdot C_{a,a}^{(n-1)} \cdot C'_{a,b}$
$n < 0$	$\langle S_{b,0} S_{b,-n} \rangle = \langle S_{b,0} S_{a,-1} \rangle \langle S_{a,-1} S_{a,-n+1} \rangle \langle S_{a,-n+1} S_{b,-n} \rangle = C'_{a,b} \cdot C_{a,a}^{ n -1} \cdot C_{a,b}$
$n = 0$	$\langle S_{b,1} S_{b,n} \rangle = 1$

Podemos evaluar la función de partición (recordemos que los S_i son unitarios y que transportan un momento gS_i)

$$\mathbf{Z}(H) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^N \int dS_{a,1} \int dS_{b,1} \dots \int dS_{a,N} \int dS_{b,N} \exp\left(-\beta H^c + H \sum_{i=0}^N (g_a S_{a,i}^z + g_b S_{b,i}^z)\right)$$

Podemos relacionar las propiedades termodinámicas del sistema conociendo la función de partición:

$$\bar{M}_N(\mathbf{z}) = \left(\frac{1}{\beta}\right) \left(\frac{\delta \ln(\mathbf{Z}_N(H))}{\delta H}\right)$$

$$\bar{\chi} = \left(\frac{\delta M_N}{\delta H}\right) = -\left(\frac{1}{\beta}\right) \left(\left(\frac{1}{\mathbf{z}}\right) \frac{\delta^2 \mathbf{Z}(H)}{\delta H^2} - \left(\frac{1}{\mathbf{z}^2}\right) \left(\frac{\delta \mathbf{Z}(H)}{\delta H}\right)^2\right)$$

$$\chi_{0, \text{celda}} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{\beta N} \left(\frac{1}{Z} \frac{\delta^2 Z(H)}{\delta H^2} - \frac{1}{Z^2} \left(\frac{\delta Z(H)}{\delta H} \right)^2 \right) \right)$$

Como a campo nulo $\frac{\delta Z(H)}{\delta H} = 0$ la susceptibilidad por celda queda

$$\chi_{(H=0)} = - \left(\frac{1}{\beta Z(0)} \right) \left(\frac{\delta^2 Z}{\delta H^2} \right)$$

$$\frac{\delta Z}{\delta H} = \beta \left(\frac{1}{4\pi} \right)^N \int \dots \int dS_{a,N} \int dS_{b,N} \left(\sum_{i=0}^N (g_a S_{a,i}^z + g_b S_{b,i}^z) \right) \exp \left(-\beta H^c + H \sum_{i=0}^N (g_a S_{a,i}^z + g_b S_{b,i}^z) \right)$$

$$\frac{\delta^2 Z}{\delta H^2} = \beta^2 \left(\frac{1}{4\pi} \right)^N \int \dots \int dS_{a,N} \int dS_{b,N} \left(\sum_{i=0}^N (g_a S_{a,i}^z + g_b S_{b,i}^z) \right)^2 \exp \left(-\beta H^c + H \sum_{i=0}^N (g_a S_{a,i}^z + g_b S_{b,i}^z) \right)$$

Teniendo en cuenta las expresiones anteriores podemos comprobar que $\chi_{0(\text{celda})}$

$$\chi_0 = \frac{\left(\frac{\beta}{N} \right) \int \dots \int dS_{a,i} dS_{b,i} \left(\sum_{i=0}^N (g_{a,i} S_{a,i}^z + g_{b,i} S_{b,i}^z) \right)^2 \exp(-\beta H^c)}{\int \dots \int dS_{a,i} dS_{b,i} \exp(-\beta H^c)}$$

y teniendo en cuenta estas expresiones siguientes,

$$\langle S_{a,i}^z S_{a,i}^z \rangle = \frac{1}{3} \langle S_{a,i} S_{a,i} \rangle$$

$$\langle S_{b,i}^z S_{b,i}^z \rangle = \frac{1}{3} \langle S_{b,i} S_{b,i} \rangle$$

$$\langle S_{a,i}^z S_{b,i}^z \rangle = \frac{1}{3} \langle S_{a,i} S_{b,i} \rangle$$

se puede deducir una expresión de la susceptibilidad magnética en función de las funciones de correlación entre pares de spines.

$$3(\chi_0/\beta) = g_a^2 \sum_{i=0}^N \langle S_{a,0} S_{a,i} \rangle + 2 g_a g_b \sum_{i=0}^N \langle S_{a,0} S_{b,i} \rangle + g_b^2 \sum_{i=0}^N \langle S_{b,0} S_{b,i} \rangle$$

Hay pues que evaluar los valores medios de las esas funciones.

$$\begin{aligned}
 \text{i) } \sum_{i=0}^{\pm \infty} \langle S_{a,0} S_{a,i} \rangle &= \langle S_{a,0} S_{a,0} \rangle + \sum_{i \geq 1} \langle S_{a,0} S_{a,i} \rangle + \sum_{i \leq -1} \langle S_{a,0} S_{a,i} \rangle = \\
 &= \langle S_{a,0} S_{a,0} \rangle + \langle S_{a,0} S_{a,1} \rangle + \langle S_{a,0} S_{a,2} \rangle + \dots + \langle S_{a,0} S_{a,n} \rangle + \\
 &\quad + \langle S_{a,0} S_{a,-1} \rangle + \langle S_{a,0} S_{a,-2} \rangle + \dots + \langle S_{a,0} S_{a,-n} \rangle = \\
 &= 1 + 2(C_{aa} + C_{aa}^2 + C_{aa}^3 + \dots + C_{aa}^n) = 1 + 2 \sum_{i=1}^{\infty} C_{aa}^i = \\
 &\quad + 1 + 2C_{aa} ((1 + C_{aa} + C_{aa}^2 + C_{aa}^3 + \dots + C_{aa}^{n-1})) = \\
 &= 1 + 2C_{aa} \sum_{i=0}^{\infty} C_{aa}^i = 1 + 2C_{aa} \left[\frac{1}{(1 - C_{aa})} \right] (*)
 \end{aligned}$$

(*) si $0 < C_{aa} \leq 1$

$$\begin{aligned}
 \text{i) } \sum_{i=0}^{\pm \infty} \langle S_{b,0} S_{b,i} \rangle &= \langle S_{b,0} S_{b,0} \rangle + \sum_{i \geq 1} \langle S_{b,0} S_{b,i} \rangle + \sum_{i \leq -1} \langle S_{b,0} S_{b,i} \rangle = \\
 &= 1 + C_{aa} C'_{ab} \sum_{i \geq 1} C_{aa}^{i-1} + C_{aa} C'_{ab} \sum_{i \geq 1} C_{aa}^{i-1} = \\
 &= 1 + C_{aa} C'_{ab} \left[\sum_{i \geq 1} C_{aa}^{i-1} + \sum_{i \geq 1} C_{aa}^{i-1} \right] = \\
 &= 1 + 2 C_{aa} C'_{ab} \sum_{i=0}^{\infty} C_{aa}^i = 1 + \frac{2 C_{aa} C'_{ab}}{1 - C_{aa}} = \frac{1 - C_{aa} + 2 C_{aa} C'_{ab}}{1 - C_{aa}}
 \end{aligned}$$

y por último;

$$\begin{aligned}
 \text{iii) } \sum_{i=0}^{\pm \infty} \langle S_{a,0} S_{b,i} \rangle &= \langle S_{a,0} S_{b,0} \rangle + \sum_{i \geq 1} \langle S_{a,0} S_{b,i} \rangle + \sum_{i \leq -1} \langle S_{a,0} S_{b,i} \rangle = \\
 &= C_{a,b} \sum_{i=0}^{\infty} C_{aa}^i + C'_{a,b} \sum_{i=0}^{\infty} C_{aa}^i = C_{a,b} \frac{1}{(1-C)} + C'_{a,b} \frac{1}{(1-C)} = \frac{C_{a,b} + C'_{a,b}}{(1-C)}
 \end{aligned}$$

que se puede demostrar fácilmente teniendo en cuenta las expresiones siguientes:

$$\left\{ \begin{array}{l} \langle S_{a,0} S_{b,0} \rangle = C_{a,a}^0 C_{a,b} \\ \sum_{i \geq 1}^{+\infty} \langle S_{a,0} S_{b,i} \rangle = C_{a,b} \sum_{i=1}^{\infty} C_{aa}^i \\ \sum_{i \leq -1}^{-\infty} \langle S_{a,0} S_{b,i} \rangle = C'_{a,b} \sum_{i=0}^{\infty} C_{aa}^i \end{array} \right.$$

Finalmente, pues, podemos escribir:

$$(3 \chi_o / \beta) = \left(\frac{1}{1 - C_{a,a}} \right) \left[g_a^2 (1 + C_{a,a}) + 2 g_a g_b (C_{a,b} + C'_{a,b}) + g_b^2 (1 - C_{a,a} + 2 C_{a,b} C'_{a,b}) \right]$$

$$\chi_o = \left(\frac{1}{3k_B T (1 - C_{a,a})} \right) \left[g_a^2 (1 + C_{a,a}) + 2 g_a g_b (C_{a,b} + C'_{a,b}) + g_b^2 (1 - C_{a,a} + 2 C_{a,b} C'_{a,b}) \right]$$

Cuando $T \rightarrow \infty$ los spines no están correlacionados y por tanto $C_{aa}=0$ y $C_{ab}=C'_{ab}=0$

$$\chi_o(T \rightarrow \infty) = \frac{(g_a^2 + g_b^2) \beta}{3k_B T}$$

y para un sistema con idénticos factores de Landé se tiene:

$$\chi_o(T \rightarrow \infty) = \frac{(2g^2) \beta}{3k_B T}$$

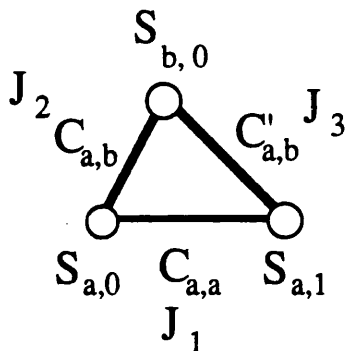
$$\chi_o = \frac{(2g^2) \beta}{3k_B T (1 - C_{a,a})} (1 + C_{a,b} + C'_{a,b} + C_{a,b} C'_{a,b})$$

La expresión final de la susceptibilidad normalizada la podemos expresar en función de C_{aa} , C_{ab} y C'_{ab}

$$\frac{(T \chi_o)_{\Gamma}}{(T \chi_o)_{\infty}} = \frac{(1 + C_{a,b} + C'_{a,b} + C_{a,b} C'_{a,b})}{(1 - C_{a,a})}$$

CALCULO DE C_{aa} , C_{ab} y C'_{ab}

Las correlaciones pueden calcularse suponiendo un triángulo aislado, independiente del resto de la cadena.



La función de partición de este sistema es:

$$Z_{\Delta} = \int \exp(-\beta(J_1 S_{a,0}S_{a,1} + J_3 S_{a,1}S_{b,0} + J_2 S_{b,0}S_{a,0})) dS_{a,0}dS_{a,1}dS_{b,0}$$

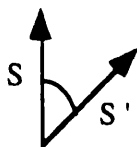
donde la integral se calcula de nuevo para todas las direcciones posibles de los spines. Las anteriores exponenciales las podemos desarrollar en series de funciones del tipo siguiente:

$$\exp(-\beta J_1 S_{a,0}S_{a,1}) = \sum_{l_{aa}} A_{l_{aa}}(\beta J_1) P_{l_{aa}} S_{a,0}S_{a,1}$$

$$\exp(-\beta J_2 S_{a,0}S_{b,0}) = \sum_{l_{ab}} A_{l_{ab}}(\beta J_2) P_{l_{ab}} S_{a,0} S_{b,0}$$

$$\exp(-\beta J_3 S_{a,1}S_{b,0}) = \sum_{l'_{ab}} A_{l'_{ab}}(\beta J_3) P_{l'_{ab}} S_{a,1}S_{b,0}$$

NOTA: En general, dados dos vectores S y S' que forman un ángulo θ se puede demostrar que la exponencial de su producto escalar se puede desarrollar en series de funciones que incluyen funciones de Bessel A_l y Polinomios de Legendre P_l



$$\exp(a S S') = \sum_{l=0}^{\infty} A_l(a) P_l(\cos \theta) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right) \sum_{l=0}^{\infty} A_l(a) \sum_{m=-l}^{m=l} Y_l^m(S) Y_l^m(S')$$

donde $Y_L^M(S_0)$ son los armónicos esféricos que tienen las siguientes propiedades:

$$\sum_M Y_L^M(S_0) Y_L^{-M}(S_0) = 0 \text{ si } L \neq l \text{ o } M \neq m$$

$$\sum_M Y_L^M(S_0) Y_L^{-M}(S_0) = 1 \text{ si } L=l \text{ y } M=m$$

Por tanto la función de partición del sistema queda:

$$Z_{\Delta} = \int \left(\sum_{l_{aa}} A_{l_{aa}}(\beta J_3) P_{l_{aa}}(S_{a,0} S_{b,1}) + \sum_{l_{ab}} A_{l_{ab}}(\beta J_2) P_{l_{ab}}(S_{a,0} S_{b,0}) + \sum_{l'_{ab}} A_{l'_{ab}}(\beta J_3) P_{l'_{ab}}(S_{a,1} S_{b,0}) \right) dS_{a,0} dS_{a,1} dS_{b,0}$$

sustituyendo las expresiones de los polinomios de Legendre y teniendo en cuenta que las funciones de Bessel no dependen de S,

$$Z_{\Delta} = (4\pi)^3 \sum_{l_{aa}, l_{ab}, l'_{ab}} \frac{A_{l_{aa}}(\beta J_1) A_{l_{ab}}(\beta J_2) A_{l'_{ab}}(\beta J_3)}{(2l+1)^3} \times$$

$$\sum_{m_{aa}, m'_{ab}, m_{ab}} \left(\int Y_{l_{aa}}^{m_{aa}}(S_{a,0}) Y_{l_{aa}}^{-m_{aa}}(S_{a,1}) Y_{l'_{ab}}^{m'_{ab}}(S_{a,1}) Y_{l'_{ab}}^{-m'_{ab}}(S_{b,0}) Y_{l_{ab}}^{m_{ab}}(S_{b,0}) Y_{l_{ab}}^{-m_{ab}}(S_{a,0}) dS_{a,0} dS_{a,1} dS_{b,0} \right)$$

Para que la anterior integral sea diferente de cero deben serlo todos los productos de armónicos esféricos:

$Y_{l_{aa}}^{m_{aa}}(S_{a,0}) Y_{l_{ab}}^{-m_{ab}}(S_{a,0}) \neq 0 \Rightarrow l_{aa} = l_{ab} \text{ y } m_{aa} = -m_{ab}$
$Y_{l_{aa}}^{-m_{aa}}(S_{a,1}) Y_{l'_{ab}}^{m'_{ab}}(S_{a,1}) \neq 0 \Rightarrow l_{aa} = l'_{ab} \text{ y } -m_{aa} = m'_{ab}$
$Y_{l'_{ab}}^{-m'_{ab}}(S_{b,0}) Y_{l_{ab}}^{m_{ab}}(S_{b,0}) \neq 0 \Rightarrow l'_{ab} = l_{ab} \text{ y } -m'_{ab} = m_{ab}$

con lo cual se pueden sustituir todos los sumatorios por uno solo:

$$\mathbf{Z}_{\Delta} = (4\pi)^3 \sum_1 \frac{A_1(\beta J_1) A_1(\beta J_2) A_1(\beta J_3)}{(2l+1)^3} \times \sum_{m=-1}^{m=1} Y_1^m(S_0) Y_1^m(S_1) Y_1^m(S_1) Y_1^{-m}(S_0) Y_1^m(S_0) Y_1^{-m}(S_0)$$

como hay $2l+1$ valores de m , dicho sumatorio vale $(2l+1)*1$

$$\mathbf{Z}_{\Delta} = (4\pi)^3 \sum_1 \frac{A_1(\beta J_1) A_1(\beta J_2) A_1(\beta J_3)}{(2l+1)^3} (2l+1)$$

$$\mathbf{Z}_{\Delta} = (4\pi)^3 \sum_1 \frac{A_1(\beta J_1) A_1(\beta J_2) A_1(\beta J_3)}{(2l+1)^2}$$

$$\left(\frac{1}{\mathbf{Z}_{\Delta}}\right) \left(\frac{\partial \mathbf{Z}_{\Delta}}{\partial J_1}\right) = \frac{\int -\beta S_0 S_1 \exp(-\beta(J_1 S_{a,0} S_{a,1} + J_3 S_{a,1} S_{b,0} + J_2 S_{b,0} S_{a,0})) dS_{a,0} dS_{a,1} dS_{b,0}}{\int \exp(-\beta(J_1 S_{a,0} S_{a,1} + J_3 S_{a,1} S_{b,0} + J_2 S_{b,0} S_{a,0})) dS_{a,0} dS_{a,1} dS_{b,0}} = -\beta \langle S_0 S_1 \rangle$$

$$\left(\frac{\partial \log \mathbf{Z}_{\Delta}}{\partial J_1}\right) = -\beta \langle S_{a,0} S_{a,1} \rangle = -\beta C_{aa}$$

de idéntica manera podemos deducir las relaciones

$$\left(\frac{\partial \log \mathbf{Z}_{\Delta}}{\partial J_2}\right) = -\beta \langle S_{a,0} S_{b,0} \rangle = -\beta C_{ab}$$

$$\left(\frac{\partial \log \mathbf{Z}_{\Delta}}{\partial J_3}\right) = -\beta \langle S_{b,0} S_{a,1} \rangle = -\beta C'_{ab}$$

haciendo los cambios de variable ($u_1 = -\beta J_1$, $u_2 = -\beta J_2$ y $u_3 = -\beta J_3$) podemos escribir los coeficientes C_{aa} , C_{ab} y C'_{ab} como sigue,

$$C_{aa} = \frac{\partial \log \mathbf{Z}_{\Delta}}{\partial u_1}$$

$$C_{ab} = \frac{\partial \log \mathbf{Z}_{\Delta}}{\partial u_2}$$

$$C'_{ab} = \frac{\partial \log \mathbf{Z}_{\Delta}}{\partial u_3}$$

y por tanto podríamos reescribir los coeficientes de la forma:

$$C_{aa} = \frac{1}{\beta} \frac{\sum_{l=0}^{\infty} \frac{\partial A_l(u_1)}{\partial u_1} A_l(u_2) A_l(u_3)}{\sum_{l=0}^{\infty} \frac{A_l(u_1) A_l(u_2) A_l(u_3)}{(2l+1)^2}}$$

$$C_{ab} = \frac{1}{\beta} \frac{\sum_{l=0}^{\infty} \frac{\partial A_l(u_2)}{\partial u_2} A_l(u_1) A_l(u_3)}{\sum_{l=0}^{\infty} \frac{A_l(u_1) A_l(u_2) A_l(u_3)}{(2l+1)^2}}$$

$$C'_{ab} = \frac{1}{\beta} \frac{\sum_{l=0}^{\infty} \frac{\partial A_l(u_3)}{\partial u_3} A_l(u_2) A_l(u_3)}{\sum_{l=0}^{\infty} \frac{A_l(u_1) A_l(u_2) A_l(u_3)}{(2l+1)^2}}$$

Se puede demostrar que $A_l(a)$ se puede evaluar en general:

$$A_l(a) = (2l+1)B_l(a)$$

donde

$$B_l(a) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a^{l+2k}}{(2k)! [(2k+1)(2k+3)(2k+5) \dots (2k+1+2l)]}$$

donde la serie del denominador se trunca dependiendo de los valores de l :

1	Denominador
0	(2k + 1)
1	(2k + 1) (2k + 3)
2	(2k + 1) (2k + 3) (2k + 5)
1	(2k + 1) (2k + 3) (2k + 5) (2k + 1 + 2l)

el cálculo de las funciones de Bessel se reduce por tanto al cálculo de sumatorios $Y_{l,k}$ para los que podemos deducir con facilidad expresiones recurentes que nos dicen que partiendo de $Y_{0,0}=1$, los sucesivos términos en k son iguales al anterior divididos por $(2k)(2k+1)$.

$$Y_{l,k} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k)! [(2k+1)(2k+3)(2k+5) \dots (2k+1+2l)]}$$

$$Y_{0,k} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k)! [(2k+1)]} = \frac{1}{(2k+1)!}$$

$$Y_{0,k} = \frac{Y_{0,k-1}}{(2k+1)(2k)}$$

La derivada parcial de $B_l(a)$ es inmediata:

$$B'_l(a) = \frac{\delta B_l(a)}{\delta a} = (1+2k) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a^{1+2k-1}}{(2k)! [(2k+1)(2k+3)(2k+5) \dots (2k+1+2l)]}$$

Se puede demostrar que:

$$B_1(a) = B'_0(a)$$

$$B_1(0) = \delta(1,0)$$

$$B'_1(0) = \frac{1}{3}\delta(1,1)$$

donde $\delta(m, n)$ vale 0 si $m \neq n$ o 1 si $m = n$.

Teniendo en cuenta los desarrollos en serie de las funciones trigonométricas hiperbólicas:

$$\text{Senh}(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} = x + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} + \frac{x^7}{7!} + \dots + \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!}$$

$$\text{Cosh}(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{2n}}{(2n)!} = 1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \frac{x^6}{6!} + \dots + \frac{x^{2n}}{(2n)!}$$

se demuestra fácilmente:

$$B_0(a) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a^{2k}}{(2k)!(2k+1)} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a^{2k}}{(2k+1)!} \left(\frac{a}{a}\right) = \left(\frac{1}{a}\right) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{a^{2k+1}}{(2k+1)!} = \left(\frac{1}{a}\right) \text{Senh}(a)$$

que derivando nos lleva a:

$$B'_0(a) = \frac{a \text{Cosh}(a) - \text{Senh}(a)}{a^2}$$

$$B'_1(a) = \frac{(2+a^2) \text{Senh}(a) - 2a \text{Cosh}(a)}{a^3}$$

Así pues, evaluando los sumatorios $\Upsilon_{1,k}$ y teniendo en cuenta las derivadas B'_1 podemos calcular las funciones de Bessel directamente nos dan los valores de C_{aa} , C_{ab} y C'_{ab} necesarios para evaluar la susceptibilidad normalizada.

PARTE III.

SINTESIS Y CARACTERIZACION
MAGNETO-ESTRUCTURAL DE
NUEVOS COMPLEJOS BIMETALICOS
DE LA FAMILIA DEL EDTA.

SINTESIS Y CARACTERIZACION MAGNETO-ESTRUCTURAL DE NUEVOS COMPLEJOS BIMETALICOS DE LA FAMILIA DEL EDTA.

Los ligandos EDTA y CDTA han mostrado ser enormemente versátiles para la preparación de compuestos bimetalicos ordenados de dimensionalidad magnética variable.

Así, con el ligando EDTA, se conocen tres series diferentes de compuestos bimetalicos: (i) La serie isoestructural de cadenas ferrimagnéticas $MM'(EDTA) \cdot 6H_2O$ ¹, (ii) la serie de cadenas $MnM'(EDTA) \cdot 9H_2O$ ($M, M' = [MnMn]; [MnCd]$)², y (iii) la serie $M'M(M'EDTA)_2 \cdot 4H_2O$ ($M', M, M' = [ZnZnNi]; [ZnNiNi]; [CoNiNi]; [CoCoCo]$)³ que forma redes magnéticas 3-d.

Con el ligando CDTA se han descrito al menos seis tipos estructurales diferentes: (i) la serie de complejos dímeros $MM'(CDTA) \cdot 6H_2O$ ($M, M' = [ZnCu]; [NiCu]; [CoCu]; [MnCu]; [NiNi]; [CoNi]; [MnNi]; [ZnNi]; [MgNi]; [MgZn]$)⁴, (ii) el dímero bimetalico $CuNi(CDTA) \cdot 7H_2O$ ⁵, (iii) los compuestos tetraméricos $MM'(CDTA) \cdot 9H_2O$ ($M, M' = [CoCo]; [MnCo]; [ZnCo]; [ZnZn]$)⁶, (iv) la cadena lineal $CuCu(CDTA) \cdot 4H_2O$ ⁷, (v) la serie de cadenas complejas $MnM'(CDTA) \cdot 7H_2O$ ($M' = Mn, Cd$)⁸, (vi) la serie de cadenas complejas $Cu_3((Cu_{1-x}Ni_x(CDTA)_2(NO_3)_2) \cdot 15H_2O$ ⁹.

Como podemos observar, en todos los compuestos conocidos los iones metálicos son divalentes. En esta parte del trabajo extendemos esta familia con la preparación y estudio magneto-estructural de un complejo bimetalico formado por Fe(III) y Cu(II). El complejo se puede formular como $[Cu(en)_2\{Fe(EDTA)\}_2O] \cdot 2H_2O$. Este compuesto es un polímero que contiene especies

¹ Coronado, E.; Drillon, M.; Nugteren, P. R.; de Jongh, L. J.; Beltrán, D.; Georges, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3874; Coronado, E.; Drillon, M.; Nugteren, P. R.; de Jongh, L. J.; Beltrán, D., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3907; Coronado, E.; Drillon, M.; Fuertes, A.; Beltrán, D.; Mosset, A.; Galy, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 900.

² Solans, X.; Gali, S.; Font-Altaba, M.; Oliva, J.; Herrera, J. *Afinidad* **1989**, *45*, 243; Borrás-Almenar, J. J.; Burriel, R.; Coronado, E.; Gatteschi, D.; Gómez-García, C.J.; Zanchini, C.; *Inorg.Chem.* **1991**, *30*, 947.

³ Sapiña, F.; Coronado, E.; Beltrán, D.; Burriel, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *113*, 7940.

⁴ Fuertes, A.; Miravittles, C.; Molins, E.; Escrivá, E.; Beltrán, D. *Acta Cryst. C* **1986**, *42*, 421

⁵ Fuertes, A.; Miravittles, C.; Escrivá, E.; Coronado, E.; Beltrán, D. *J.Chem. Soc. Dalton Trans*, **1987**, 1847.

⁶ Fuertes, A.; Miravittles, C.; Escrivá, E.; Coronado, E.; Beltrán, D.; Padel, L. *J.Chem. Soc. Dalton Trans*, **1989**, 863.

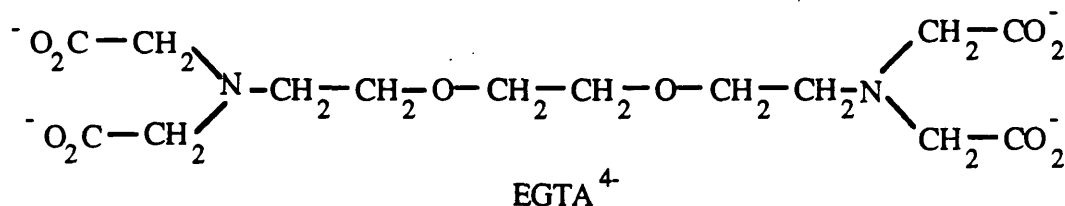
⁷ Fuertes, A.; Miravittles, C.; Escrivá, E.; Coronado, E.; Beltrán, D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*. **1986**, 1795.

⁸ Mosset, A.; Galy, J.; Muñoz-Roca, C.; Beltrán, D. *Zeit. fur Krist.* **1987**, *181*, 83; Borrás-Almenar J. J.; Coronado, E.; Gómez-García, C. J.; Georges, R.; Muñoz-Roca, C. *Chem. Phys.Lett.* **1991**, *186*, 410; Borrás-Almenar, J. J.; Coronado, E.; Gallart, J. C.; Georges, R.; Gómez-García, C. J. *J. Magn. Magn. Mater.* **1992**, *104-107*, 835.

⁹ Sapiña, F. Tesis Doctoral, Univ. Valencia, **1991**.

dímeros de hierro (III) conectadas con especies Cu(en)_2 a través de un grupo carboxilato del EDTA para formar cadenas del tipo $[\text{---Cu---Fe-Fe---Cu---}]$. La estructura no favorece la presencia de una interacción magnética Cu-Fe ya que el grupo carboxilato coordinado al Cu(II) actúa más bien como monodentado. De este modo, la susceptibilidad magnética se puede interpretar suponiendo dímeros de Fe(III) fuertemente acoplados ($J = -85 \text{ cm}^{-1}$; $H = -2JS_1S_2$) y especies monómeras de Cu(II). Estos resultados se presentan¹⁰ en el artículo 7.

Por otra parte, tanto el ligando EDTA como el CDTA han dado lugar a materiales bimetálicos de dimensionalidad 0 (entidades dímeras) y 1 (cadenas) en los cuales, de los cuatro grupos carboxilato presentes en la molécula, sólo una parte (normalmente 2) actúan como puente. Únicamente en condiciones extremas (síntesis hidrotermal a altas presiones y temperaturas), ha sido posible forzar a todos los carboxilatos para que actúen como puentes, aumentándose así la dimensionalidad magnética del sistema. Una estrategia alternativa para aumentar esta dimensionalidad sería la de elegir un ligando con un mayor número de grupos coordinantes que favorecieran una mayor conectividad entre los iones metálicos. Con esta idea hemos elegido al ligando EGTA¹¹ que dispone de ocho grupos coordinantes en lugar de seis.



Presentamos aquí los primeros resultados sobre la síntesis y caracterización magnetoestructural de una nueva serie de complejos bimetálicos de formulación $\text{MnM}'(\text{EGTA}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{Mn}, \text{Cd}$), que se caracteriza por exhibir un nuevo tipo de red bidimensional en la cual el complejo octacoordinado $[\text{M}'(\text{EGTA})]^{2+}$ se encuentra unido a tres iones Mn^{2+} mediante tres grupos carboxilato puentes.

¹⁰ Gómez-Romero, P.; Borrás-Almenar, J. J.; Escrivá, E.; Jameson, B.; Coronado, E.; Beltrán, D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2747.

¹¹ EGTA = Etilen glicol-O,O'-bis-(2-aminoetil)-N,N,N',N'-tetraacetato.

ARTICULO 7

**“Crystal Structure and Magnetic Properties of the Complex
[Cu(en)₂]₂[{Fe(EDTA)₂O}]·H₂O. A Heterobimetallic Cu^{II}-Fe^{III} System
containing a μ-oxo-di-iron (III) Moiety”.**

Gómez-Romero, P.; Jameson, G.B.; Borrás-Almenar, J.J.; Escrivá, E; Coronado, E; Beltrán, D.

J. Chem Soc. Dalton Trans. **1988**, 2747

Crystal Structure and Magnetic Properties of the Complex $[\text{Cu}(\text{en})_2]_2[\{\text{Fe}(\text{edta})\}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.† A Heterobimetallic $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}$ System containing a μ -Oxo-di-iron(III) Moiety

Pedro Gomez-Romero and Geoffrey B. Jameson*

Department of Chemistry, Georgetown University, Washington, D.C. 20057, U.S.A.

Juan J. Borrás-Almenar, Emilio Escriba, Eugenio Coronado,* and Daniel Beltrán*

Departament de Química Inorgànica, Universitat de València, Dr. Moliner 50, Burjassot (València), Spain

The synthesis, structure, and magnetic properties are reported for the co-ordination polymer $[\text{Cu}(\text{en})_2]_2[\{\text{Fe}(\text{edta})\}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (en = ethylenediamine, edta = ethylenediamine-*NNN'*-tetraacetate). Crystals are monoclinic, space group $C2/c$, $a = 16.662(2)$, $b = 15.254(3)$, $c = 18.751(3)$ Å, $\beta = 102.58(1)^\circ$, $Z = 8$ (for empirical formula $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{CuFeN}_6\text{O}_{10}$); $R = 0.0296$ ($R' = 0.0310$) for 316 parameters and 3 105 observed reflections. The complex is a three-dimensional polymer consisting of μ -oxo iron(III) dimers connected with two different $\text{Cu}(\text{en})_2$ moieties [Cu(1) and Cu(2)] sitting on non-equivalent inversion centres. The Cu-Fe connections are in one case [Cu(2)] through an iminoacetate group of the edta, and in the other *via* a hydrogen bond that connects Cu(1) with a carboxylate group co-ordinated to Fe. The extended covalently bonded network results in ordered bimetallic chains $[\dots \text{Cu}(2) \dots \text{Fe}-\text{Fe} \dots \text{Cu}(1) \dots]$, with Cu(1) hydrogen bonded to them. The monodentate co-ordination of the COO groups bonded to Cu(2) precludes any significant magnetic interaction between Cu and Fe. Thus, magnetic susceptibility data down to 4 K are adequately described by assuming a coupled μ -oxo iron(III) dimer ($J = -85 \text{ cm}^{-1}$, $H = -2JS_1S_2$) and two Cu^{II} monomers. The possibility of increasing the magnetic dimensionality of this system following a procedure similar to that reported for other edta bimetallic compounds is suggested.

One of the major advances in magnetochemistry in the past few years has been related to the planned synthesis of structurally ordered bimetallic materials of variable magnetic dimensionality.^{1,2} In this context, we have shown the usefulness of ethylenediamine-*NNN'*-tetraacetate (edta) and edta-like ligands (such as cyclohexane-1,2-diamine-*NNN'*-tetraacetate, cdta), in order to prepare several series of isostructural bimetallic compounds in which different metal ions can be accommodated at different sites with ease. Thus, by using edta, we can isolate the series $[\text{MM}'(\text{edta})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn}^{\text{II}}$, Co^{II} , or Ni^{II} ; $M' = \text{Co}^{\text{II}}$, Ni^{II} , or Cu^{II}) where the structure consists of ordered bimetallic chains,³⁻⁵ and the series $[\text{MM}'(\text{edta})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($M, M' = \text{Mg}^{\text{II}}$, Co^{II} , Ni^{II} , or Zn^{II}), featuring ordered bimetallic layers.^{6,7} With edta, heterobimetallic dimers can be obtained by using the same metals indicated above for the edta hexahydrate series.⁸ Our interest in these systems has been related to their distinctive magnetic properties. In fact, they provide an ideal structural support to isolate low-dimensional ferrimagnetic systems.^{9,12}

All compounds reported up to now have contained only divalent ions. In this work we extend the study of these kinds of systems to solids containing trivalent iron. We report the synthesis, structure, and magnetic properties of a 1:1 Cu-Fe bimetallic complex with edta and ethylenediamine (en), formulated as $[\text{Cu}(\text{en})_2]_2[\{\text{Fe}(\text{edta})\}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1).

Experimental

Synthesis of $[\text{Cu}(\text{en})_2]_2[\{\text{Fe}(\text{edta})\}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.—Solid sodium hydroxide (3 mmol) was added to a stirred aqueous solution of $[\text{Fe}(\text{Hedta})(\text{H}_2\text{O})]$ (1.5 mmol), previously prepared

according to the procedure of Lambert *et al.*¹³ The pH of the resulting solution (*ca.* 9.4) was adjusted to 9.0 and then, solid $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{NO}_3]_2$ (1.5 mmol) was added with stirring to this solution. Addition of dimethylformamide [dmf, *ca.* 100 cm^3 (about the same volume as that of the above solution)] followed by heating at 40 °C resulted in the growth (after 48 h) of single crystals suitable for X-ray diffraction studies; these were sealed in glass capillaries from Charles Supper Co.

Crystal Data.— $\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{CuFeN}_6\text{O}_{10}$, $M = 562.8$, monoclinic, space group $C2/c$, $a = 16.662(2)$, $b = 15.254(3)$, $c = 18.751(3)$ Å, $\beta = 102.58(1)^\circ$, $U = 4 651.4 \text{ \AA}^3$ [by least-squares refinement on diffractometer angles for 24 reflections in the range $30 < 2\theta < 32^\circ$ with $\text{Mo-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$)]. $D_m = 1.61 \pm 0.02 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 8$, $D_c = 1.607 \text{ g cm}^{-3}$; red-purple oblique prism *ca.* $0.25 \times 0.20 \times 0.12 \text{ mm}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 15.98 \text{ cm}^{-1}$.

Data Collection and Processing.—Precession photographs showed symmetry and systematic absences consistent with space groups $C2/c$ and Cc . Picker FACS-I diffractometer, $\theta/2\theta$ scan mode, scan width = $(2.0 + 0.692 \tan \theta)^\circ$, scan speed = $2.0^\circ \text{ min}^{-1}$, graphite-monochromated $\text{Mo-K}\alpha$ radiation; 4 313 data $3.0 < 2\theta < 52^\circ$, $\pm h$, $+k$, $+l$, 3 398 with $F_o^2 > 3\sigma F_o^2$. No significant crystal decay. Lorentz and polarization corrections were applied to the data, as well as an empirical absorption correction (transmission factors 84.8–99.7%).

Structure Analysis and Refinement.—The set of programs included in the SDP (Structure Determination Package Version 3.0 by B.A. Frenz and Associates and Enraf-Nonius, service corporation, New York) was used. Patterson methods were initially used to locate the Fe atom, which was 3.4 Å apart from its two-fold axis image; the most intense peaks in the Patterson map could then be explained if there were two Cu ions on non-equivalent inversion centres. One attempt with direct methods

† Bis[bis(ethylenediamine)copper(II)] μ -oxo-bis[(ethylenediamine-*NNN'*-tetraacetato)ferrate(III)] dihydrate.

Supplementary data available: see Instructions for Authors, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1988, Issue 1, pp. xvii–xx.

Table 1. Positional parameters with estimated standard deviations in parentheses

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Cu(1)	0.500	0.000	0.000	N(5)	0.497 0(2)	-0.016 2(2)	-0.106 5(2)
Cu(2)	0.500	-0.500	0.000	N(6)	0.536 0(2)	0.123 3(2)	-0.016 4(2)
Fe	0.391 82(3)	-0.199 49(3)	-0.262 54(2)	C(1)	0.273 7(2)	-0.283 0(2)	-0.390 2(2)
O(1)	0.500	-0.189 1(2)	-0.250	C(2)	0.225 8(2)	-0.276 5(2)	-0.330 6(2)
O(W1)	0.660 5(2)	-0.030 7(2)	0.028 9(2)	C(3)	0.395 9(3)	-0.390 0(3)	0.060 3(3)
O(W2)	0.500	-0.592 5(4)	-0.250	C(4)	0.374 9(3)	-0.367 7(3)	-0.019 3(3)
O(11)	0.619 7(2)	-0.389 4(2)	-0.015 9(1)	C(5)	0.494 5(3)	0.072 4(3)	-0.139 4(2)
O(12)	0.570 0(2)	-0.274 5(2)	0.032 4(1)	C(6)	0.554 6(3)	0.128 9(3)	-0.088 7(3)
O(13)	0.387 2(1)	-0.317 6(2)	-0.212 6(1)	C(11)	0.411 5(2)	-0.259 2(2)	-0.412 5(2)
O(14)	0.398 3(2)	-0.461 9(2)	-0.222 6(2)	C(12)	0.405 2(2)	-0.313 6(2)	-0.482 3(2)
O(21)	0.365 2(1)	-0.097 2(2)	-0.331 4(1)	C(13)	0.388 0(2)	-0.377 8(2)	-0.330 2(2)
O(22)	0.271 2(2)	-0.011 2(2)	-0.397 9(2)	C(14)	0.390 7(2)	-0.387 5(3)	-0.249 1(2)
O(23)	0.367 6(1)	-0.139 9(2)	-0.173 2(1)	C(21)	0.225 9(2)	-0.116 3(2)	-0.322 0(2)
O(24)	0.283 1(2)	-0.132 5(3)	-0.097 6(2)	C(22)	0.291 1(2)	-0.070 9(3)	-0.353 3(2)
N(1)	0.363 9(2)	-0.288 9(2)	-0.358 6(1)	C(23)	0.234 8(2)	-0.204 2(3)	-0.211 2(2)
N(2)	0.253 9(2)	-0.199 3(2)	-0.284 1(1)	C(24)	0.298 5(2)	-0.154 3(3)	-0.156 0(2)
N(3)	0.480 5(2)	-0.419 3(2)	0.078 5(2)	H(W1A)*	0.316(2)	-0.008(3)	-0.051(2)
N(4)	0.399 2(2)	-0.442 5(2)	-0.059 5(2)	H(W1B)*	0.314(3)	-0.029(4)	-0.497(3)

* Atom refined isotropically.

Table 2. Bond distances (Å) and angles (°) for (1) with estimated standard deviations in parentheses

Cu(1)-O(W1)	2.652(3)	Fe-N(2)	2.245(2)	N(1)-C(11)	1.487(4)	C(5)-C(6)	1.496(6)
Cu(1)-N(5)	2.003(3)	O(11)-C(12)	1.227(4)	N(1)-C(13)	1.479(4)	C(11)-C(12)	1.533(5)
Cu(1)-N(6)	2.018(3)	O(12)-C(12)	1.255(4)	N(2)-C(2)	1.480(4)	C(13)-C(14)	1.519(5)
Cu(2)-O(11)	2.678(3)	O(13)-C(14)	1.275(4)	N(2)-C(21)	1.477(5)	C(21)-C(22)	1.510(5)
Cu(2)-N(3)	1.999(3)	O(14)-C(14)	1.234(5)	N(2)-C(23)	1.471(5)	C(23)-C(24)	1.515(5)
Cu(2)-N(4)	2.005(3)	O(21)-C(22)	1.277(4)	N(3)-C(3)	1.447(5)	H(W1A)-O(W1)	0.78(4)
Fe-O(1)	1.773 5(5)	O(22)-C(22)	1.232(5)	N(4)-C(4)	1.471(6)	H(W1A)-O(24)	2.11(4)
Fe-O(13)	2.039(2)	O(23)-C(24)	1.280(5)	N(5)-C(5)	1.482(6)	H(W1B)-O(W1)	0.81(6)
Fe-O(21)	2.012(2)	O(24)-C(24)	1.225(5)	N(6)-C(6)	1.458(6)	H(W1B)-O(22)	2.15(6)
Fe-O(23)	2.022(3)	N(1)-C(1)	1.493(4)	C(1)-C(2)	1.511(5)		
Fe-N(1)	2.226(3)			C(3)-C(4)	1.497(7)		
O(W1)-Cu(1)-N(5)	89.3(1)	O(13)-Fe-N(2)	86.8(1)	C(21)-N(2)-C(23)	112.5(3)	O(14)-C(14)-C(13)	118.1(3)
O(W1)-Cu(1)-N(6)	82.9(1)	O(21)-Fe-O(23)	97.3(1)	N(1)-C(1)-C(2)	111.0(2)	N(2)-C(21)-C(22)	113.7(3)
N(5)-Cu(1)-N(6)	84.7(1)	O(21)-Fe-N(1)	88.77(9)	N(2)-C(2)-C(1)	109.8(3)	O(21)-C(22)-O(22)	123.3(4)
O(11)-Cu(2)-N(3)	86.5(1)	O(21)-Fe-N(2)	79.0(1)	N(3)-C(3)-C(4)	108.0(4)	O(21)-C(22)-C(21)	117.2(3)
O(11)-Cu(2)-N(4)	102.5(1)	O(23)-Fe-N(1)	154.3(1)	N(4)-C(4)-C(3)	107.7(3)	O(22)-C(22)-C(21)	119.5(3)
N(3)-Cu(2)-N(4)	83.6(1)	O(23)-Fe-N(2)	76.53(9)	N(5)-C(5)-C(6)	107.8(3)	N(2)-C(23)-C(24)	110.3(3)
O(1)-Fe-O(13)	99.1(1)	N(1)-Fe-N(2)	80.2(1)	N(6)-C(6)-C(5)	108.0(4)	O(23)-C(24)-O(24)	123.6(3)
O(1)-Fe-O(21)	95.2(1)	Fe-O(1)-Fe	169.7(2)	N(1)-C(11)-C(12)	117.9(3)	O(23)-C(24)-C(23)	116.7(3)
O(1)-Fe-O(23)	103.32(9)	C(1)-N(1)-C(11)	110.6(2)	N(1)-C(13)-C(14)	113.3(3)	O(24)-C(24)-C(23)	119.7(4)
O(1)-Fe-N(1)	100.9(1)	C(1)-N(1)-C(13)	111.7(3)	O(11)-C(12)-O(12)	126.3(3)	H(W1A)-O(W1)-H(W1B)	96.1(5)
O(1)-Fe-N(2)	174.1(1)	C(11)-N(1)-C(13)	112.4(3)	O(11)-C(12)-C(11)	119.5(3)	O(W1)-H(W1A)-O(24)	164.3(3)
O(13)-Fe-O(21)	162.63(9)	C(2)-N(2)-C(21)	111.8(2)	O(12)-C(12)-C(11)	114.1(3)	O(W1)-H(W1B)-O(22)	167.4(4)
O(13)-Fe-O(23)	89.0(1)	C(2)-N(2)-C(23)	113.8(3)	O(13)-C(14)-O(14)	124.5(3)		
O(13)-Fe-N(1)	78.92(9)			O(13)-C(14)-C(13)	117.4(3)		

(MULTAN 11 82) failed to show the same heavy-atom coordinates calculated from the Patterson map. Successive difference Fourier syntheses and full-matrix refinements revealed the rest of the atoms. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms from the water molecule were found using difference Fourier maps, the rest were fixed at their calculated positions, and were assigned thermal parameters (B) one unit larger than the atoms to which they were bonded. The weighting scheme was of the form $1/w = \sigma_f^2 + (0.03I)^2$. A final difference Fourier synthesis was essentially featureless (max. $0.389 \text{ e } \text{Å}^{-3}$). The final data/parameter ratio was 3 105/316; $R = 0.0296$ ($R' = 0.0310$). Final atomic co-ordinates are given in Table 1; bond distances and angles are in Table 2. Additional material available from the Cambridge Crystallographic Data Centre comprises H-atom co-ordinates, thermal parameters, and remaining bond distances and angles.

Magnetic Susceptibility.—Magnetic measurements were performed over the temperature range 4–300 K using a pendulum-type apparatus. The susceptibilities were corrected for the diamagnetism of the constituent atoms and for the temperature-independent paramagnetism of the copper ion (estimated to be -660×10^{-6} and $60 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ per Cu^{II} ion, respectively). The magnetic susceptibility data were then fit to the equation below, where the first term refers to the suscepti-

$$\chi = [N\beta^2 g^2(\text{Fe})/kT](P/Q) + [N\beta^2 g^2(\text{Cu}) \cdot S(S+1)]/3k(T-\theta)$$

bility (per mole of Fe^{III}) of an exchange-coupled $S = \frac{5}{2}$ dimer,¹⁴ and the second one to the susceptibility of a paramagnetic $S = \frac{1}{2}$ ion (per mole of Cu^{II}): $P = 2(e^{-x} + 5e^{-3x} + 14e^{-6x} + 30e^{-10x} + 55e^{-15x})$, $Q = 1 + 3e^{-x} + 5e^{-3x} + 7e^{-6x} + 9e^{-10x} + 11e^{-15x}$,

$\chi = 2J/kT$; J is the antiferromagnetic coupling constant $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{III}}$ and θ is the Weiss constant of the paramagnetic ion.

Results and Discussion

Synthesis Strategy for the $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{edta}$ System.—The reactions of iron(III) complexes of edta in aqueous solution have been widely investigated.¹⁵⁻¹⁷ Thus, the identity of the major species as well as the thermodynamics and kinetics governing their interconversion have been established. It has been shown^{15,16} that the iron(III) complex of edta, $[\text{Fe}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$ is hydrolysed by alkalis to give equilibrium mixtures of monohydroxy monomers, $[\text{Fe}(\text{edta})(\text{OH})]^{2-}$, and μ -oxo binuclear complexes, $[\{\text{Fe}(\text{edta})\}_2\text{O}]^{4-}$. In a subsequent step dihydroxy monomers, $[\text{Fe}(\text{edta})(\text{OH})_2]^{3-}$, are formed. By varying the pH we can control the amount of the hydroxy complexes, but not the dimerization reaction of the monohydroxy complex, which is pH independent. Thus, at pH 9 only monohydroxy and dimeric species are present in a ratio that depends on $\text{Fe}(\text{edta})$ concentration and temperature. It has been pointed out¹⁷ that

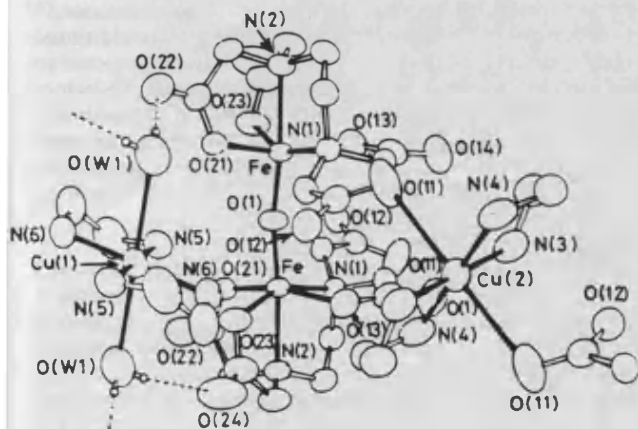


Figure 1. ORTEP diagram showing the co-ordination of the metal ions and their connections through iminoacetate and hydrogen bonds. Cu(1) and Cu(2) occupy non-equivalent inversion centres, while the Fe atoms sit in general positions and are related by a two-fold axis.

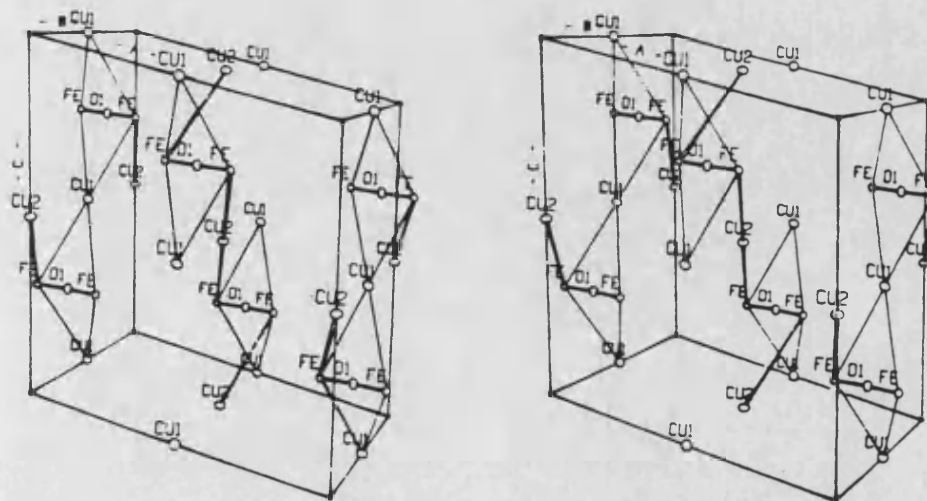


Figure 2. Schematic stereoview of the unit-cell contents emphasizing the connections among metal centres. Bold lines represent strong Fe-O bonds, double lines indicate covalent bridges through iminoacetate groups, and single lines denote hydrogen-bonding connections.

in concentrated solutions and at moderately low temperatures, the μ -oxo dimer is the predominant species. Otherwise (*i.e.* dilute solutions and at temperatures above 100°C) the monohydroxy complex is the predominant species. Furthermore, under these conditions, Fe^{III} oxidizes co-ordinated edta, the monohydroxy species being the reactive intermediate.

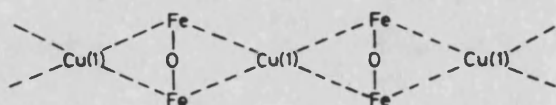
In view of these facts we have carried out the synthesis at pH 9 and room temperature (*r.t.*) since under these conditions the stable μ -oxo dimer is the predominant species and no redox reactions are expected to occur.

Description of the Structure of (1).—Compound (1) is a crystalline three-dimensional polymer consisting of $\text{Fe}(\text{edta})$ μ -oxo dimers connected with $\text{Cu}(\text{en})_2$ moieties sitting on two non-equivalent inversion centres. In one case the ligand edta provides a carboxylate group that co-ordinates axially to the Cu(2) ion. In the other, a water molecule axially co-ordinated to Cu(1) forms a hydrogen bond with a carboxylate co-ordinated to the Fe atom (Figure 1). The co-ordination geometries of the three crystallographically independent metal centres, as shown in Table 2, are typical of this type of compound, and are in good agreement with other values found in the literature.¹⁸⁻²⁰

Notice the close similarity between the geometry of the oxo-bridged $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{edta})$ dimer and that found in the $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{hedta})$ dimer¹⁹ (*hedta* = *N*-hydroxyethylenediamine-*NN'*-triacetate). Thus, we observe the same type of co-ordination geometry around Fe^{III} ; the usually hexadentate edta ligand acts here as pentadentate, the sixth arm (an acetate group) being bound to a copper ion. On the other hand, both Fe-O-Fe angles and Fe-O(oxo) distances are very similar [$169.7(2)^\circ$, $1.773\ 5(5)$ Å in the edta system, and $165.0(8)^\circ$, $1.79(1)$ Å for *hedta*,¹⁹ respectively]. The only noticeable difference is the small increase in the bridging angle that is likely due to steric constraints imposed on the edta by the $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ moiety (in the *hedta* case the counter ion is $[\text{H}_2\text{en}]^{2+}$, which does not interact with the dimer).

The connections among metal centres are shown in Figure 2; each Cu(1) cation is connected with four Fe atoms through hydrogen bonds as described previously (two pairs of symmetry related connections), and each Cu(2) obtains its axial carboxylates from two symmetry related Fe(edta) moieties. Some relevant intermetallic distances are: Fe...Fe $3.533(1)$, Fe...Cu(1) $5.734(1)$, Fe...Cu(1) $5.986(1)$, Fe...Cu(2) $6.681(1)$ Å.

As seen in Figure 2 the metallic centres are interconnected forming alternating sheets of Cu and Fe ions parallel to the *bc* plane; within these, pairs of Fe atoms are bridged by the μ -oxo group, which provides most certainly the best pathway for a strong magnetic interaction between them. On the other hand, with regard to the Cu-Fe connections, we can note the following. (i) The Cu(2) is linked to an Fe atom through a covalent iminoacetate group ($-\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}-$); this connection is reproduced by symmetry, and an ordered bimetallic chain of the type $[\dots\text{Cu}(2)\dots\text{Fe}-\text{Fe}\dots\text{Cu}(2)\dots\text{Fe}-\text{Fe}\dots]$ is formed. (ii) The Cu(1)-Fe link occurs *via* two different hydrogen bonds that connect Cu(1) with the two iron atoms of a dimer through co-ordinated carboxylates; the extended network results in a ladder-like bimetallic chain featuring a sequence of Cu-(Fe-Fe)-Cu ribbons (below).



Both Cu(1) and Cu(2) schemes are not likely to allow any Cu-Fe magnetic interaction since on the one hand, the COO^- group itself is not bridging the two ions but rather co-ordinates to the Cu(2) in a monodentate fashion; on the other hand, although the $\text{Fe}\dots\text{Cu}(1)$ separations are shorter than $\text{Fe}\dots\text{Cu}(2)$, the nature of the bridging network is very unfavourable to support any exchange interaction.

Magnetic Susceptibility.—As expected from the presence of magnetically isolated Cu^{II} , the magnetic susceptibility increases continuously on cooling. Much more information can be obtained in this case from the plot of the effective magnetic moment, $\mu_{\text{eff}}(\text{Fe})$ (Figure 3). We observe that this decreases gradually as the temperature is lowered, from *ca.* 2.9 (at r.t.) to 2.1 (at 40 K), then stays nearly constant down to 20 K, and finally decreases to 1.9 (at 4 K).

On the basis of the structure this compound can be magnetic-

ally viewed as containing an oxo-bridged Fe^{III} binuclear moiety and two Cu^{II} monomers. Then, the observed behaviour can be understood as coming from two independent contributions, namely (i) an exchange-coupled $S = \frac{5}{2}$ dimer and (ii) two paramagnetic $S = \frac{1}{2}$ ions. Fitting the experimental data to this model (see Experimental section) gave as the best set of parameters: $J = -85 \text{ cm}^{-1}$, $g(\text{Cu}) = 2.45$, and $\theta = -1.1 \text{ K}$. In the fit the Lande factor of Fe^{III} has been kept constant and equal to 2.00. The resulting $g(\text{Cu})$ value is undoubtedly too large; this is likely to be an artifact due to the presence of monomeric $S = \frac{5}{2}$ Fe^{III} impurities. Thus, taking $g(\text{Cu}) = 2.1$, this effect can be accounted for if an amount of *ca.* 3% of the total iron is present as monomeric impurity. Since the dimer contribution to the total susceptibility is not dominant, the J value we obtain may be affected by a larger than usual error (*ca.* 5%). This J value falls, within experimental error, at the lower limit of the range found for all other singly bridged symmetrical non-haem μ -oxo di-iron(III) complexes (-90 to -110 cm^{-1}).¹⁶ For example, for the hedta and edta μ -oxo Fe dimers J values of -95 and -99 cm^{-1} were found respectively. This result emphasizes once again the insensitivity of the exchange parameter with respect to Fe-O-Fe bridging angles and topology of the Fe^{III} site (nature and number of non-bridging ligands) for this kind of symmetrical system. The Fe-O(oxo) bond distance,²¹ the asymmetry of the dimer,²⁰ and bridging groups additional to the oxygen have been the only structural features proposed to affect appreciably the J value for non-haem dimers. All factors are irrelevant in our case since the Fe-O distance remains in the usual range (1.75–1.80 Å), and the dimer is a symmetrical one.

Conclusions

When preparing heterobimetallic edta compounds ($M \neq M'$) we take advantage of the fact that, in solution, edta is capable of selectively chelating one metal atom to form the stable dianion $[\text{M}'(\text{edta})]^{2-}$. The association of this moiety with a second metallic ion M (hydrated) through bridging carboxylates results in the formation of ordered bimetallic solids. In these systems

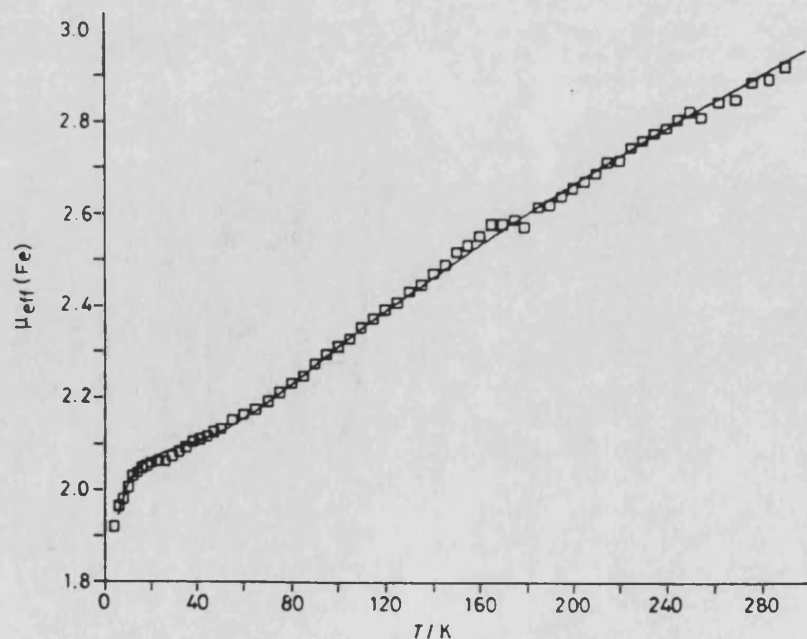


Figure 3. Temperature dependence of the effective magnetic moment for (1). The line corresponds to the calculated fit for a μ -oxo iron(III) dimer ($J = -85 \text{ cm}^{-1}$) plus two isolated Cu ions

edta acts most frequently as hexadentate {for example, in the series of ordered bimetallic chains formulated as $[MM'(edta)] \cdot 6H_2O$ }. Nevertheless, by conducting the synthesis under conditions of high temperature and pressure, edta devotes one carboxylate arm to the exclusive co-ordination of the hydrated metal M instead of to the bridging of M and M' {series $[MM'(edta)] \cdot 2H_2O$ }.

In the present work a bimetallic $Cu^{II}-Fe^{III}$ compound with edta has been obtained. Due to the large tendency of Fe^{III} to form μ -oxo dimers, edta co-ordinates to the iron in a pentadentate manner, the loose carboxylate group being co-ordinated to one of the two different copper ions. Unfortunately, the inability of the iminoacetate group to support a Cu-Fe exchange coupling constrains the magnetic interaction pathways to the Fe-Fe moiety.

Previous work done in our laboratory on edta co-ordination polymers has shown that hydrothermal syntheses yield crystalline polymers with less water and more intermetallic COO bridges than the parent compounds prepared under normal conditions.⁶ In this sense, the extrusion of some water from the title compound, following a hydrothermal procedure similar to that reported in the edta dihydrate series⁶ would open the possibility of preparing new low-dimensional magnetic systems. We consider likely the association of the μ -oxo di-iron(III) moiety with the Cu(I) 'dehydrated' position through a carboxylate bridge, giving rise to an extended magnetic system [...Cu-(Fe-Fe)-Cu-(Fe-Fe)-...]. Finally, the fact that the solid consists of alternating layers of copper ions and iron dimers makes it a potential precursor for the low-temperature preparation of mixed oxides with controlled metallic order and composition.

Acknowledgements

This work was supported by the Comision Asesora de Investigaciones Cientificas y Tecnicas. G. B. J. acknowledges the support of the National Institute for Diabetes and Digestive and Kidney Diseases through grant no. 5 ROI DK37702-02. We are grateful to the Comité Conjunto Hispano-Norteamericano para la Cooperación Cultural y Educativa for a fellowship (awarded to P. G-R.). E. C. is grateful for a grant from the Generalitat Valenciana.

References

- 1 R. Carlin, *Coord. Chem. Rev.*, 1987, **79**(3), 215.
- 2 See C. P. Landee, in 'Organic and Inorganic Low Dimensional Crystalline materials,' NATO ASI series B, eds. P. Delhaes and M. Drillon, Plenum, New York, 1987, vol. 168, pp. 75-92.
- 3 E. Escriva, A. Fuertes, and D. Beltran, *Transition Met. Chem.*, 1984, **9**, 184.
- 4 D. Beltran, E. Escriva, and M. Drillon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1982, 1773.
- 5 E. Coronado, M. Drillon, A. Fuertes, D. Beltran, A. Mosset, and J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 900.
- 6 P. Gomez-Romero, G. B. Jameson, N. Casan-Pastor, E. Coronado, and D. Beltran, *Inorg. Chem.*, 1986, **25**, 3171.
- 7 E. Coronado, A. Barba, D. Beltran, R. Burriel, and R. Carlin, pp. 401-404 in ref. 2.
- 8 A. Fuertes, C. Miravittles, E. Escriva, and D. Beltran, *Transition Met. Chem.*, 1985, **10**, 432; A. Fuertes, C. Miravittles, E. Escriva, E. Coronado, and D. Beltran, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 1795; 1987, 1847.
- 9 M. Drillon, E. Coronado, D. Beltran, and R. Georges, *Chem. Phys.*, 1983, **79**, 449.
- 10 M. Drillon, E. Coronado, D. Beltran, and R. Georges, *J. Appl. Phys.*, 1985, 3353.
- 11 M. Drillon, E. Coronado, D. Beltran, J. Curely, R. Georges, P. R. Nugteren, L. J. De Jongh, and J. L. Genicon, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1986, **54**, 1507.
- 12 E. Coronado, P. R. Nugteren, M. Drillon, D. Beltran, L. J. de Jongh, and R. Georges, pp. 405-408 in ref. 2.
- 13 J. L. Lambert, C. E. Godsey, and L. M. Seitz, *Inorg. Chem.*, 1963, **2**, 127.
- 14 See W. E. Hatfield, in 'Theory and Applications of Molecular Paramagnetism,' eds. E. A. Boudreaux and L. N. Mulay, Wiley, New York, 1976.
- 15 G. McLendon, R. J. Motekaitis, and A. Martell, *Inorg. Chem.*, 1976, **15**, 2306 and refs. therein.
- 16 K. C. Francis, D. Cummins, and J. Oakes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1985, 493.
- 17 R. J. Motekaitis, A. E. Martell, D. Hayes, and W. W. Freiner, *Can. J. Chem.*, 1980, **58**, 1999.
- 18 K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.*, 1974, **12**, 1.
- 19 S. J. Lippard, H. J. Schugar, and C. Walling, *Inorg. Chem.*, 1967, **6**, 1825; H. J. Schugar, G. R. Rossman, C. G. Barraclough, and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 2683.
- 20 See, for example, P. Gomez-Romero, G. C. DeFotis, and G. B. Jameson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 851.
- 21 D. L. Jameson, C. L. Xie, D. N. Hendrickson, J. A. Potenza, and H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 740.

Received 15th January 1988; Paper 8/00180D

La Serie $MnM'(EGTA) \cdot 8H_2O$ ($M'=Mn, Cd$).**ESTRUCTURA DEL [MnCd].**

Una difusión lenta de acetona sobre una disolución acuosa que contiene en cantidades estequiométricas los metales y el ligando ha permitido obtener monocristales de [MnCd] adecuados para la determinación estructural. Este compuesto cristaliza en el sistema monoclinico (grupo espacial $P2_1/c$). Los datos de la celda unidad junto con los detalles de la toma de datos y los parámetros de refinamiento, se muestran en la Tabla I. Las coordenadas atómicas, así como algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados, se dan en las Tabla II-IV.

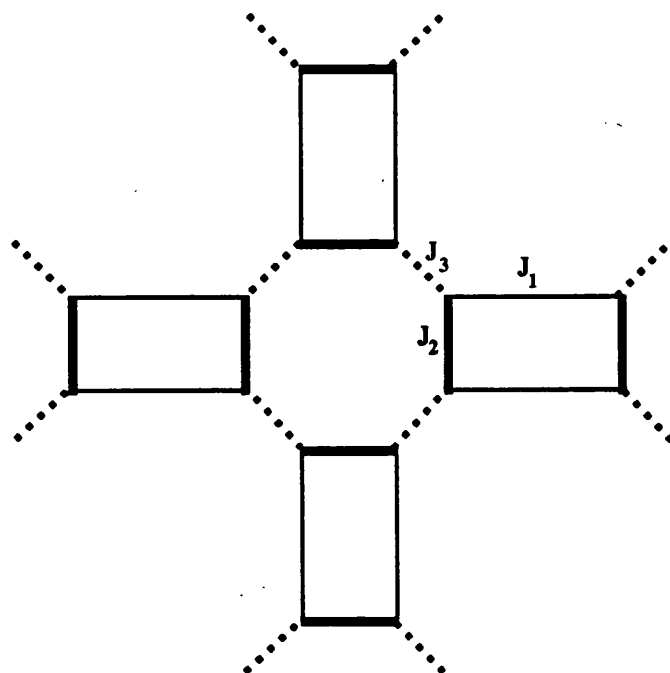
La estructura muestra dos posiciones de coordinación diferentes para los iones metálicos (Figura 1). En la primera posición el Cd(II) se encuentra octacoordinado por el EGTA a través de los dos nitrógenos, los dos oxígenos de tipo éter y un átomo de oxígeno de cada uno de los cuatro carboxilatos del ligando. Las distancias Cd-O y Cd-N son muy similares a las encontradas en el compuesto $CaCd(EGTA) \cdot 8H_2O$, donde el Cd ocupa también la posición quelada¹². En la otra posición, el Mn(II) se encuentra en un entorno octaédrico rodeado por seis átomos de oxígeno: tres pertenecientes a tres moléculas de agua, y los otros tres pertenecientes a tres grupos carboxilato de tres ligandos diferentes. Estos tres grupos carboxilato unen a cada manganeso con tres átomos de cadmio diferentes; de la misma forma, cada átomo de cadmio se encuentra unido a tres átomos de manganeso diferentes (Figura 2).

En la Figura 3 puede verse como dos moléculas de $MnCd(EGTA)$ se unen entre si a través de dos puentes carboxilato distintos (O7-C8-O8 y O3-C4-O4) para formar una unidad tetranuclear centrosimétrica de geometría rectangular casi plana. La disposición de estas entidades rectangulares en capas según el plano bc puede observarse en las Figura 4. La unión de estas entidades se realiza a través de un mismo tipo de grupo carboxilato: O5-C5-O6. Estas capas se encuentran aisladas entre sí, tal y como puede verse en la Figura 5.

¹² Anderson, P. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 3646.

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DEL [MnMn].

Cuando las dos posiciones de coordinación están ocupadas por el Mn(II), esta estructura puede dar lugar a un nuevo tipo de red magnética bidimensional formada por tres tipos de interacciones magnéticas diferentes, J_1 , J_2 y J_3 , dispuestas según el esquema siguiente:



El comportamiento magnético muestra una disminución continua del producto χT al disminuir la temperatura, de acuerdo con la presencia de interacciones antiferromagnéticas débiles entre los iones Mn(II). El análisis de estos datos debe de hacerse de forma aproximada ya que la solución de este tipo de red magnética 2-d no es conocida. Una idea simple sería la de suponer que una de las tres interacciones es mucho menor que las otras dos. Si suponemos, por ejemplo, que la interacción más pequeña es una de las dos del rectángulo, el sistema se reduce a una cadena de J-alternados cuya solución es conocida en el límite de spines clásicos. Esta aproximación es completamente incapaz de reproducir el comportamiento experimental. Como vemos en la Figura 6 (línea de puntos), por debajo de $T \approx 30$ K, la teoría¹³ predice una disminución mucho más pronunciada del producto χT que los datos experimentales. Este resultado sugiere que las condiciones supuestas (una interacción mucho menor que las otras dos) no se satisfacen, lo que está de acuerdo con las configuraciones de los grupos carboxilato puentes implicados en las interacciones. Así, los tres tipos de interacciones implican a grupos carboxilato con

¹³ La curva corresponde al comportamiento de una cadena uniforme de Heisenberg de spines clásicos con $J = -1.0$ cm^{-1} . La consideración de una alternancia de las interacciones no mejora los resultados.

configuraciones similares (intermedias entre la anti-anti y la anti-sin) que favorecen interacciones magnéticas similares.

Un modelo más realista sería el de suponer una capa de Heisenberg antiferromagnética. Para este tipo de sistemas se conocen soluciones aproximadas en el caso de una red cuadrada que sólo tiene en cuenta un tipo de interacción. En la región paramagnética estas soluciones han sido calculadas a partir del formalismo de las series de expansión a altas temperaturas. Los coeficientes de estas series, C_n se han calculado¹⁴ para diferentes valores del spin S y se recogen en la Tabla V. La expresión de la susceptibilidad magnética es:

$$1/\chi = J/(N_a g^2 \mu_B^2) [3\theta + \sum_{n=1}^{\infty} (C_n / (\theta^{n-1}))]$$

donde $\theta = kT/JS(S+1)$, g , y μ_B tienen sus sentidos habituales y N es el número de spines de la red.

Este modelo permite reproducir algo mejor la región de bajas temperaturas (curva 1), pero es todavía incapaz de reproducir todo el rango de temperaturas. Un ajuste a bajas (curva 1; $J = -0.35 \text{ cm}^{-1}$) y altas temperaturas (curva 2; $J = -0.7 \text{ cm}^{-1}$) nos puede proporcionar una idea del rango de las interacciones magnéticas presentes en nuestro sistema. Obviamente, para mejorar estos resultados será necesario desarrollar un modelo que tenga en cuenta tanto la presencia de tres interacciones antiferromagnéticas diferentes, como la topología de las mismas en este nuevo tipo de red bidimensional.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis del [MnCd]

Se añadieron 2 milimoles de H_4egta (0.7380 gr.), 2 milimoles de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (0.6170 gr.) y 2 milimoles de $\text{MnCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.2299 gr.) a 10 ml. de agua caliente con agitación. Después se ajustó el pH a 5 con $\text{Na}(\text{OH})$ y la disolución resultante se diluyó con agua hasta un volumen de 20 ml. y se filtró. Por difusión lenta de vapor de acetona se obtuvieron cristales aciculares blancos del compuesto al cabo de dos semanas. Análisis de $\text{Mn}(\text{II})$: Calc. 7.99 %. Encontrado 8.15%.

Síntesis de [MnMn]: Se añadieron 1.5 milimoles de H_4egta (0.5534 gr.) y 3 milimoles de $\text{MnCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.3448 gr.) a 40 ml. de agua caliente con agitación. Después de filtrar, la disolución resultante tenía un pH = 5.3. Todos los intentos de cristalización por difusión lenta de vapor de acetona condujeron, en este caso, a la obtención de un polvo policristalino del

¹⁴(a) Lines, M.E. *J. Phys. Chem. Solids* 1970, 31, 101. (b) Rushbrookie, G.S. Wood, P.J. *Molec Phys* 1958, 1, 257.

compuesto. Los difractogramas de polvo indican que los dos compuestos son isoestructurales. Análisis de Mn(II): Calc. 17.43 %. Encontrado 16.32%.

Medidas físicas

Las medidas de difracción de rayos X sobre monocristal del [MnCd] fueron realizadas y analizadas en el Laboratorio de Cristalografía de la Universidad de Rennes I por C.J. Gómez y L. Ouahab con un difractómetro Enraf-Nonius CAD4.

Las medidas magnéticas fueron realizadas en el Centre de Recherches Paul Pascal de Burdeos con un susceptómetro modelo 905-VTS, S.H.E. Corporation equipado con un sensor SQUID, en el rango de temperaturas 2-100 K y con un campo magnético externo de 1kG.

Tabla I

Crystal and Refinement Data for Compound CdMn(EGTA).8H₂O**A.- Crystal Data.**

Formula	CdMnC ₁₄ O ₁₈ H ₃₆ N ₂
Formula wt.	687.78
Cryst.syst.	Monoclinic
Space group.	P2 ₁ /c
a, Å	15.47 (3)
b, Å	9.633 (9)
c, Å	18.86 (3)
β, deg.	108.2 (1)
V, Å ³	2671.3
Z	4
d _{calc} , g.cm ⁻³	1.710

B.- Data collection and refinement parameters.

Cryst.size,mm	0.48 x 0.17 x 0.08
Diffractionmeter radiation	Nonius CAD4 MoKα
wavelength,Å	0.71073
monochromator	graphite
μ(MoKα), cm ⁻¹	13.234
scan method	θ-2θ
h,k,l range	0,18/0,11/±22
2θ limits,deg.	2-50
no of rflcns:	
-unique	4411
-F _o ≥ 3σ(F _o)	2477
R _{int}	0.098
no variables	328
R(F) ^a , R _w (F) ^b	0.063, 0.083
G.O.F ^c	1.738
Δσ	0.00
Δρ, eÅ ⁻³	1.071
wght.factor p	0.07

^aR = $\Sigma[||F_o| - |F_c||] / \Sigma|F_o|$. ^bR_w = $[\Sigma\omega(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma\omega|F_o|^2]^{1/2}$. $\omega = 4F_o^2 / [\sigma^2(I) + (p \cdot |F_o|^2)^2]$.

^cGoodness Of Fit (G.O.F.) = $[\Sigma\omega(|F_o| - |F_c|)^2 / (N_{obs} - N_{var.})]^{1/2}$.

Tabla II

Table of Positional Parameters and Their Estimated Standard Deviations

$$B_{eq} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta_{ij} a_i a_j$$

Atom	x	y	z	$B_{eq} (\text{Å}^2)$
----	-	-	-	-----
Cd	0.75518 (6)	0.11129 (9)	0.67187 (5)	1.36 (1)
Mn	0.6081 (1)	0.0259 (2)	0.33221 (9)	1.40 (3)
O1	0.8547 (7)	0.1124 (9)	0.7919 (5)	3.2 (2)
O2	0.9167 (8)	-0.012 (1)	0.8938 (6)	5.2 (3)
O3	0.5244 (5)	-0.1321 (8)	0.6945 (5)	2.2 (2)
O4	0.6155 (6)	0.0406 (9)	0.6871 (5)	2.7 (2)
O5	0.6010 (6)	0.4608 (9)	0.7146 (5)	2.6 (2)
O6	0.7166 (6)	0.3163 (9)	0.7260 (4)	2.3 (2)
O7	0.6084 (6)	-0.0197 (9)	0.4441 (5)	2.7 (2)
O8	0.7132 (6)	-0.0008 (9)	0.5574 (5)	2.9 (2)
O9	0.8664 (7)	0.265 (1)	0.6437 (6)	4.1 (3)
O10	0.8938 (6)	-0.0175 (9)	0.6561 (5)	2.6 (2)
O11W	0.6687 (6)	0.2364 (8)	0.3552 (5)	2.6 (2)
O12W	0.5339 (6)	-0.175 (1)	0.3056 (5)	2.9 (2)
O13W	0.7481 (6)	-0.057 (1)	0.3608 (6)	3.2 (2)
O14W	0.8852 (7)	0.144 (1)	0.3766 (7)	4.9 (3)
O15W	0.5823 (8)	0.031 (1)	0.8682 (7)	6.2 (4)
O16W	0.354 (1)	0.184 (1)	0.0279 (9)	7.9 (5)
O17W	0.0298 (9)	0.183 (1)	0.9794 (7)	5.7 (3)
O18W	0.1894 (8)	0.186 (1)	0.5019 (7)	6.2 (3)
N1	0.7640 (6)	-0.1280 (9)	0.7190 (6)	1.7 (2)
N2	0.6664 (7)	0.270 (1)	0.5737 (5)	2.2 (2)
C1	0.859 (1)	0.002 (1)	0.8305 (7)	3.0 (3)
C2	0.7937 (9)	-0.117 (1)	0.8009 (7)	2.8 (3)
C3	0.6724 (8)	-0.189 (1)	0.6923 (7)	2.2 (3)
C4	0.5989 (8)	-0.085 (1)	0.6920 (7)	1.9 (3)
C5	0.6488 (8)	0.381 (1)	0.6885 (7)	2.1 (3)
C6	0.615 (1)	0.372 (1)	0.6035 (7)	3.4 (3)
C7	0.6033 (9)	0.179 (1)	0.5165 (7)	2.1 (3)
C8	0.6457 (8)	0.048 (1)	0.5053 (7)	2.3 (3)
C9	0.829 (1)	-0.219 (2)	0.6939 (9)	4.1 (4)
C10	0.9170 (9)	-0.138 (1)	0.7005 (9)	3.4 (3)
C11	0.968 (1)	0.080 (2)	0.663 (1)	4.1 (4)
C12	0.930 (1)	0.200 (2)	0.6159 (9)	4.3 (4)
C13	0.819 (1)	0.384 (2)	0.6011 (9)	4.7 (4)
C14	0.733 (1)	0.340 (1)	0.5434 (8)	3.5 (4)

Tabla III

Table of Bond Distances in Angstroms

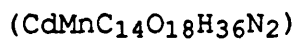
<u>Atom 1</u>	<u>Atom 2</u>	<u>Distance</u>	<u>Atom 1</u>	<u>Atom 2</u>	<u>Distance</u>
Cd	O1	2.307(8)	O7	C8	1.29(1)
Cd	O4	2.37(1)	O8	C8	1.28(1)
Cd	O6	2.383(9)	O9	C12	1.40(2)
Cd	O8	2.318(9)	O9	C13	1.46(2)
Cd	O9	2.45(1)	O10	C10	1.41(2)
Cd	O10	2.57(1)	O10	C11	1.46(2)
Cd	N1	2.459(9)	N1	C2	1.47(2)
Cd	N2	2.462(9)	N1	C3	1.47(1)
Mn	O3	2.205(8)	N1	C9	1.51(2)
Mn	O5	2.190(9)	N2	C6	1.48(2)
Mn	O7	2.16(1)	N2	C7	1.49(1)
Mn	O11W	2.219(8)	N2	C14	1.49(2)
Mn	O12W	2.23(1)	C1	C2	1.52(2)
Mn	O13W	2.21(1)	C3	C4	1.51(2)
O1	C1	1.28(2)	C5	C6	1.53(2)
O2	C1	1.26(2)	C7	C8	1.47(2)
O3	C4	1.25(2)	C9	C10	1.54(2)
O4	C4	1.25(1)	C11	C12	1.47(2)
O5	C5	1.27(2)	C13	C14	1.49(2)
O6	C5	1.23(1)			

Numbers in parentheses are estimated standard deviations in the least significant digits.

Tabla IV

Table of Bond Angles in Degrees

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle
=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====
O1	Cd	O4	103.7 (3)	O9	Cd	N2	74.2 (3)
O1	Cd	O6	75.8 (3)	O10	Cd	N1	68.6 (3)
O1	Cd	O8	145.4 (3)	O10	Cd	N2	120.1 (4)
O1	Cd	O9	84.9 (3)	N1	Cd	N2	144.0 (3)
O1	Cd	O10	77.9 (3)	O3	Mn	O5	89.6 (3)
O1	Cd	N1	72.8 (3)	O3	Mn	O7	92.0 (4)
O1	Cd	N2	141.2 (3)	O3	Mn	O11W	85.8 (3)
O4	Cd	O6	80.0 (3)	O3	Mn	O12W	88.5 (3)
O4	Cd	O8	88.8 (3)	O3	Mn	O13W	173.5 (3)
O4	Cd	O9	158.4 (3)	O5	Mn	O7	171.2 (3)
O4	Cd	O10	134.5 (3)	O5	Mn	O11W	91.7 (3)
O4	Cd	N1	68.7 (3)	O5	Mn	O12W	87.9 (3)
O4	Cd	N2	87.3 (3)	O5	Mn	O13W	90.2 (4)
O6	Cd	O8	138.6 (3)	O7	Mn	O11W	97.1 (3)
O6	Cd	O9	83.1 (4)	O7	Mn	O12W	83.5 (3)
O6	Cd	O10	141.1 (3)	O7	Mn	O13W	89.2 (4)
O6	Cd	N1	127.9 (3)	O11W	Mn	O12W	174.3 (3)
O6	Cd	N2	69.7 (3)	O11W	Mn	O13W	87.7 (3)
O8	Cd	O9	95.2 (4)	O12W	Mn	O13W	98.0 (3)
O8	Cd	O10	70.7 (3)	C12	O9	C13	116. (1)
O8	Cd	N1	82.4 (3)	C10	O10	C11	115.2 (9)
O8	Cd	N2	70.2 (3)	C2	N1	C3	110. (1)
O9	Cd	O10	66.3 (3)	C2	N1	C9	110.4 (9)
O9	Cd	N1	132.9 (3)	C3	N1	C9	109 (1)



Bond Angles (cont.)

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle
=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====	=====
C6	N2	C7	111. (1)	O6	C5	C6	122. (1)
C6	N2	C14	111. (1)	N2	C6	C5	113. (1)
C7	N2	C14	111. (1)	N2	C7	C8	113. (1)
O1	C1	O2	122. (1)	O7	C8	O8	122. (1)
O1	C1	C2	121. (1)	O7	C8	C7	118. (1)
O2	C1	C2	118. (1)	O8	C8	C7	120. (1)
N1	C2	C1	113. (1)	N1	C9	C10	110. (1)
N1	C3	C4	112.1 (9)	O10	C10	C9	108. (1)
O3	C4	O4	124. (1)	O10	C11	C12	107. (1)
O3	C4	C3	117. (1)	O9	C12	C11	109. (1)
O4	C4	C3	118. (1)	O9	C13	C14	111. (1)
O5	C5	O6	125. (1)	N2	C14	C13	114. (1)
O5	C5	C6	113. (1)				

Numbers in parentheses are estimated standard deviations in the least significant digits.

Tabla V: Coeficientes C_n para diferentes valores de spin S

	$S=1/2$	1	$3/2$	2	$5/2$	∞
C_1	4	4	4	4	4	4
C_2	2.667	1.834	1.6	1.5	1.448	1.333
C_3	1.185	0.445	0.304	0.252	0.228	0.178
C_4	0.149	0.224	0.249	0.258	-0.262	0.267
C_5	-0.191	0.132	0.132	0.124	0.119	0.104
C_6	0.001	0.019	0.013	0.015	0.017	0.022

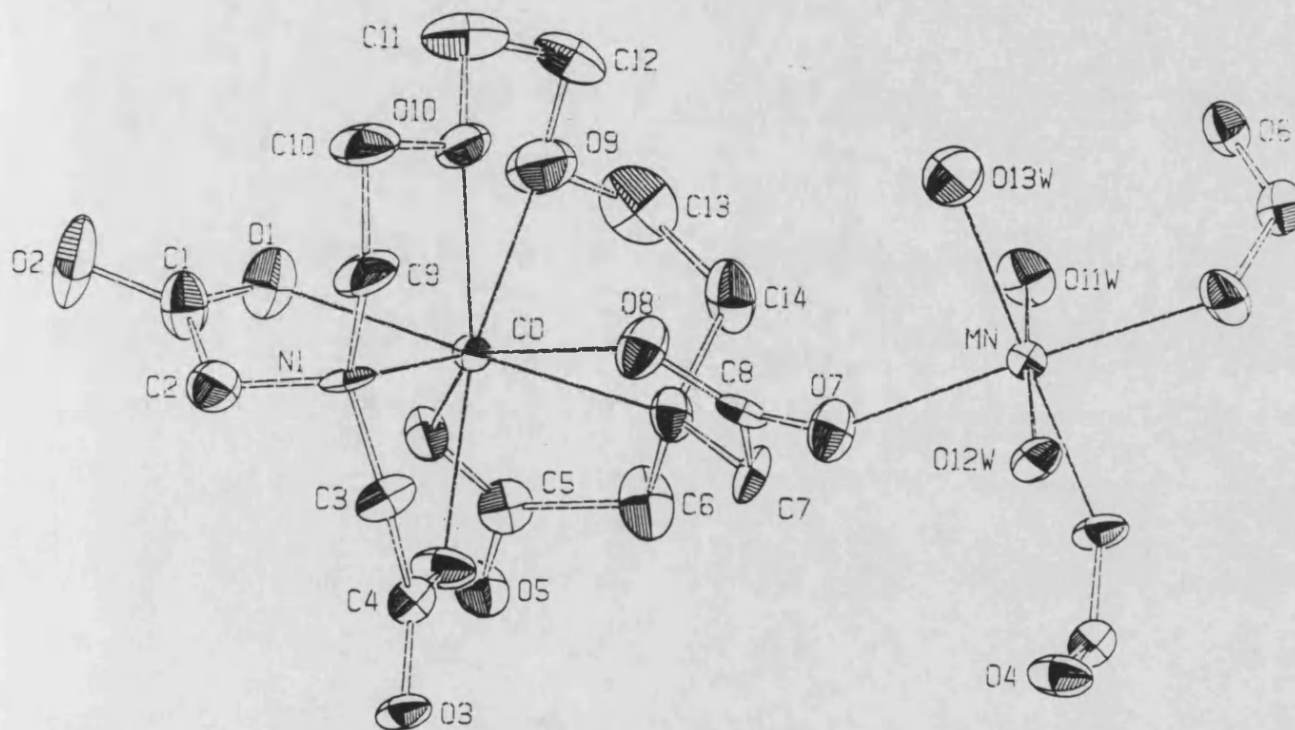


Figura 1.- Vision ORTEP del compuesto $MnCd(EGTA) \cdot 8H_2O$ mostrando las dos posiciones de coordinación.

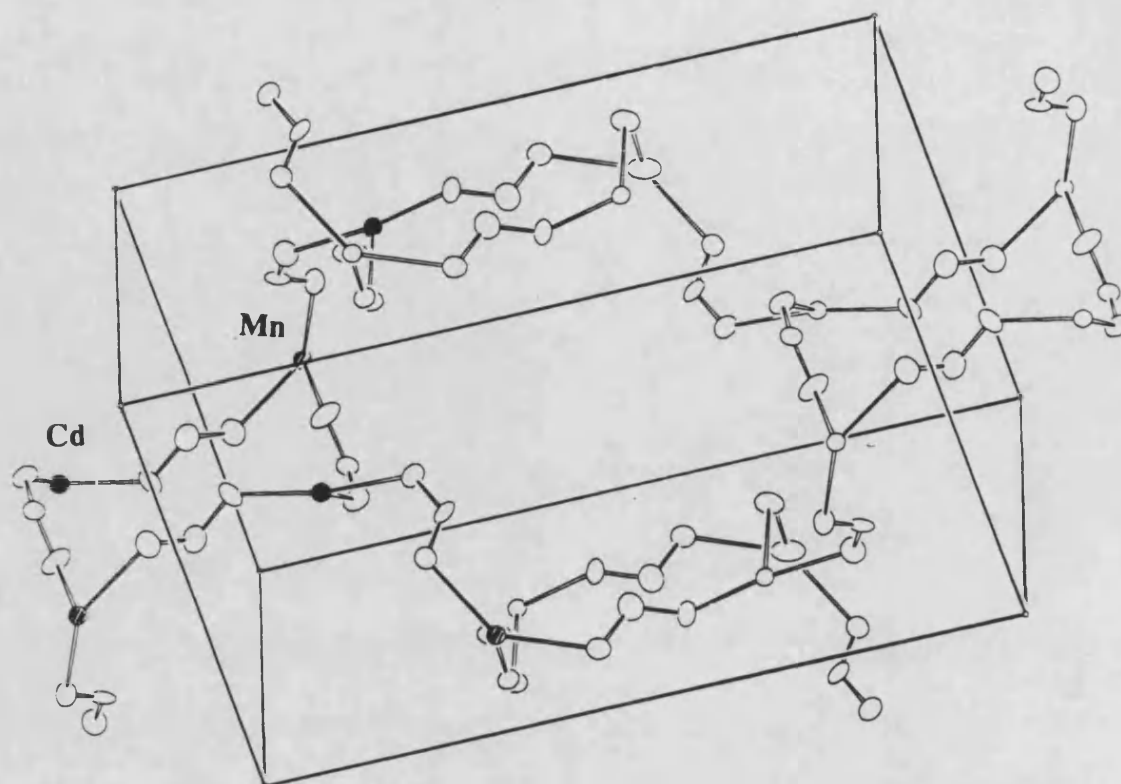


Figura 2.- Esquema de las las conexiones entre los metales. Cada átomo de Cd (representado por círculos negros) está unido, a través de puentes carboxilato, a 3 átomos de Mn (representado por círculos rayados). Cada átomo de Mn se une a 3 átomos de Cd.

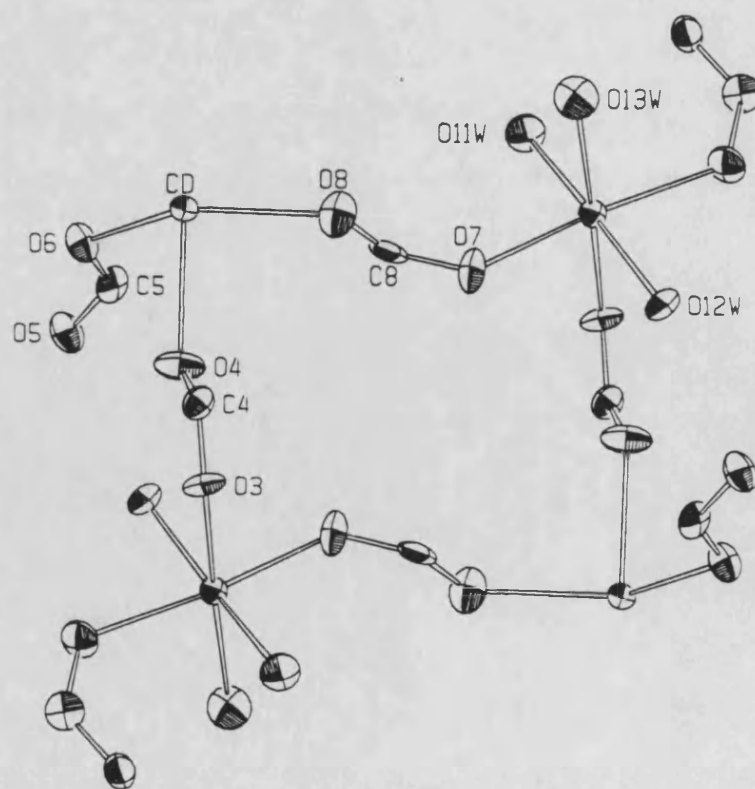


Figura 3.- Entidad tetranuclear $\text{Cd}_2(\text{COO})_4\text{Mn}_2$

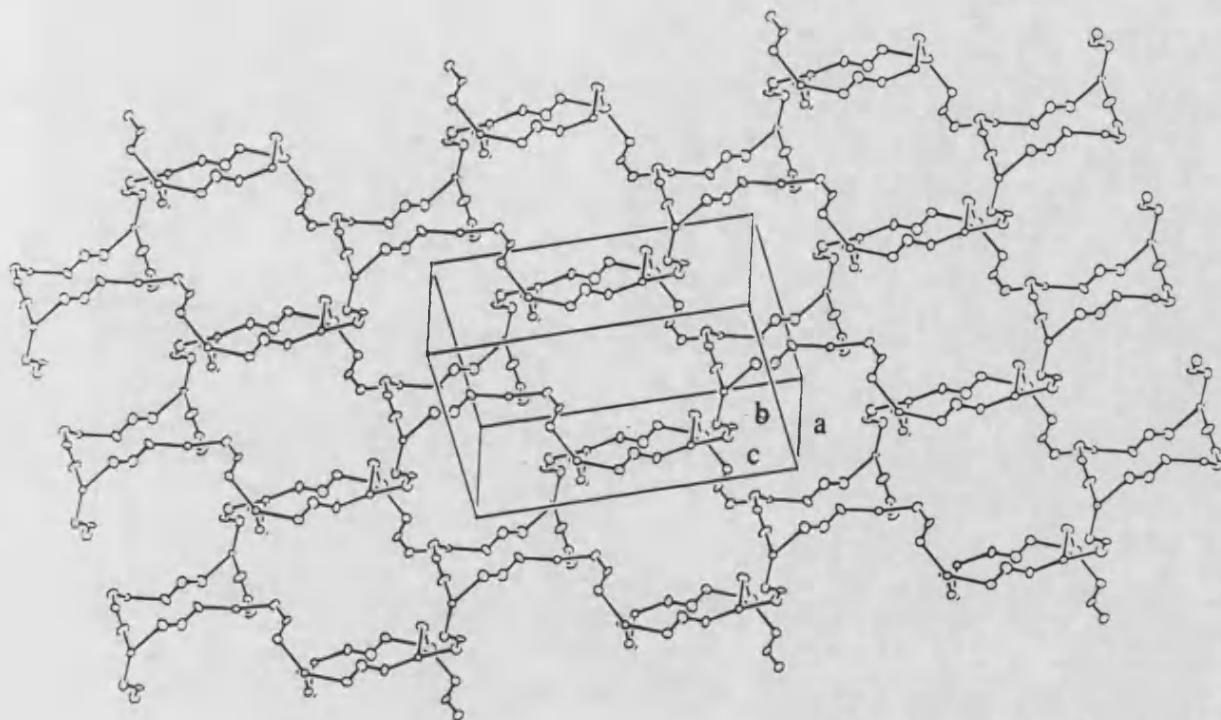


Figura 4.- Visión de una capa bimetálica en el plano bc .

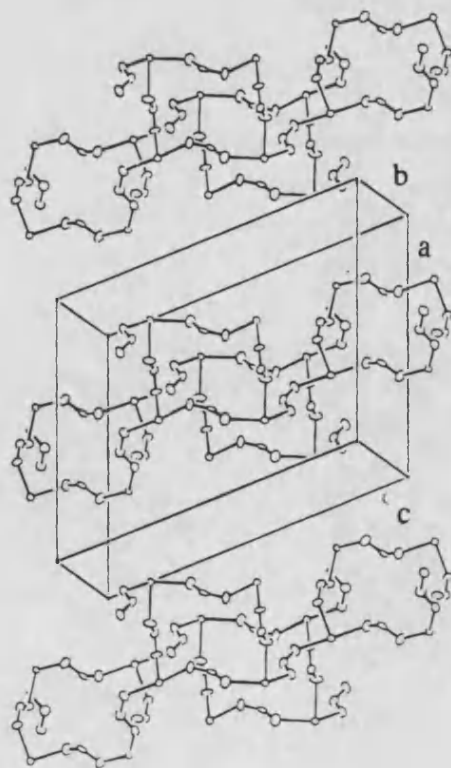


Figura 5.- Visión mostrando los apilamientos de las capas bimetálicas.

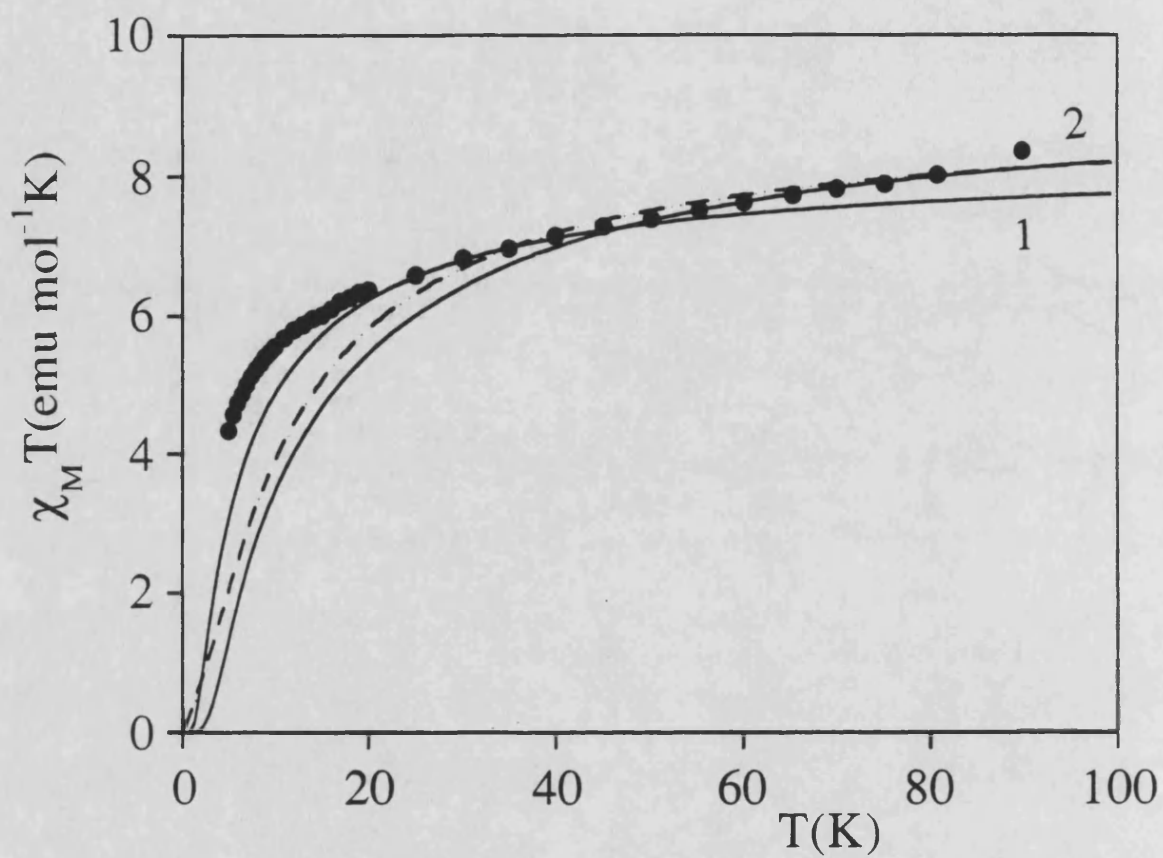


Figura 6.- Comportamiento magnético del compuesto $\text{MnMn}(\text{EGTA})$ mostrando los ajustes obtenidos con: (a) el modelo de cadena uniforme de Heisenberg con $J=-1.0 \text{ cm}^{-1}$, $g=2.2$. (línea discontinua) y (b) un modelo de red cuadrada (Ref 14) con $J=-0.35 \text{ cm}^{-1}$ y $g=2.14$ (línea continúa 1) y $J=-0.7 \text{ cm}^{-1}$ y $g=2.02$ (línea continúa 2)

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

En este trabajo hemos abordado el estudio de diversos sistemas de baja dimensionalidad magnética que, por la naturaleza de los iones magnéticos implicados, o por la topología de las interacciones magnéticas establecidas entre los mismos, plantean problemas de interés actual en magnetoquímica. Este estudio lo hemos abordado tanto desde el punto de vista experimental (síntesis y caracterización magnetoquímica de los materiales), como desde el punto de vista teórico (desarrollo de modelos magnéticos para el análisis de las propiedades termodinámicas estáticas de sistemas 1-d).

En relación con el primer aspecto, los compuestos examinados pertenecen a la química de coordinación y se caracterizan por presentar dos entornos de coordinación diferentes, dispuestos de forma ordenada en la estructura, y susceptibles de ser ocupados selectivamente por distintos iones metálicos de la primera serie de transición. En este contexto los resultados más significativos del trabajo son los siguientes:

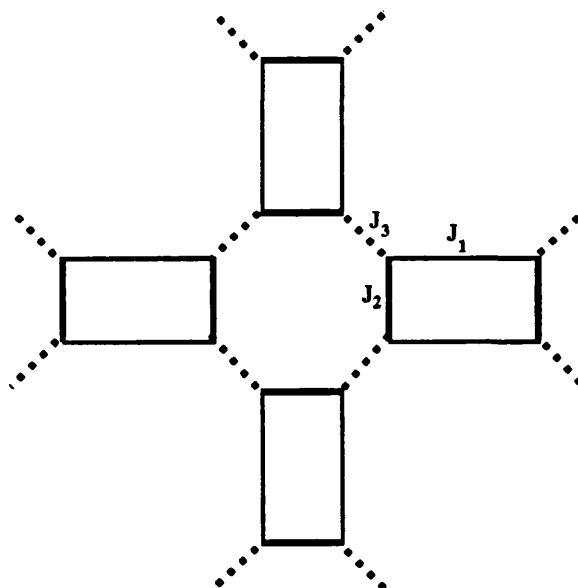
I. Hemos observado la presencia de un débil ferromagnetismo por debajo de $T_c = 1.489$ K en la cadena $\text{MnMn}(\text{CDTA}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que se ha atribuido a la presencia de un “spin canting” originado por las diferentes anisotropías de las dos posiciones metálicas presentes en la estructura. Este es el primer compuesto quasi-monodimensional de la familia del EDTA que presenta este tipo de ordenamiento magnético.

II. Hemos puesto en evidencia por espectroscopía de RSE la presencia de una anisotropía de canje y de una dimerización en la cadena bimetálica $\text{CoCu}(\text{EDTA}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

III. Las medidas magnéticas de la cadena $\text{CuCu}(\text{CDTA}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ han mostrado la presencia de una alternancia significativa de interacciones magnéticas a lo largo de la cadena. La observación de una dependencia de la anchura de la señal de RSE con la frecuencia de microondas ha permitido evaluar de forma directa las interacciones magnéticas de canje entre cadenas.

IV. Hemos obtenido el primer compuesto bimetálico de la familia del EDTA formado por un ion divalente ($\text{Cu}(\text{II})$) y uno trivalente ($\text{Fe}(\text{III})$). Atendiendo a su estructura, este compuesto se puede formular como: $[\text{Cu}(\text{en})_2\{\{\text{Fe}(\text{EDTA})\}_2\text{O}\}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

V. Hemos obtenido el primer compuesto bidimensional de la familia del EDTA: el compuesto $\text{MnM}'(\text{EGTA}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}' = \text{Mn}, \text{Cd}$), que se caracteriza por exhibir un nuevo tipo de red magnética 2-d que se puede esquematizar como (Esquema I):



Esquema I

En relación con los aspectos teóricos, hemos abordado la modelización de tres nuevos tipos de sistemas monodimensionales con interacciones magnéticas isotropas (modelo de Heisenberg). Hemos examinado las siguientes cuestiones:

(i) Efecto de la alternancia de interacciones (antiferromagnéticas) y de la anisotropía del spin en las cadenas lineales de spin $S = 1$.

(ii) Efecto de la alternancia de interacciones ferromagnéticas-antiferromagnéticas en las cadenas lineales de spin $S = 1/2$.

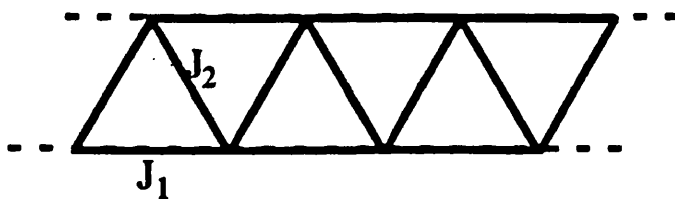
(iii) Efecto de la frustración del spin en los sistemas monodimensionales.

Los resultados más significativos de este estudio son los siguientes:

I. En el caso (i) se ha puesto en evidencia que ambas, la alternancia de interacciones y la presencia de una anisotropía del spin $S=1$, modifican la altura del máximo de susceptibilidad magnética pero no su posición en temperatura. Por otra parte, hemos encontrado expresiones polinomiales de los parámetros J_2/J_1 y $D/|J_1|$ que permiten reproducir las curvas numéricas de susceptibilidad. Este modelo ha permitido obtener, por primera vez, un análisis completo de las propiedades magnéticas y térmicas de la cadena $\text{NiNi(EDTA)} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ han sido analizadas convenientemente a partir de este modelo. Se ha encontrado que las dos interacciones magnéticas son muy próximas ($J_2/J_1 = 0.9$) y que la anisotropía del Ni(II) es del mismo orden de magnitud que las interacciones magnéticas ($D/k = 8.7\text{K}$; $J_1/k = 8\text{K}$).

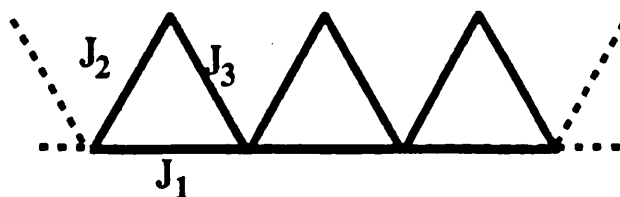
II. En el caso (ii) las soluciones numéricas de la susceptibilidad magnética se han ajustado a expresiones polinomiales. Estas expresiones han permitido analizar satisfactoriamente las propiedades magnéticas de las cadenas $\text{Cu}(\text{TIM})\text{CuCl}_4$ ($\text{TIM}=2,3,9,10$ -tetrametil-1,3,8,10-tetraenociclo-1,4,8,11-tetraazatetradecano) y $\text{Cu}_2(\text{dmaeox})(\text{N}_3)_2$ (dmaeox = Dimetil-aminoetil-oxamida).

III. Para una cadena doble triangular de Heisenberg de spin $S = 1/2$ (Esquema II) se ha puesto de manifiesto que el tipo de comportamiento magnético depende del signo y de la magnitud relativa de las dos interacciones magnéticas presentes J_1 y J_2 . Así, si suponemos una interacción antiferromagnética en la cadena (J_1), y ferromagnética entre las cadenas (J_2), el fenómeno de frustración hace que el sistema pase de tener un estado fundamental antiferromagnético para valores de la relación $J_2/|J_1|$ aproximadamente menores de 3.5, a tener un estado fundamental ferromagnético para valores mayores de esta relación. Este resultado es similar al encontrado con el modelo de Ising para la susceptibilidad paralela con la diferencia que de que en el modelo de Ising el valor crítico de la relación $J_2/|J_1|$ es 2.



Esquema II

IV. Para una cadena de triángulos unidos por dos vértices (Esquema III), la aproximación de spines clásicos ha mostrado que el efecto de la frustración es el de hacer desaparecer el máximo de susceptibilidad magnética característico de las cadenas lineales antiferromagnéticas. Con esta aproximación se ha podido obtener una expresión analítica de la susceptibilidad magnética que ha permitido analizar el comportamiento magnético del primer compuesto que presenta este tipo de topología de las interacciones magnéticas: el compuesto $\text{MnMn}(\text{CDTA}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.



Esquema III



... de la ...
... de la ...
... de la ...
... de la ...
... de la ...

[Signature]

[Circular Stamp]



UNIVERSIDAD DE VALENCIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha,
acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de
D. JUAN JOSE BORRAS M MENAR
la calificación de APTO CUM LAUDE

Valencia, a 12 de JUNIO de 1992

El Secretario,

El Presidente



Santiago...

[Signature]

