

Químicas  
451  
T.D

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA



Facultat de Químiques



**Estudio de la Deslocalización  
Electrónica e Interacciones  
Magnéticas en Clusters  
de Alta Nuclearidad**

Memoria que para optar al grado  
de Doctor en Química presenta:  
Juan Modesto Clemente Juan  
Burjassot, Junio de 1998

UMI Number: U607189

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 U607189

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



VNIVERSITAT D VALÈNCIA



Facultat de Químiques

**ESTUDIO DE LA DESLOCALIZACIÓN ELECTRÓNICA E  
INTERACCIONES MAGNÉTICAS EN CLUSTERS DE ALTA  
NUCLEARIDAD**

Memoria que para optar al grado  
de Doctor en Química presenta:  
Juan Modesto Clemente Juan  
Burjassot, Junio de 1998

Químicas

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

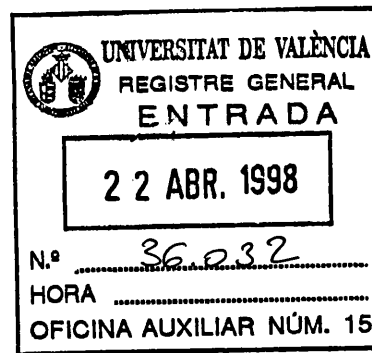
BIBLIOTECA CIÈNCIES

Nº Registre 12040

DATA 22-6-98

SIGNATURA T.D. 451

Nº LIBRE: P: 18622446



**D. EUGENIO CORONADO MIRALLES**, Catedrático del Departamento de Química Inorgánica y el Doctor **D. JUAN JOSE BORRAS ALMENAR**, de la Facultad de Química de la Universidad de Valencia,

CERTIFICAN:

Que el trabajo que presenta D. Juan Modesto Clemente Juan en esta memoria, bajo el título: *Estudio de la deslocalización electrónica e interacciones magnéticas en clusters de alta nuclearidad* se ha realizado bajo nuestra dirección en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Valencia

Y para que así conste, a efectos de su presentación para optar al Grado de Doctor en Químicas, expedimos el presente documento

D. Eugenio Coronado Miralles

D. Juan José Borrás Almenar

En Burjassot a 22 de abril de 1998



**DIRECTORES:** D. Eugenio Coronado Miralles y D. Juan José Borrás Almenar

**TRIBUNAL INTEGRADO POR:**

Presidente:	Dr. Santiago Alvarez Reverter
Secretario:	Dr. Enrique Colacio Rodriguez
Vocales:	Dr. Hans U. Güdel
	Dr. Rosa Caballol Lorenzo
	Dr. José Luis Martinez Peña
Suplentes:	Dr. Francesc Lloret i Pastor
	Dr. Miquel Julve i Olcina



## Agradecimientos

En primer lugar deseo expresar mi agradecimiento a mis directores de tesis Eugenio y Juanjo por su confianza, dedicación y amistad y por todo lo me han enseñado durante estos años.

A Boris Tsukerblat por su infinita paciencia al introducirme en el “apasionante” mundo de los tensores irreducibles, por su apoyo y amistad.

A los demás compañeros del grupo en esta larga aventura Carlos, JR, Carlitos, Miguel, Chema y Andrei. Especialmente por su apoyo y ayuda en estos últimos meses de escritura cuando acaparaba ordenadores.

Al Dr. Hans. U Güdel por su amigable acogida en su laboratorio durante el verano del 96, y por su disponibilidad y eficacia en la colaboración que ha sostenido con nosotros y que se ha plasmado en parte de este trabajo. A Hanspeter Andres y Dr. Michael Aebersold por los buenos momentos pasados en Grenoble durante los experimentos de neutrones y la discusión de resultados. Danke!

Al Dr. Ramón Burriel y Dr. Julio Melero por sus enseñanzas sobre calorimetría durante las diferentes estancias realizadas en Zaragoza.

Mi agradecimiento también a los miembros del Tribunal por haber aceptado juzgar este trabajo, sin cuyas críticas y sugerencias éste no estaría completo.

Finalmente, quiero agradecer a la Generalitat Valenciana la concesión de la beca de investigación que me ha permitido realizar este trabajo. Por contra, quiero “agradecer” al Ministerio de Justicia que mi secuestro durante el último año todas las mañanas para la realización de la prestación social.

A todos ellos y a quien haya podido olvidar, gracias.





*A mis padres*



## INDICE

<b>Introducción y motivación del trabajo</b> .....	3
--	---

<b>Parte I: Interacciones magnéticas en clusters de alta nuclearidad y modelización de sistemas magnéticos de baja dimensionalidad</b> .....	11
--	----

I.1. Introducción .....	11
-------------------------	----

I.2. Estudio de interacciones magnéticas en polioxometalatos .....	15
--	----

I.2.1. Interacciones de canje en el dímero $K_8[Co_2(H_2O)(W_{11}O_{39})] \cdot nH_2O$ ...	16
--	----

I.2.1.1. Síntesis .....	17
-------------------------	----

I.2.1.2. Medidas magnéticas .....	18
-----------------------------------	----

I.2.1.3. Difusión inelástica de neutrones (INS) .....	18
---	----

I.2.1.4. Análisis y resultados .....	22
--------------------------------------	----

I.2.2. Interacciones de canje en el tetrámero
---

$K_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$ .....	29
---	----

I.2.2.1. Medidas magnéticas .....	31
-----------------------------------	----

I.2.2.2. Difusión inelástica de neutrones (INS) .....	33
---	----

I.2.2.3. Análisis y resultados .....	39
--------------------------------------	----

I.2.3. Interacciones de canje en el tetrámero $K_6Na_4[Ni_4(PW_9O_{34})_2(H_2O)_2]$ ..	48
--	----

I.2.3.1. Síntesis y medidas físicas .....	49
---	----

I.2.3.2. Análisis y resultados .....	57
--------------------------------------	----

I.2.4. Interacciones magnéticas en el cluster nonanuclear
---

$K_4Na_{12}[Ni_9(OH)_3(H_2O)_6(HPO_4)_2(PW_9O_{34})_3] \cdot nH_2O$ .....	68
---	----

I.2.5. Interacciones magnéticas en clusters de Ni(II) y Co(II) de la serie de Tourné .....	76
--	----

I.3. Modelización de sistemas magnéticos monodimensionales .....	85
I.3.1. Cadenas de Heisenberg de spin 1 con interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas alternadas .....	88
I.3.2. Cadenas ferrimagnéticas de spines 1/2-2 .....	96
I.3.2.1. Comparación entre las expresiones analíticas cuántico-clásicas y el modelo cuántico .....	97
I.3.2.2. Comportamiento magnético de las cadenas ferrimagnéticas [1/2-2] alternadas (J-J') .....	102
I.3.2.3. Cadenas ferrimagnéticas [1/2-2] uniformes con interacción entre segundos vecinos .....	112
I.3.3. Cadena $\text{Sr}_3\text{CuPt}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_6$ .....	116
I.4. Modelo teórico .....	123
I.4.1. Operadores Tensoriales Irreducibles (OTIs) .....	123
I.4.2. Hamiltoniano Generalizado de Spin .....	125
I.4.2.1. Término bilineal .....	126
I.4.2.2. Canje bicuadrático .....	128
I.4.2.3. Canje anisótropo .....	129
I.4.2.4. Canje antisimétrico .....	130
I.4.2.5. Anisotropía local .....	131
I.4.3. Funciones generalizadas del sistema .....	131
I.4.4. Funciones adaptadas por simetría .....	132
I.5. Cálculo de la sección eficaz para la espectroscopia de Difusión Inelástica de Neutrones para clusters de spin .....	135
I.5.1. Sección eficaz para la difusión de neutrones .....	136
I.5.2. Sección eficaz para la difusión inelástica de neutrones en clusters magnéticos .....	138
I.6. Aproximación computacional y descripción del programa de cálculo .....	143
<b>Anexo I.1. Polioxometalatos .....</b>	<b>149</b>
<b>Anexo I.2. Dispositivos experimentales .....</b>	<b>161</b>

<b>Parte II: Clusters de Valencia Mixta. Hacia las nuclearidades elevadas</b>	<b>171</b>
II.1. Introducción.....	171
II.2. Deslocalización electrónica en polioxometalatos.....	177
II.2.1. Evidencias experimentales de la deslocalización electrónica en polioxometalatos .....	177
II.2.2. Deslocalización electrónica en el anión de Keggin. Aproximación de simetría local .....	182
II.2.2.1. Obtención de las funciones deslocalizadas de pares electrónicos.....	185
II.2.2.2. Obtención de los elementos de matriz .....	191
II.2.2.3. Procesos de transferencia electrónica .....	193
II.2.2.4. Discusión y conclusiones.....	196
II.2.3. Deslocalización electrónica en el anión de Wells-Dawson .....	202
II.2.4. Acoplamiento vibrónico en el anión de Keggin reducido con dos electrones .....	208
II.2.4.1. Introducción .....	208
II.2.4.2. Interacción vibrónica para pares electrónicos.....	209
II.2.4.3. Discusión y resultados .....	214
II.2.4.4. Conclusión .....	229
II.3. Deslocalización electrónica en la molécula de fullereno reducida por dos electrones .....	231
II.3.1. Introducción .....	231
II.3.2. Discusión .....	232
II.3.3. Conclusión .....	238
<b>Anexo II.1. Clasificación de Robin-Day de los compuestos de valencia mixta</b> .....	<b>243</b>
<b>Anexo II.2. Solución general del problema de doble canje</b> .....	<b>251</b>
<b>Conclusiones finales y perspectivas</b> .....	<b>261</b>



## **INTRODUCCIÓN Y MOTIVACIÓN DEL TRABAJO**





# INTRODUCCIÓN Y MOTIVACIÓN DEL TRABAJO

## ANTECEDENTES

El estudio de las propiedades magnéticas de los sólidos ha recibido un continuo interés desde hace más de 100 años tanto en química como en física. Así por ejemplo, la ley de Curie data de finales del siglo pasado y las teorías sobre las interacciones magnéticas fueron desarrolladas por los físicos en los años 50. Sin embargo, ha sido únicamente en los últimos 15 años cuando el magnetismo de los compuestos basados en moléculas ha suscitado el interés de la comunidad científica<sup>1</sup>. Uno de los motivos ha sido el descubrimiento de nuevos materiales magnéticos moleculares que presentan magnetización espontánea por debajo de una temperatura crítica (**ferromagnetos y ferrimagnetos moleculares**)<sup>2</sup>. Otro motivo está relacionado con la posibilidad de diseñar y obtener compuestos moleculares modelo en donde las interacciones magnéticas se limitan a un número reducido de centros (dímeros y **clusters magnéticos**), o se restringen a una o dos dimensiones (**sistemas de baja dimensionalidad**). La mayor sencillez de estos compuestos, comparados con los sólidos magnéticos extendidos, ha permitido desarrollar modelos teóricos que permiten entender y analizar las propiedades de los mismos. Todo esto ha hecho que el área denominada *Magnetismo Molecular* se haya desarrollado y expandido de forma espectacular en los últimos años.

En la actualidad este área multidisciplinar cubre los siguientes aspectos: 1) Diseño y síntesis de los materiales; 2) Investigación de las propiedades físicas y estructurales de los mismos; 3) Elaboración de los modelos necesarios para la interpretación de sus propiedades; 4) Desarrollo de sus aplicaciones.

Una clase de compuestos que está recibiendo una atención creciente son los **clusters magnéticos de alta nuclearidad** en los cuales un número elevado pero finito de centros magnéticos se encuentran acoplados a través de interacciones magnéticas de canje. Estos

---

<sup>1</sup> La intensa actividad sobre estos tipo de materiales en EEUU, Japón y Europa queda reflejada en el gran número de reuniones científicas dedicadas a este tema: "Ferromagnetic and High-Spin Molecular Based Materials" (Dallas, EEUU 1989); "Molecular Magnetic Materials" (Lucca, Italia 1991); "Chemistry and Physics of Molecular Based Magnetic Materials" (Tokyo, Japón 1993); "Molecule-based Magnets" (Salt Lake City, EEUU 1994); "Molecule-based Magnets" (Osaka, Japón 1996).

<sup>2</sup> J.M. Manriquez, G.T. Yee, R.S. McLean, A.J. Epstein, J.S. Miller, *Science* **252** (1991) 1415; J.S. Miller, J.C. Calabrese, R.S. McLean, A.J. Epstein, *Adv. Mater.* **4** (1992) 498; H.O. Stumpf, L. Ouahab, Y. Pei, D. Grandjean, O. Kahn, *Science* **261** (1993) 447; H. Tamaki, Z.J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwa, Y. Hashimoto, H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 6974; T. Mallah, S. Thiébaud, M. Verdager, P. Veiller, *Science* **262** (1993) 1554.

compuestos son interesantes en magnetismo porque: 1) Representan un eslabón entre los spines aislados de los compuestos paramagnéticos y las redes infinitas de los sólidos extendidos; 2) Su relativa sencillez puede permitir un tratamiento teórico cuantitativo de su estructura electrónica y una modelización de sus propiedades magnéticas.

El sistema magnético anterior puede adquirir una mayor complejidad electrónica si, además del canje magnético, existe una deslocalización electrónica entre los centros metálicos. Los clusters de este tipo (**clusters de valencia mixta**) tienen importancia no sólo en magnetismo sino en otras áreas de interés actual como son la Química del Estado Sólido<sup>3</sup>, ya que permiten estudiar a escala molecular dos procesos electrónicos fundamentales de los sólidos: el canje magnético y la transferencia electrónica, y la Bioquímica<sup>4</sup> ya que se conocen clusters de valencia mixta de hierro o manganeso de interés biológico (presentes en las proteínas hierro-azufre y en el fotosistema II). El tratamiento teórico de estos sistemas es extremadamente complejo debido a la dinámica electrónica y a la presencia de un acoplamiento vibrónico asociado<sup>5</sup>. Por ello, la modelización se ha limitado por el momento a clusters de nuclearidades 2, 3 y 4.

Un tipo de compuestos inorgánicos que pueden ser interesantes en el contexto anterior son los **polioxometalatos**<sup>6</sup>. Estos aniones son clusters de óxidos metálicos de wolframio, molibdeno o vanadio que tienen interés en Catálisis, Biología, Medicina y Ciencia de Materiales. Sin embargo, desde el punto de vista magnético han sido poco estudiados. Nuestro grupo ha mostrado la relevancia de estos compuestos en Magnetismo Molecular<sup>7</sup>. Así, la química de polioxometalatos permite aislar clusters magnéticos de nuclearidad creciente en los cuales la naturaleza (anisotropía) y signo de la interacción magnética puede llegar a ser controlada. Por otra parte, estos óxidos moleculares pueden aceptar uno o varios electrones para dar lugar a clusters de valencia mixta en los cuales los electrones se pueden deslocalizar sobre un gran número de centros metálicos<sup>8</sup>.

---

<sup>3</sup> J.B. Goodenough, *Prog. Solid State Chem.* **5** (1971) 145.

<sup>4</sup> G. Blondin, J.J. Girerd, *Chem. Rev.* **90** (1989) 1359.

<sup>5</sup> "Mixed Valency Systems: Applications in Chemistry, Physics and Biology" Ed. K. Prassides, NATO ASI Series C, vol 343, Kluwer Acad. Publishers (1991).

<sup>6</sup> M.T. Pope "Heteropoly and Isopoly Oxometalates" Ed. Springer, Berlin (1983).

<sup>7</sup> E. Coronado, C.J. Gómez-García, *Comments Inorg. Chem.* **17** (1995) 255; E. Coronado, C.J. Gómez-García, *Chem. Rev.* **98** (1998) 273.

<sup>8</sup> "Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-retroviral Activity" Ed. M.T. Pope y A. Müller, Kluwer Acad. Publishers (1994).

## OBJETIVOS Y ORGANIZACIÓN DEL TRABAJO

Este trabajo se centra en el estudio de la estructura electrónica de clusters magnéticos y clusters de valencia mixta. El estudio se aborda tanto desde el punto de vista experimental como teórico.

- Desde el punto de vista experimental este objetivo se concreta en la síntesis y estudio magnético (susceptibilidad magnética y magnetización) y espectroscópico (difusión inelástica de neutrones) de clusters de nuclearidades magnéticas crecientes (2, 4, 5 y 9) basados en polioxometalatos.

- Desde el punto de vista teórico pretendemos desarrollar modelos teóricos que permitan analizar las propiedades de clusters magnéticos de alta nuclearidad y de clusters de valencia mixta.

Respecto de los clusters magnéticos de alta nuclearidad, se elaborará un modelo que considere como parámetros tanto el acoplamiento magnético isótropo (términos bilineal y bicuadrático) como el anisótropo, así como la anisotropía local de los spines interaccionantes. Asimismo se desarrollará un programa computacional para modelizar las propiedades magnéticas y los espectros de difusión inelástica de neutrones de los clusters magnéticos tratados. También se pretende utilizar este programa para modelizar las propiedades magnéticas de diversos sistemas monodimensionales de interés actual (cadenas de spines 1 con alternancia de interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas, cadenas ferrimagnéticas de spines 1/2-2 y cadenas dobles triangulares de spines 1/2).

Respecto a los clusters de valencia mixta, se abordará el estudio del acoplamiento magnético entre dos electrones deslocalizados en el seno de clusters con altas nuclearidades: 12 y 18 (polioxometalatos) y 60 (molécula de fullereno). También se abordará el problema del acoplamiento vibrónico en clusters de nuclearidad 12 (polioxometalato de Keggin).

De acuerdo con los objetivos anteriores, los resultados del trabajo se presentan en dos partes distintas:

- En la primera parte se presentan los resultados obtenidos para los sistemas magnéticos localizados. Comenzamos con el estudio de las interacciones magnéticas en los clusters de polioxometalatos. Continuamos con la modelización de las cadenas magnéticas y su uso para el análisis de las propiedades de compuestos de la química de coordinación y de la química del estado sólido. Concluimos con la presentación del modelo teórico desarrollado y su concreción en un programa computacional.

- En la segunda se presentan los resultados sobre los clusters de valencia mixta. Comenzamos esta parte abordando la modelización de la estructura electrónica de los polioxometalatos reducidos de Keggin  $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$  y Wells-Dawson  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$  a partir de una aproximación analítica basada en el concepto de simetría local. A continuación se presenta el estudio sobre las interacciones vibrónicas en el polioxometalato de Keggin. Por último, se trata el problema del acoplamiento electrónico en el anión  $C_{60}^{2-}$  mediante una aproximación numérica basada en la teoría del momento angular.

Esta memoria se complementa con una serie de anexos destinados a clarificar la terminología, las técnicas y los modelos utilizados:

En la primera parte se incluyen dos anexos: uno donde se describen las características generales de los polioxometalatos, y otro donde se detallan las técnicas físicas utilizadas en la caracterización de los clusters magnéticos (magnetómetro de SQUID y espectrómetros de difusión inelástica de neutrones).

En la segunda parte se presentan otros dos anexos: uno, acerca de la clasificación de los sistemas de valencia mixta y otro, sobre el problema del doble canje en los clusters de nuclearidad elevada.

Parte de los resultados presentados en esta memoria ya han sido publicados, o se encuentra en prensa. A continuación se presenta una lista de dichos artículos. Al final de la memoria he incluido aquellos artículos que me parecían más significativos en el contexto del presente trabajo.

## 1) Clusters de alta nuclearidad:

- 1.- J.M. Clemente, A.V. Pali, B.S. Tsukerblat, R. Georges  
**"Exchange interactions II: Spin Hamiltonians"**  
en *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*. Nato ASI Series (Kluwer Publ.) (1996).
- 2.- M. Aebbersold, H. Andres, H. Büttner, J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, H.U. Güedel, D. Kearley  
**"Magnetic Excitations in Polyoxometalate Tetrameric Clusters"**  
*Physica B* **234-236** (1997) 764.
- 3.- J.M. Clemente, H. Andres, E. Coronado, H.U. Güedel, H. Büttne, G. Kearly  
**"Magnetic excitations in tetrameric transition metal complexes observed by inelastic neutron scattering"**  
*Inorg. Chem.* **36** (1997) 2244.
- 4.- J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat  
**"A General Approach for the Calculation of the Energy Levels and the Inelastic Neutron scattering Cross-Section of High Nuclearity Magnetic Clusters."**  
*Physica B* **234-236** (1997) 746.
- 5.- H. Andres, M. Aebbersold, H. U. Güedel, J.M. Clemente, E. Coronado, H. Büttner, G. Kearly, M. Zolliker  
**"Anisotropic exchange coupling in the Keggin derivative  $K_8[Co_2(D_2O)(W_{11}O_{39})]_nD_2O$ "**  
*Chem. Phys. Lett.* (en prensa)

## 2) Modelización de sistemas magnéticos de baja dimensionalidad:

- 6.- J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, F. Lloret  
**"Alternating antiferromagnetic and ferromagnetic exchange-interactions in the  $S = 1$  Heisenberg chain. Theory and magnetic properties"**  
*Chem. Phys. Lett.* **275** (1997) 79.
- 7.- G. Viau, M.G. Lombardi, G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, A. Caneschi, J.M. Clemente-Juan  
**"The azido ligand: a useful tool in designing chain compounds exhibiting alternating ferro- and antiferro-magnetic interactions"**  
*Chem. Comm.* (1997) 1195.

## 3) Clusters de Valencia Mixta:

- 8.- J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat  
**"Mixed valence polyoxometalate clusters. I. Delocalization of electronic pairs in dodecanuclear heteropoly blues with Keggin structure"**  
*Chem. Phys.* **195** (1995) 1.
- 9.- J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat  
**"Mixed valence polyoxometalate clusters. II. Delocalization of electronic pairs in 18-site heteropoly blues with Wells-Dawson structure"**  
*Chem. Phys.* **195** (1995) 16.

- 10.- J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat  
**“Mixed valence polyoxometalate clusters. III. Vibronic problem for the 2-electron reduced heteropoly blue with the Keggin structure”**  
*Chem. Phys.* **195** (1995) 29.
- 11.- J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, R. Georges, A.V. Palii, B.S. Tsukerblat  
**“High-nuclearity mixed-valence magnetic clusters: A general solution of the double-exchange problem”**  
*J. Chem. Phys.* **105** (1996) 6892.
- 12.- J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat  
**“Electronic structure of high nuclearity mixed valence clusters”**  
*J. Magn. Magn. Mater.* **140-144** (1995) 197.
- 13.- J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, R. Georges, H. Kishinevsky, S.I. Klokishner, S.M. Ostrovskii, A.V. Palii, B.S. Tsukerblat  
**“Magnetic and vibronic interactions in mixed valence clusters: a general approach based on the angular momentum theory”**  
*J. Magn. Magn. Mater.* **140-144** (1995) 1807.
- 14.- J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, R. Georges, B.S. Tsukerblat  
**“High nuclearity mixed-valence clusters. Theoretical approaches”**  
*Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **274** (1995), 193.
- 15.- J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, A.V. Palii, B.S. Tsukerblat  
**“Electron delocalization and magnetic interactions in magnetic molecular systems. Theory and applications”**  
*Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **306** (1997) 209.
- 16.- J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, A.V. Palii  
**“Vibronic localization of the electronic pair in polynuclear mixed-valence polyoxometalates”**  
*Zeitschrift für Phys. Chem.* **201** (1997) 189.
- 17.- J.M. Clemente, M. Clemente-León, E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C. Gimenez-Saiz, C.J. Gómez-García  
**“Magnetic clusters and conducting molecular materials from polyoxometalates”**  
*C. R. Acad. Sci.* (en prensa)
- 18.- J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, B.S. Tsukerblat  
**“High nuclearity mixed-valence magnetic clusters: Theoretical study of the spin coupling in the C<sub>60</sub><sup>2-</sup> fulleride ion”**  
*Chem. Phys. Lett.* **283** (1998) 363.
- 19.- J.M. Clemente-Juan y E. Coronado  
**“Magnetic properties of fulleride salts”**  
*Fullerene Science and Technology* (en prensa)

**PARTE I:**

**INTERACCIONES MAGNÉTICAS EN CLUSTERS DE ALTA  
NUCLEARIDAD Y MODELIZACIÓN DE SISTEMAS MAGNÉTICOS  
DE BAJA DIMENSIONALIDAD**





# PARTE I

## INTERACCIONES MAGNÉTICAS EN CLUSTERS DE ALTA NUCLEARIDAD Y MODELIZACIÓN DE SISTEMAS MAGNÉTICOS DE BAJA DIMENSIONALIDAD

### I.1. INTRODUCCIÓN

La obtención de complejos polinucleares de metales de transición formados por un número finito de momentos magnéticos acoplados (clusters magnéticos) ha despertado una enorme atención en diversas áreas de investigación como la química molecular, la magnetoquímica o la bioquímica. Una de las razones actuales de este interés es el descubrimiento de que clusters moleculares simples de tamaño nanométrico pueden exhibir propiedades magnéticas inusuales<sup>9</sup> como el comportamiento superparamagnético o el “quantum tunnelling” de la magnetización. Los clusters magnéticos están también presentes en diversos sistemas biológicos de gran importancia como en las ferredoxinas con clusters de hierro-azufre<sup>10</sup> o en el fotosistema II con clusters de manganeso<sup>11</sup>. Por último, debemos citar que este interés no se limita a los sistemas inorgánicos. También se conocen moléculas orgánicas de tamaño creciente y con un número elevado de electrones desapareados<sup>12</sup> en el estado fundamental que pueden ser de interés.

En magnetismo estos clusters representan sistemas intermedios entre los spines aislados de los compuestos paramagnéticos y las redes infinitas de spines acoplados de los sólidos extendidos. Por otra parte, su relativa sencillez respecto de los sólidos extendidos permiten un tratamiento teórico cuantitativo de su estructura electrónica y una modelización de sus

---

<sup>9</sup> D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* **265** (1994) 1054.

<sup>10</sup> R.H. Holm, P. Kennepohl, E.I. Solomon, *Chem. Rev.* **96** (1996) 2239.

<sup>11</sup> C. Tommos, G.T. Babcock, *Acc. Chem. Res.* **31** (1998) 18.

<sup>12</sup> A. Rajca, *Chem. Rev.* **94** (1994) 871.

propiedades magnéticas y espectroscópicas. En este sentido, desde los estudios de Bleaney y Bowers<sup>13</sup>, que interpretaron las propiedades magnéticas y de la espectroscopia de RSE del dímero acetato de cobre a partir del modelo de Heisenberg-Dirac-Van Vleck (HDVV)<sup>14,15,16,17,18</sup>, el modelo HDVV se convirtió en la herramienta teórica para explicar el comportamiento de numerosos complejos diméricos, triméricos o tetraméricos, y de todos aquellos clusters magnéticos que por condiciones especiales de simetría se les podía aplicar el método de Kambé<sup>19</sup>. La utilización de un hamiltoniano de spin permitía dar una descripción cuantitativa de los niveles de energía de estos sistemas simples. Sin embargo, en sistemas de mayor complejidad no es posible obtener generalmente una solución analítica del hamiltoniano, por lo que es necesario desarrollar métodos eficientes de cálculo que permitan tratar en un tiempo razonable y con la memoria de ordenador disponible clusters de elevada nuclearidad. La inclusión de términos adicionales<sup>16,17</sup> al hamiltoniano de canje isótropo de HDVV se produjo de manera natural al ir estudiando en mayor detalle los sistemas sencillos. Estos términos adicionales complican enormemente la evaluación de los niveles de energía de los clusters magnéticos.

En este capítulo se presentará un procedimiento computacional eficiente para el estudio de los clusters magnéticos de alta nuclearidad, que implica tanto interacciones isotrópicas como términos anisotrópicos. Este modelo está basado en los operadores tensoriales irreducibles (OTI)<sup>20,21,22</sup> que permiten la evaluación de las matrices de energía de forma sencilla y fácilmente programable. Este método permite la evaluación de las propiedades macroscópicas del sistema como pueden ser la susceptibilidad, magnetización o el calor específico magnético. La aplicabilidad de este método al cálculo de las propiedades magnéticas de sistemas de alta nuclearidad es en sí mismo ilimitado. La única limitación viene dada por la capacidad de cálculo del ordenador utilizado.

A la hora de estudiar clusters de alta nuclearidad concretos y una vez superados los problemas de cálculo nos podemos encontrar con un problema de sobreparametrización. Al

---

<sup>13</sup> B. Bleaney, K.D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A214** (1952) 451.

<sup>14</sup> J.H. van Vleck, "The theory of electric and magnetic susceptibilities" Oxford University Press, Londres (1932).

<sup>15</sup> W.E. Hatfield, "Theory and applications of molecular paramagnetism", Wiley, Nueva York (1976).

<sup>16</sup> A. Bencini, D. Gatteschi, "Electron paramagnetic resonance of exchange coupled systems", Springer-Verlag, (1990).

<sup>17</sup> B.S. Tsukerblat, M.I. Belonskii, "Magnetochemistry and spectroscopy of exchange clusters", Shtiintsa, Kishinev (1983).

<sup>18</sup> O. Kahn, "Molecular Magnetism", VCH Publishers, (1993).

<sup>19</sup> K. Kambe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **5** (1950) 48.

<sup>20</sup> D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev, V.K. Khersonskii, "Quantum theory of angular momentum", World scientific, Singapur (1988).

<sup>21</sup> A.R. Edwards, "Angular momentum in quantum mechanics", Princeton University Press, New Jersey (1956).

<sup>22</sup> B.L. Silver, "Irreducible tensor methods. An introduction for chemistry", Academic Press, Londres (1965).

aumentar la nuclearidad y disminuir la simetría puede aparecer un mayor número de parámetros de canje. Por otra parte, la anisotropía de spin asociada a cada centro magnético puede introducir una anisotropía en la interacción de canje. Todo esto conduce a que las técnicas clásicas para el estudio de estos sistemas (susceptibilidad magnética, RSE...) no den la información mínima necesaria para la obtención de forma precisa y no ambigua de los valores de los parámetros de canje. La difusión inelástica de neutrones (INS)<sup>23</sup> es en este contexto una técnica muy poderosa. Al ser una técnica espectroscópica nos da información directa sobre la posición de los niveles energéticos producidos por las interacciones magnéticas. Como toda espectroscopía posee una reglas de selección que nos ayudan a determinar no solamente la energía de los niveles sino su naturaleza cuántica.

Los polioxometalatos (POM) son una clase de clusters magnéticos de gran interés en el campo del magnetismo molecular<sup>24</sup>. Estos aniones son clusters formados por fragmentos de óxidos de wolframio, molibdeno o vanadio de tamaño y forma definida que se mantiene tanto en disolución como en estado sólido. Los polioxometalatos permiten el aislamiento químico de clusters magnéticos de nuclearidad creciente. La gran rigidez estructural que imponen los polioxometalatos al complejar los centros magnéticos hace que se obtengan clusters de alta simetría en los cuales la naturaleza y signo de la interacción pueden ser controlados fácilmente. Por último, estos clusters pueden ser sintetizados en grandes cantidades y deuterados por recristalizaciones sucesivas en agua pesada, por lo que también son los sistemas ideales para su estudio por difusión inelástica de neutrones.

El modelo de cálculo desarrollado puede ser aplicado también al estudio de sistemas de baja dimensionalidad. En efecto, el comportamiento magnético de una cadena magnética se puede obtener por extrapolación a infinito de los resultados exactos calculados sobre clusters de nuclearidad creciente (fragmentos cerrados de la cadena infinita objeto del estudio).

Este capítulo se estructura de la siguiente forma: En una primera parte se presenta el estudio de clusters magnéticos basados en la química de polioxometalatos. El modelo teórico desarrollado se utiliza para analizar las propiedades termodinámicas (susceptibilidad magnética, magnetización, calor específico) y espectroscópicas (INS) de estos materiales. En la segunda parte nos ocupamos de los materiales de baja dimensionalidad. En concreto, se abordará la modelización de las propiedades magnéticas de sistemas monodimensionales de interés actual en magnetismo como son: las cadenas lineales ferrimagnéticas, las cadenas lineales con alternancia de interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas y las cadenas con frustración de spin. Con el fin de aligerar la presentación, los aspectos relativos el modelo

---

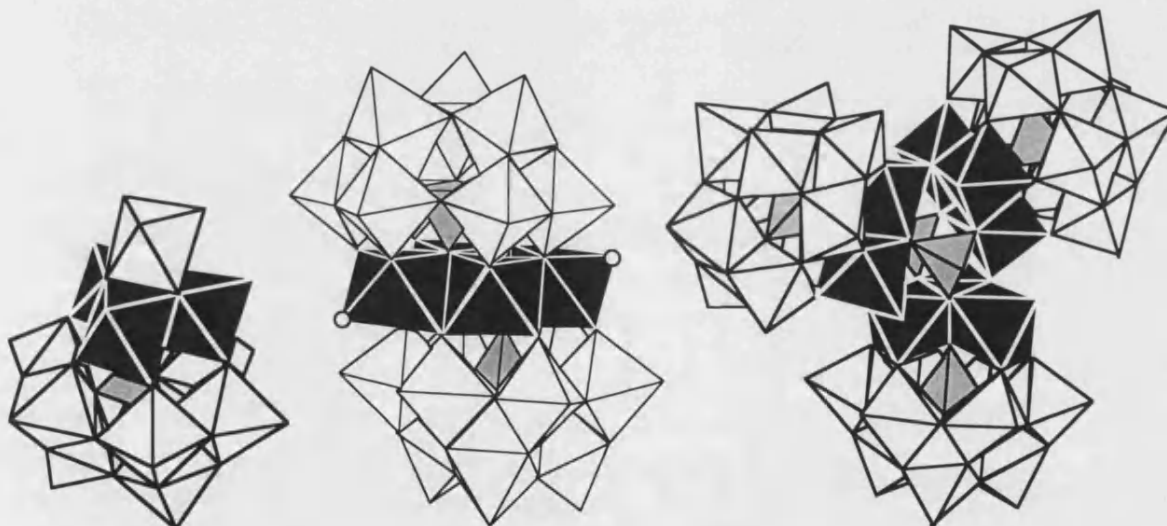
<sup>23</sup> H.U. Güdel, A. Furrer, *Mol. Phys.* **33** (1977) 1335.

<sup>24</sup> A. Müller, F. Peters, M.T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **98** (1998) 239; E. Coronado, C.J. Gómez-García, *Chem. Rev.* **98** (1998) 273.

teórico se introducirán al final del capítulo. Estos aspectos comprenden: a) Obtención de un hamiltoniano generalizado de spin basado en los operadores tensoriales irreducibles que permite el cálculo eficaz de la matriz de energía para cualquier sistema de spin, b) Obtención de una expresión general que permita evaluar las intensidades de las transiciones magnéticas observadas por espectroscopia de difusión inelástica de neutrones (INS), c) Elaboración de los programas computacionales necesarios para el cálculo de los niveles de energía, las funciones propias del sistema de spin y la derivación de las propiedades termodinámicas y espectroscópicas (INS) asociadas al cluster magnético.

## I.2. ESTUDIO DE INTERACCIONES MAGNÉTICAS EN POLIOXOMETALATOS

En este apartado abordamos el estudio magnético de diversos clusters encapsulados por poliwolframatos en los cuales nuestro grupo de investigación tiene una amplia experiencia<sup>25</sup>. Químicamente estos aniones pueden formar clusters magnéticos de variada nuclearidad, desde un único centro paramagnético aislado hasta sistemas compuestos por nuclearidades elevadas. Una familia de compuestos que ilustran las posibilidades de los polioxometalatos para formar clusters magnéticos de alta nuclearidad son los obtenidos a partir de los ligandos trivacantes de Keggin ( $PW_9O_{34}$ )<sup>9-</sup>. Por ejemplo, controlando las condiciones de síntesis (estequiometría, pH, temperatura) la especie trivacante de Keggin reacciona con el Ni(II) para dar especies de nuclearidades 3, 4 y 9.



Las especies trivacantes de Keggin diamagnéticas que rodean al cluster central magnético garantizan por su gran volumen el perfecto aislamiento del cluster magnético. La rigidez del ligando impone una alta simetría en el clusters. Esto hace que el entorno y la disposición de los centros magnéticos sea muchas veces equivalente para diferentes pares de centros, reduciendo el número de parámetros necesarios para la interpretación de las propiedades magnéticas del sistema. La rigidez también hace que clusters de mayor nuclearidad estén formados por subunidades muy próximas a clusters de menor nuclearidad (como puede verse al comparar las estructuras de nuclearidad 3 y 9), por lo que es posible el estudio de las interacciones de canje en los sistemas de mayor nuclearidad partiendo de valores ya obtenidos en sistemas más simples.

<sup>25</sup> E. Coronado, C.J. Gómez-García, *Comments Inorg. Chem.* **17** (1995) 255.

Otro aspecto importante con respecto a la rigidez y el mantenimiento de la estructura es la posibilidad de sustituir en el cluster el ion metálico de transición. Esta posibilidad se puede ilustrar con la serie de compuestos que presentan el cluster tetramérico  $M_4O_{16}$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$ ) para la cual se puede variar en el mismo soporte estructural una gran variedad de momentos magnéticos con diferente valor y naturaleza, que proporcionarán interacciones magnéticas de diferente signo.

A continuación abordamos el estudio de las interacciones magnéticas en algunos polioxometalatos. Para su estudio haremos uso de técnicas termodinámicas clásicas como la medida de la susceptibilidad magnética, magnetización o calor específico magnético. En algunos casos el estudio ha sido completado con un estudio espectroscópico mediante la difusión inelástica de neutrones (INS).

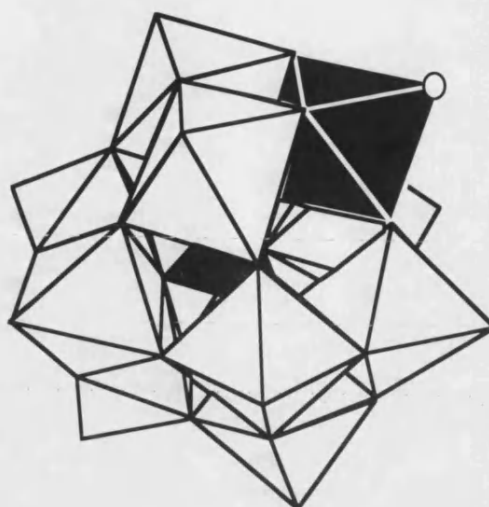
### *1.2.1. Interacciones de canje en el dímero $K_8[Co_2(H_2O)(W_{11}O_{39})].nH_2O$ <sup>26</sup>*

En este apartado estudiaremos las interacciones de canje en el dímero de cobalto(II)  $K_8[Co_2(H_2O)(W_{11}O_{39})].nH_2O$ <sup>27</sup>. En la Figura I.1 se muestra la estructura de este compuesto. Presenta una estructura típica de anión de Keggin con un cobalto(II) en su posición central tetraédrica rodeado por cuatro oxígenos oxo y otro cobalto(II) en una de las doce posiciones octaédricas distorsionadas exteriores, rodeado por cinco oxígenos oxo y una molécula de agua. El interés de este compuesto reside precisamente en este hecho de presentar la interacción de dos cobaltos(II) con diferentes entornos de coordinación. El cobalto(II) de simetría tetraédrica se comporta magnéticamente como un singlete orbital con un spin de 3/2 (término  $^4A_2$ ). El cobalto(II) octaédrico es un triplete orbital  $^4T_1$  que por efecto del acoplamiento spin-órbita y la distorsión tetragonal se desdobra en seis dobletes de Kramers<sup>28</sup>. A bajas temperaturas se puede considerar que únicamente el doblete fundamental está poblado y su comportamiento magnético se puede describir mediante un spin efectivo 1/2 muy anisótropo.

<sup>26</sup> H. Andres, M. Aebbersold, H.U. Güdel, J.M. Clemente, E. Coronado, H. Büttner, G. Kearley, M. Zolliker, *Chem. Phys. Lett.* (en prensa).

<sup>27</sup> L.C.W. Baker, T.P. McCutcheon, *J. Am. Chem. Com.* **78** (1956) 4503.

<sup>28</sup> R.L. Carlin, "Magnetochemistry", Springer-Verlag, Berlin (1986).



**Figura I.1.** Estructura del anión  $[Co_2(H_2O)(W_{11}O_{39})]^{8-}$  señalando en oscuro las dos posiciones ocupadas por los Co(II). El círculo representa el átomo de oxígeno de una molécula de  $H_2O$ .

#### I.2.1.1. Síntesis

Para la síntesis de este polianión se siguió el procedimiento descrito por Simmons<sup>29</sup>: Se prepara una disolución disolviendo 39.6 g. de  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  en 80 ml de agua a la cual se le había añadido aproximadamente 8 ml de ácido acético glacial. Se prepara otra disolución disolviendo 4.9 g. de  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  en 25 ml de agua conteniendo algunas gotas de ácido acético glacial. Ambas disoluciones se calientan hasta ebullición, entonces la disolución de acetato de cobalto(II) se añade a la del wolframato sódico muy lentamente y con agitación continua. Cuando toda la disolución del acetato de cobalto(II) ha sido añadida, la disolución verde intensa resultante se mantiene a ebullición durante diez minutos, y se filtra en caliente. La disolución contiene la sal sódica del anión deseado que es altamente soluble.

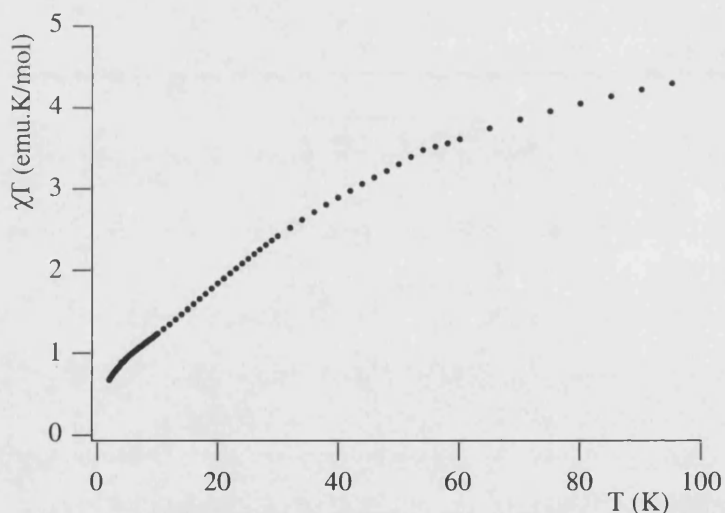
A esta disolución en caliente se le añade una disolución caliente saturada con de 13g. de KCl. Al enfriarse la disolución, empiezan a aparecer inmediatamente unos pequeños cubos verdes del compuesto deseado. El rendimiento es del 85%. No obstante el compuesto obtenido no es lo suficientemente puro y se necesitan dos recristalizaciones con agua conteniendo ácido acético glacial en proporción de 2 ml por cada 400 ml de agua.

Para la deuteración del compuesto obtenido se tomaron unos 30 g de la sal potásica y se repitieron las dos recristalizaciones en agua deuterada al 99.9% y la proporción adecuada del ácido acético no deuterado.

<sup>29</sup> Tesis Doctoral de V.E. Simmons, "Heteropoly Tungstocobaltoates and Tungstocobaltiates Based on  $CoO_4$  Tetrahedral: Magnetic Properties, Spectra, Chemistry and Structures", Universidad de Pensilvania, 1953.

### I.2.1.2. Medidas magnéticas

Las medidas de susceptibilidad magnética se realizaron en un magnetómetro SQUID (Quantum Design MPMS-XL-5) sobre una muestra policristalina en el intervalo de 2-300 K y a un campo magnético de 0.1 T. La medida del producto  $\chi T$  en función de la temperatura muestra por debajo de 50 K un continuo descenso de este producto al descender la temperatura, por lo que el acoplamiento entre ambos cobaltos debe ser antiferromagnético, dado que por debajo de esta temperatura se supone que únicamente está poblado significativamente el doblete fundamental de Kramers del cobalto octaédrico. No obstante otros términos, como la anisotropía local o las interacciones interclusters, pueden contribuir a esta bajada, por lo que un estudio con una técnica espectroscópica como la difusión inelástica de neutrones es importante para observar directamente los niveles energéticos y determinar con precisión la naturaleza y magnitud de las diferentes contribuciones al producto  $\chi T$ .



**Figura I.2.** Dependencia térmica del producto  $\chi T$  para el anión  $[Co_2(H_2O)(W_{11}O_{39})]^{8-}$ .

### I.2.1.3. Difusión inelástica de neutrones (INS)

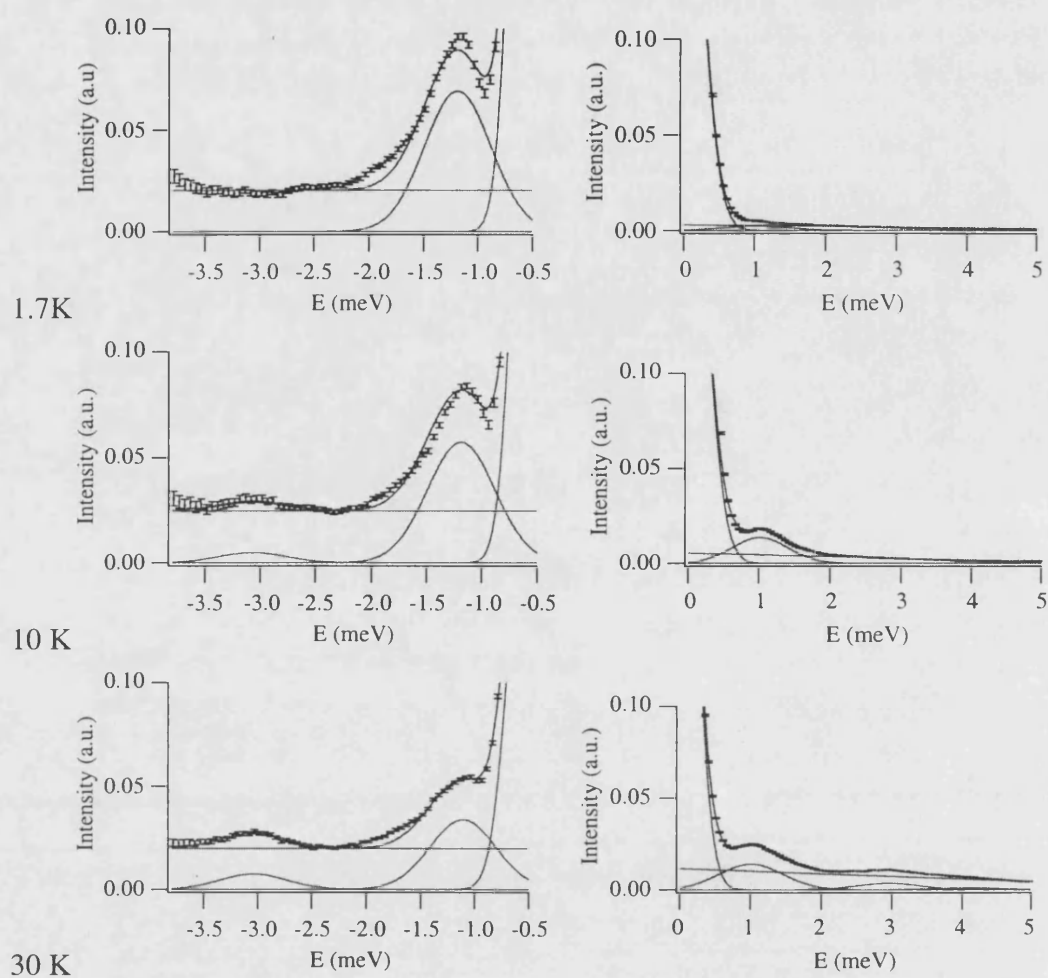
Para realizar el estudio por difusión inelástica de neutrones se sintetizaron 20 g del compuesto deuterado tal y como se ha descrito anteriormente. La muestra se introdujo en un contenedor cilíndrico de aluminio de 15 mm de diámetro y sellado bajo helio. Los espectros de difusión inelástica de neutrones fueron tomados con neutrones fríos en el espectrómetro de



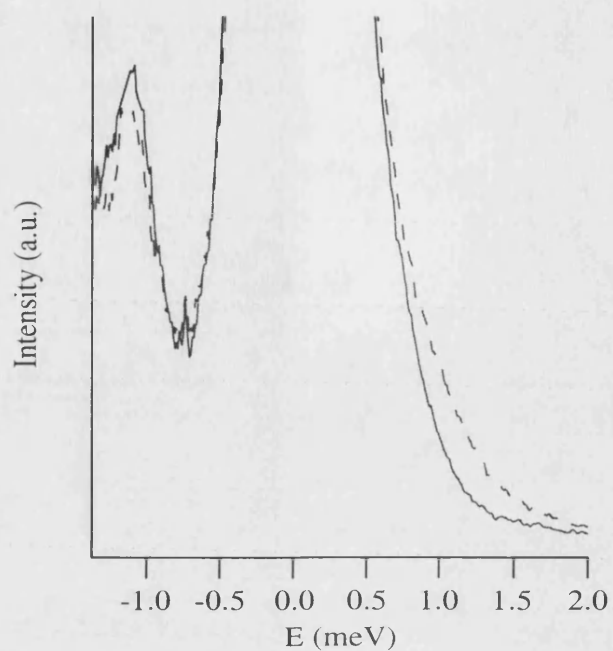
tiempo de vuelo IN6 del ILL en Grenoble, y con neutrones térmicos en el espectrómetro de triple eje IN3 del mismo instituto.

En el IN6 se tomaron espectros a tres temperaturas (1.7, 10 y 30 K) y con neutrones de dos longitudes de onda diferentes (4.1 y 5.9 Å). En el tratamiento de los datos se sustrajo la señal debida al contenedor (background) mediante la medida de un contenedor del mismo tipo. Los detectores se calibraron con una muestra de vanadio. En la Figura I.3 se muestran los espectros tomados con  $\lambda = 4.1$  Å. En ellos se observa a temperatura de 1.7 K un único pico a -1.1 meV en la zona de pérdida de energía cuya intensidad disminuye al aumentar la temperatura. Al aumentar la temperatura aparece un nuevo pico en esta región a -3.0 meV. A 1.7 K no aparece ninguna transición en la región de ganancia de energía, mientras que al pasar a 10 K aparece la transición a 1.1 meV. A 30 K la intensidad de ésta aumenta y aparece otra señal alrededor de 3.0 meV. El espectro tomado a 1.7 K con  $\lambda = 5.9$  Å (Figura I.4) muestra el pico situado a -1.1 meV con mayor resolución, lo que nos ha permitido realizar sobre este pico un estudio de su intensidad en función de la transferencia de momento Q, que se muestra en la Figura I.9. La posición e intensidad de estos picos se estableció ajustándolos a gaussianas y utilizando una línea base lineal. El resultado de estos ajustes se muestra en la Tabla I.1.

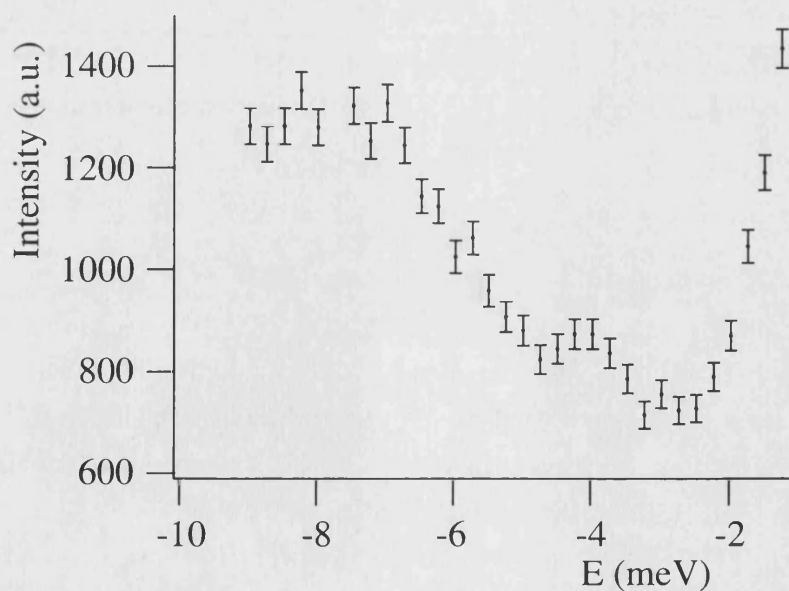
En la Figura I.5 se muestra un espectro tomado en el IN3 a 1.7 K con neutrones incidentes de  $\lambda = 2.44$  Å y para un valor fijo de transferencia de momento  $Q = 1.3$  Å<sup>-1</sup>. En él se puede observar un pico situado a -4.1 meV, y un pico poco resuelto a unos -5.8 meV, mientras que entre -6 meV y -9 meV aparece una banda ancha que se puede asignar a procesos fonónicos ya que presenta una dependencia de su intensidad proporcional a  $Q^2$  típica de este tipo de procesos. Por ello en esta región es difícil de establecer la presencia de picos magnéticos. La intensidad de las transiciones observadas en el espectro de IN3 no son directamente comparables con las obtenidas en el IN6 pues no tenemos ningún pico común a ambos espectros.



*Figura I.3. Espectros de difusión inelástica de neutrones del dímero de Co(II) tomado en el IN6 con neutrones de longitud de onda incidente 4.1 Å a 1.7, 10 y 30K.*



**Figura I.4.** Espectros de difusión inelástica de neutrones del dímero de Co(II) tomado en el IN6 con neutrones de longitud de onda incidente 5.9 Å a 1.7 (línea continua) y 10K (línea punteada).



**Figura I.5.** Espectro de difusión inelástica de neutrones del dímero de Co(II) tomado en el IN3 a 1.7K con neutrones de longitud de onda incidente 2.44Å.

**Tabla I.1.** Intensidades experimentales a partir de los ajustes de los espectros tomados en el IN6 y IN3.

Energía (meV)	Espectro de pérdida			Espectro de ganancia	
	1.7 K	10 K	30 K	10 K	30 K
1.10	1.00±0.10	0.83±0.08	0.51±0.08	0.26±0.03	0.28±0.03
3.0		0.06±0.03	0.10±0.05		0.07±0.03
4.1	0.32±0.03				
5.7	0.4±0.2				
7.0	0.5±0.3				

#### I.2.1.4. Análisis y resultados

Como antecedente del estudio de las interacciones magnéticas de este compuesto sólo tenemos el estudio de la susceptibilidad magnética realizado por Baker *et al.*<sup>30</sup>, donde se trataban las interacciones en este dímero con un hamiltoniano de Heisenberg entre dos centros con spin 3/2. Obteniéndose un parámetro de canje antiferromagnético de - 0.26 meV (-2.1 cm<sup>-1</sup>). Un desdoblamiento del tipo Landé de los niveles del dímero parece una interpretación bastante simplista de las interacciones de canje en el sistema, por lo que teniendo en cuenta la naturaleza de los spines involucrados proponemos adoptar el siguiente hamiltoniano,

$$H = -2J_z S_{z1} S_{z2} - 2J'_{xy} (S_{x1} S_{x2} + S_{y1} S_{y2}) + D S_{z1}^2 \quad (1)$$

que considera una interacción anisótropa Co(octaédrico)-Co(tetraédrico) y una anisotropía axial del spin 3/2 del Co(tetraédrico) que se traduce en un desdoblamiento a campo cero. En la expresión (1) S<sub>1</sub> es el spin del cobalto tetraédrico, y S<sub>2</sub> el spin efectivo del octaédrico. A la hora de aplicar este hamiltoniano fijaremos los valores ya conocidos para el desdoblamiento a campo cero del Co(II) en posición tetraédrica. Este valor de D se puede tomar de la especie K<sub>6</sub>[CoW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>].nH<sub>2</sub>O<sup>31</sup> que posee únicamente un Co(II) en posición tetraédrica, mientras

<sup>30</sup> L.C.W. Baker, V.E.S. Baker, S.H. Wasfi, G.A. Candela, A.H. Kahn, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 4917; L.C.W. Baker, V.E.S. Baker, S.H. Wasfi, G.A. Candela, A.H. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 5499.

<sup>31</sup> La síntesis de este compuesto se realizó siguiendo la Tesis de V.E. Simmons, "Heteropoly Tungstocobaltoates and Tungstocobaltates Based on CoO<sub>4</sub> Tetrahedral: Magnetic Properties, Spectra, Chemistry and Structures", Universidad de Pensylvania, 1953. Disolviendo el dímero

que el Co(II) octaédrico ha sido sustituido por un W(VI). Esta especie presenta un comportamiento de su producto  $\chi T$  constante hasta temperaturas próximas a 10 K donde disminuye hacia cero (Figura I.6).

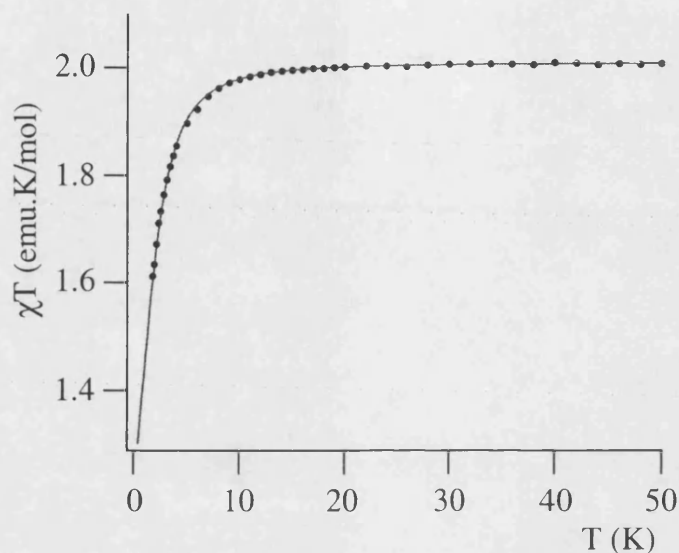


Figura I.6. Dependencia térmica del producto  $\chi T$  para el anión  $[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ .

Este comportamiento puede reproducirse perfectamente con un parámetro  $D = \pm 3.4$  K. La determinación exacta del signo es imposible con esta medida pues teóricamente ambos signos dan la misma curva en  $\chi T$ . Por lo que introduciremos en el hamiltoniano (1) ambos valores de  $D$  y buscaremos los valores de  $J_z$  y  $J_{xy}$  que reproduzcan los niveles excitados a 1.1 y 4.1 meV. Un valor de  $D$  tan elevado puede ser cuestionable sobre un tetraedro regular que tiene como estado fundamental un singlete orbital, pero este tetraedro puede estar ligeramente distorsionado. Una distorsión del tetraedro regular puede dar lugar a parámetros  $D$  bastante elevados<sup>32</sup>, en la bibliografía existen valores de  $D = \pm 14$  K para sistemas del tipo  $\text{Cs}_3\text{CoCl}_5$ . En nuestro caso es de esperar que la distorsión del tetraedro aumente al sustituir en una posición octaédrica el ion W(VI) por Co(II) por lo que el valor de  $D$  se debe tomar como meramente orientativo<sup>33</sup>.

---

$\text{K}_8[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{W}_{11}\text{O}_{39})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  en una disolución de HCl 1.3 M se provoca la pérdida del átomo de Co(II) en posición octaédrica y la reconstitución del anión de Keggin. La disolución se agita durante una hora, filtrándose posteriormente. Al cabo de unas horas se obtienen unos cristales azul oscuro de gran tamaño con forma de prisma hexagonal que corresponde a la sal  $\text{K}_5\text{H}[\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

<sup>32</sup> R.L. Carlin, *Science* **227** (1985) 1291.

<sup>33</sup> El valor de  $D$  depende también de la sal en la que esté presente el anión. En sales de cationes poco polarizantes, como TEA = tetraetilamonio, no se aprecia la disminución del producto  $\chi T$  por encima de 2 K. Por el contrario, en sales de cationes polarizantes, como  $\text{K}^+$ , observamos el desdoblamiento a campo cero.

Introduciendo en (1) los valores de  $D = \pm 3.4 \text{ K}$  ( $\pm 0.29 \text{ meV}$ ) obtenemos dos conjuntos de parámetros que ajustan la posición de las transiciones. Cuando  $D$  es positivo obtenemos como valores de canje  $J_z/k = -33.7 \text{ K}$  y  $J_{xy}/k = -8.6 \text{ K}$ , mientras que en el caso de  $D$  negativos obtenemos  $J_z/k = -19.1 \text{ K}$  y  $J_{xy}/k = -8.6 \text{ K}$ . Las energías experimentales y calculadas con los dos conjuntos de parámetros de muestran en Tabla I.2. Un ajuste similar puede alcanzarse si se desprecia la contribución del desdoblamiento a campo cero, suponiendo que su contribución se integra en los parámetros de canje. En este último caso los parámetros de canje son intermedios a los dos casos donde hemos introducido  $D$ ,  $J_z/k = -26.1 \text{ K}$  y  $J_{xy}/k = -8.67 \text{ K}$ . La posición de los niveles más elevados en energía si que son bastante sensibles a los diferentes valores de  $D$ , por lo que una medida con mayor resolución en el intervalo de energías 5-10 meV hubiera sido determinante para establecer el mejor ajuste.

**Tabla I.2.** Energías experimentales y calculadas (meV) junto a sus funciones de onda para los casos con desdoblamiento a campo cero positivo y negativo con un valor de  $|D| = 0.29 \text{ meV}$ .

Exp.	Calculado $D > 0$	Calculado $D < 0$
0	$0.00 - 0.957 (1) \pm 1\rangle \mp 0.291 (2) \pm 1\rangle$	$0.00 - 0.973 (1) \pm 1\rangle \mp 0.229 (2) \pm 1\rangle$
1.10	$1.13  (1) 0\rangle$	$1.14  (1) 0\rangle$
4.10	$4.10  (2) 0\rangle$	$4.10  (2) 0\rangle$
5.8 (?)	$5.82 \pm 0.291 (1) \pm 1\rangle - 0.957 (2) \pm 1\rangle$	$4.65 \pm 0.229 (1) \pm 1\rangle - 0.973 (2) \pm 1\rangle$
?	$9.01  (2) \pm 2\rangle$	$5.32  (2) \pm 2\rangle$

**Tabla I.3.** Intensidades experimentales y calculadas para el ajuste sin desdoblamiento a campo cero.

Energía (meV)	Espectro de pérdida			Espectro de ganancia	
	1.7 K	10 K	30 K	10 K	30 K
1.10	1.00±0.10	0.83±0.08	0.51±0.08	0.26±0.03	0.28±0.03
	1.00	0.87	0.61	0.24	0.40
3.0		0.06±0.03	0.10±0.05		0.07±0.03
		0.04	0.07		0.02
4.1	0.32±0.03				
	0.29				
5.7	0.4±0.2				
	0.08				
7.0	0.5±0.3				
	0.55				

En cada uno de los ajustes expuestos se ha realizado el cálculo de las intensidades de cada transición mediante la expresión generalizada obtenida para la sección eficaz (eq. (64)). En la Tabla I.3 se muestran estos resultados para el caso sin desdoblamiento a campo cero. Las intensidades de las transiciones a 1.1 y 3.0 meV no varían sensiblemente su intensidad con la introducción del ZFS. Como se puede ver en la Tabla I.3, la reproducibilidad de las intensidades es muy buena tanto en la intensidad relativa entre las dos transiciones, como en su evolución con la temperatura.

Una prueba adicional de la validez del modelo es la dependencia de Q de las diferentes transiciones. Las dependencias de Q esperadas son combinaciones lineales de unas dependencias “tipo” entre dos funciones base SM. Existen dos tipos de dependencias generales que implican a cada uno de los dos tipos de transiciones posibles entre dos niveles según difieran sus números cuánticos M en 0 ó  $\pm 1$ . La expresión de la dependencia de Q se pone de manifiesto en el término de interferencia. Para las transiciones entre dos niveles con el mismo M la dependencia calculada de Q es la siguiente:

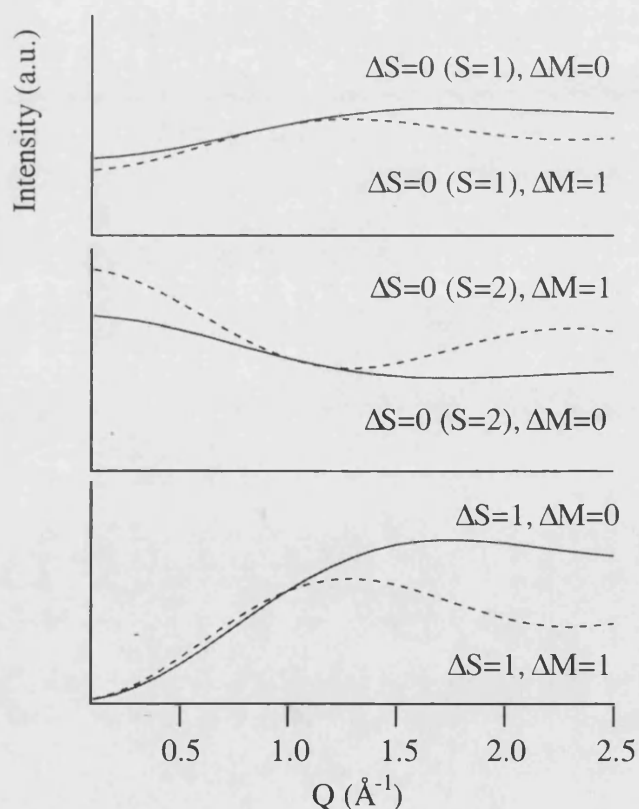
$$A+B \left( \frac{2\sin(QR)}{(QR)^3} - \frac{2\cos(QR)}{(QR)^2} \right)$$

mientras que para dos niveles con una diferencia en su número cuántico M en  $\pm 1$ , la dependencia es del tipo:

$$A+B \left( \frac{\sin(QR)}{(QR)} + \frac{\cos(QR)}{(QR)^2} - \frac{\sin(QR)}{(QR)^3} \right)$$

donde A y B son dos coeficientes que dependen de coeficientes de las funciones de onda de los dos niveles y de todos los números cuánticos de cada función.

En la Figura I.7 se muestran los seis tipos de dependencias que se pueden obtener en este sistema entre las diferentes funciones base. Se agrupan de tres en tres según la diferenciación del  $\Delta M$ , si  $\Delta M = 0$  las curvas presentan un máximo (o mínimo) a 1.6, mientras que si  $\Delta M = \pm 1$  se sitúa a 1.3. Estas dependencias pueden clasificarse en función del incremento en el valor de S, y al ser un sistema no simétrico también juega su papel el valor en sí del número cuántico S. Se puede ver que cuando  $\Delta S = \pm 1$  la intensidad a  $Q = 0$  es cero, mientras que por el contrario, si  $\Delta S = 0$  la intensidad a  $Q = 0$  no es nula y la evolución posterior depende del valor de S, pasando por un máximo si  $S = 1$ , y por un mínimo si  $S = 2$ .

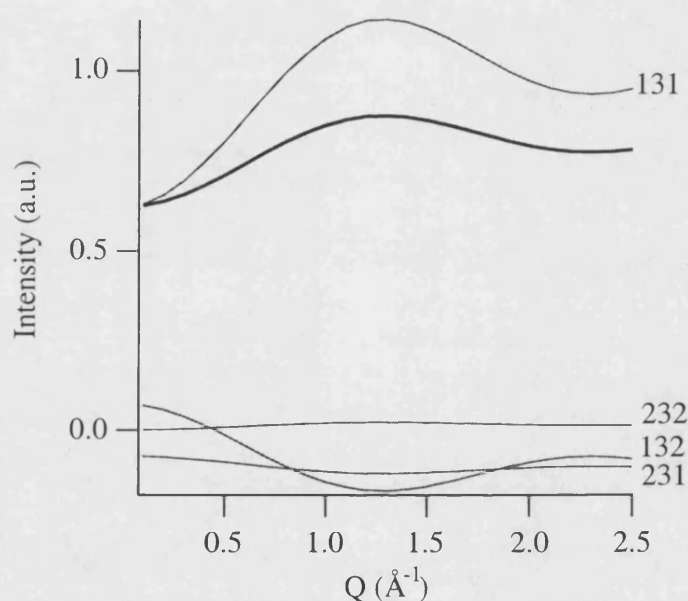


**Figura I.7.** Dependencia de la intensidad con  $Q$  para transiciones entre funciones base del tipo  $|SM\rangle$ .

Estas dependencias son válidas únicamente en el caso de que las funciones SM sean las funciones propias del sistema. Sin embargo, en sistemas como el que nos ocupa algunas de

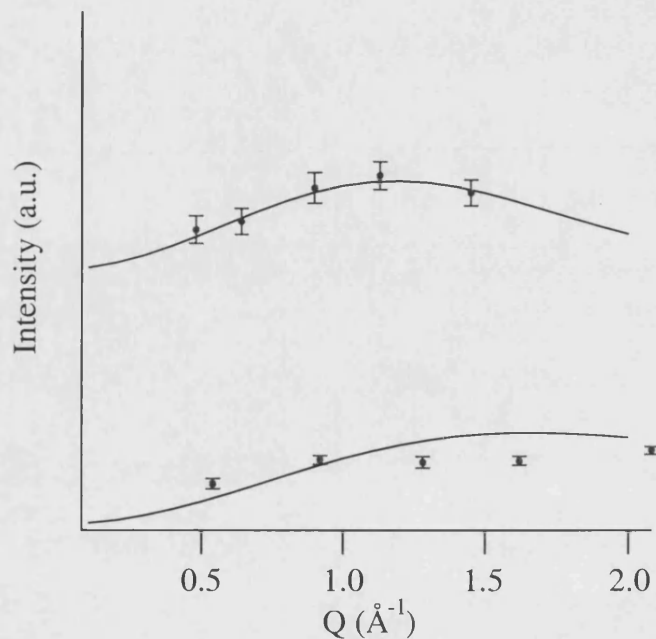


las funciones de onda son combinaciones lineales de funciones del tipo SM, por lo que deben aparecer nuevas contribuciones propias de esta mezcla. En la Figura I.8 se muestran las cuatro contribuciones a la dependencia de  $Q$  de la transición I. Las he denominado con tres números que hacen referencia a las funciones base del tipo SM implicadas. Así, 132 significa que se ha evaluado el término que contiene las siguientes matrices  $\langle 1 \| \hat{S}_q^{(1)} \| 3 \rangle \langle 3 \| \hat{S}_{-q}^{(1)} \| 2 \rangle$  donde  $1 = |1-1\rangle$ ,  $2 = |2-1\rangle$  y  $3 = |10\rangle$  en notación  $|SM\rangle$ . En trazo mas grueso se muestra la suma de las cuatro contribuciones.



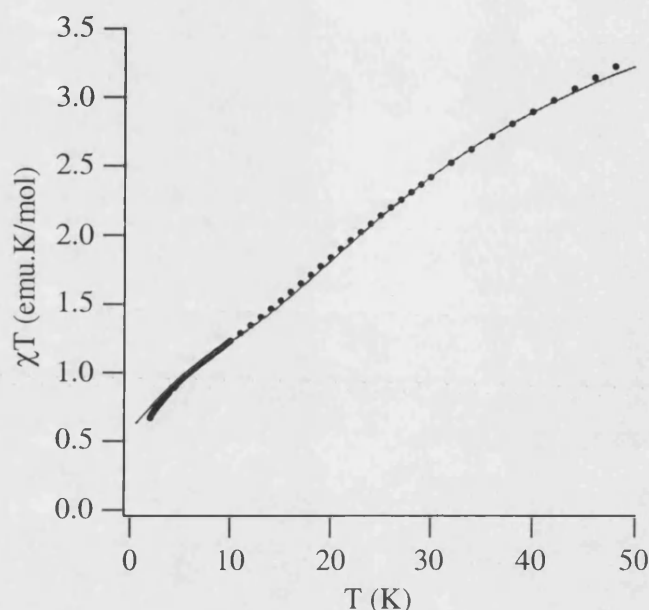
**Figura I.8.** Dependencia de la intensidad con  $Q$  para las cuatro contribuciones a la transición I, y en trazo mas grueso la suma de ellas.

En la Figura I.9 se muestra la dependencia experimental y calculada para la transición a 1.1 meV tomada del espectro con neutrones incidentes de longitud de onda 5.9 Å y para la transición a 3.0 meV tomada a 4.1 Å. En él puede verse claramente la concordancia de los resultados para la transición I, que por su dependencia muestra claramente que la función  $|1\pm 1\rangle$  es la principal función del estado fundamental. Por el contrario, la dependencia experimental de la transición a 3.0 meV no presenta un ajuste tan bueno, pero su tendencia hacia cero al disminuir  $Q$  la identifica como una transición donde  $\Delta S = \pm 1$ , como lo que ratifica la asignación hecha con el modelo utilizado.



**Figura I.9.** Dependencia de  $Q$  experimental y calculada para las transiciones a 1.1 y 3.0 meV.

Con los parámetros de canje obtenidos es posible ajustar la curva de susceptibilidad magnética. Para su ajuste hay que tener en cuenta que la muestra contiene una impureza paramagnética proveniente del cluster con un solo Co(II) en la posición tetraédrica,  $K_6[CoW_{12}O_{40}].nH_2O$ , por lo que se tiene una nueva variable para ajustar. Dada la poca sensibilidad de la susceptibilidad a los parámetros de canje es posible ajustar la curva con cualquiera de los conjuntos de parámetros propuestos. En la Figura I.10 se muestra el ajuste obtenido con los parámetros sin ZFS con los valores de  $g = 2.07$  para el Co(II) tetraédrico y  $g_z = 7.0$  y  $g_{xy} = 3.0$  para el Co(II) octaédrico.



**Figura I.10.** Producto  $\chi T$  experimental y calculado para el dímero  $K_8[Co_2(H_2O)(W_{11}O_{39})].nH_2O$  con los parámetros  $J_z/k = -26$  K,  $J_{xy}/k = -8.7$  K,  $g = 2.07$  para el Co(II) tetraédrico y  $g_z = 7.0$  y  $g_{xy} = 3.0$  para el octaédrico.

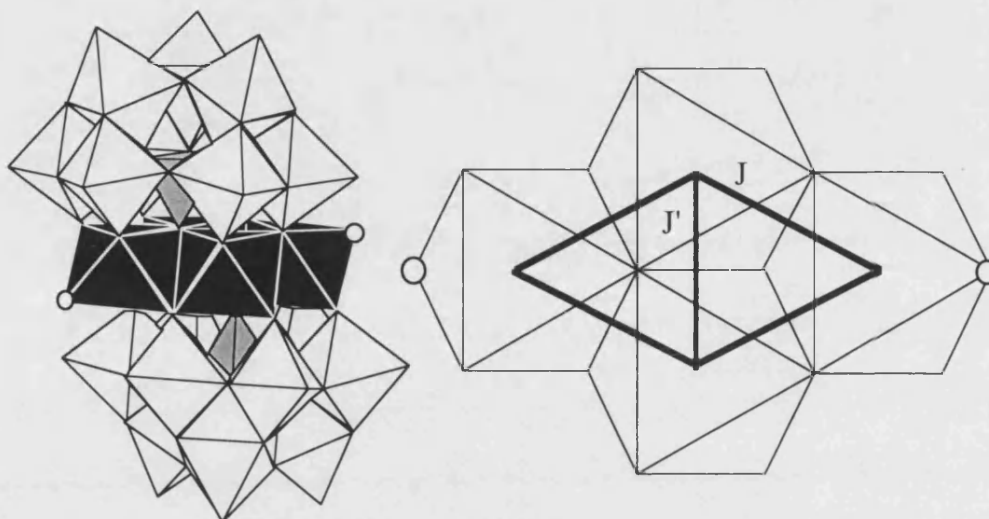
A partir del diagrama de niveles obtenido por la difusión inelástica de neutrones se ha puesto de manifiesto la existencia de anisotropía de canje en el dímero. La relación entre las componentes paralela y perpendicular del parámetro de canje es de 0.33, por lo que está más próxima a una interacción tipo Ising que a una interacción isotrópica. Esta anisotropía tiene su origen en la anisotropía de spin del doblete de Kramers fundamental del Co(II) octaédrico como vemos por las componentes del vector  $g$  obtenidas en el ajuste de la susceptibilidad magnética.

### I.2.2. Interacciones de canje en el tetrámero $K_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2].20H_2O$

El anión  $[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$ <sup>34</sup> presenta en su parte central el tetrámero  $[Co_4O_{16}]$  encapsulado entre dos unidades del isómero B del anión trivacante de Keggin  $[PW_9O_{34}]^{9-}$ . Esto impone una estructura central rígida y con simetría rómbica ( $D_{2h}$ ) formada por cuatro octaedros compartiendo aristas (ver Figura I.11). Dos de estos octaedros están

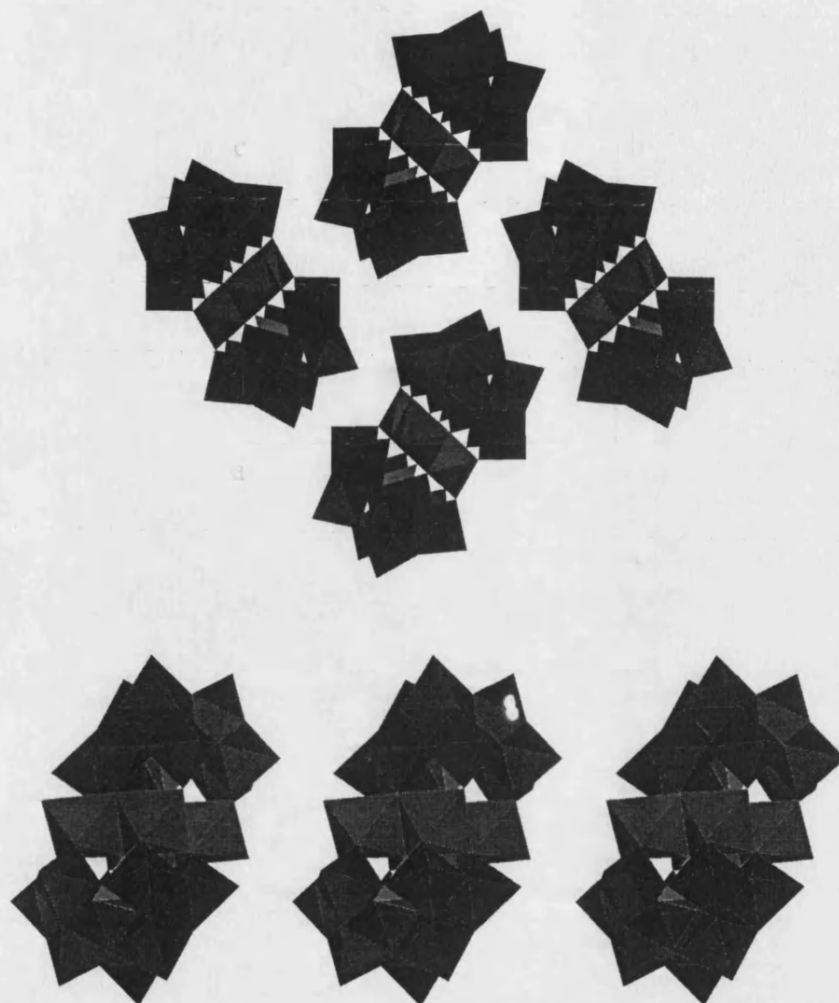
<sup>34</sup> H.T. Evans, G.F. Tourné, C.M. Tourné, T.J.R. Weakley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 2699.

formados por oxígenos procedentes de las dos unidades  $[PW_9O_{34}]$ , mientras que los otros dos, que se sitúan en la diagonal larga del rombo, utilizan una molécula de agua para completar su esfera de coordinación (indicadas como círculos en la Figura I.11). Por la simetría del sistema cabe esperar dos tipos de caminos de canje,  $J$  entre centros situados en una de las aristas del rombo y  $J'$  entre los dos centros situados en la diagonal corta del rombo.



*Figura I.11. Estructura del anión  $[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$  y un esquema del cluster magnético central con los dos posibles caminos de canje.*

En la sal potásica estos aniones se empaquetan en una celda  $P2_1/n$  con dos aniones por celda unidad. Como se ve en la Figura I.12, se puede describir la estructura como dos cadenas de polioxometalatos a lo largo del eje  $c$ , y estas dos cadenas se sitúan en caras vecinas de la celda unidad con un desplazamiento sobre el eje  $c$  de  $1/2$ . La distancia mínima dentro de la cadena entre dos  $Co(II)$  pertenecientes a tetrámeros diferentes es de  $7.04 \text{ \AA}$ , situándose entre ellos las dos moléculas de agua de coordinación. Esto hace que la posibilidad de interacciones magnéticas entre clusters sea muy pequeña, y se considere a cada tetrámero como magnéticamente aislado.

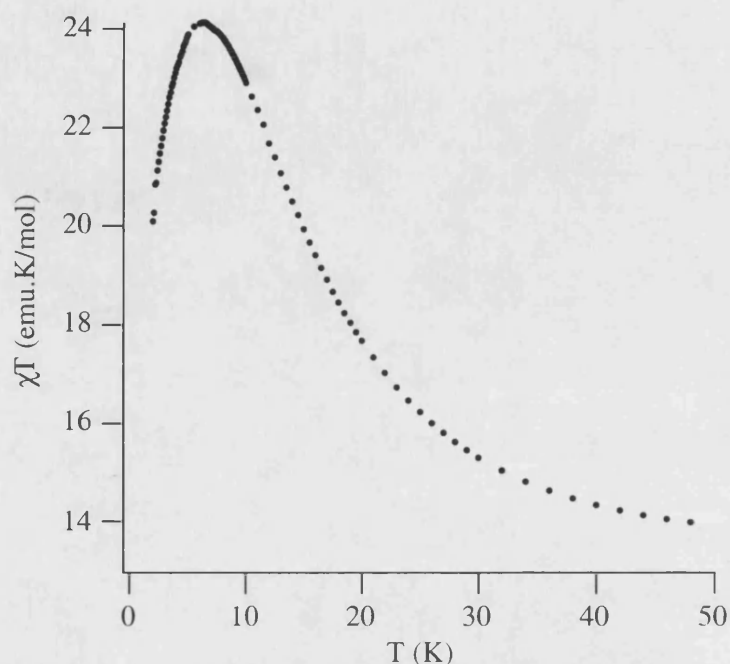


*Figura I.12. Disposición de los aniones en la celda unidad. En la figura superior se observan los dos tipos de aniones cristalográficamente diferentes que hay por celda unidad, y en la figura inferior se muestra la disposición en forma de cadena a lo largo del eje c.*

#### *1.2.2.1. Medidas magnéticas*

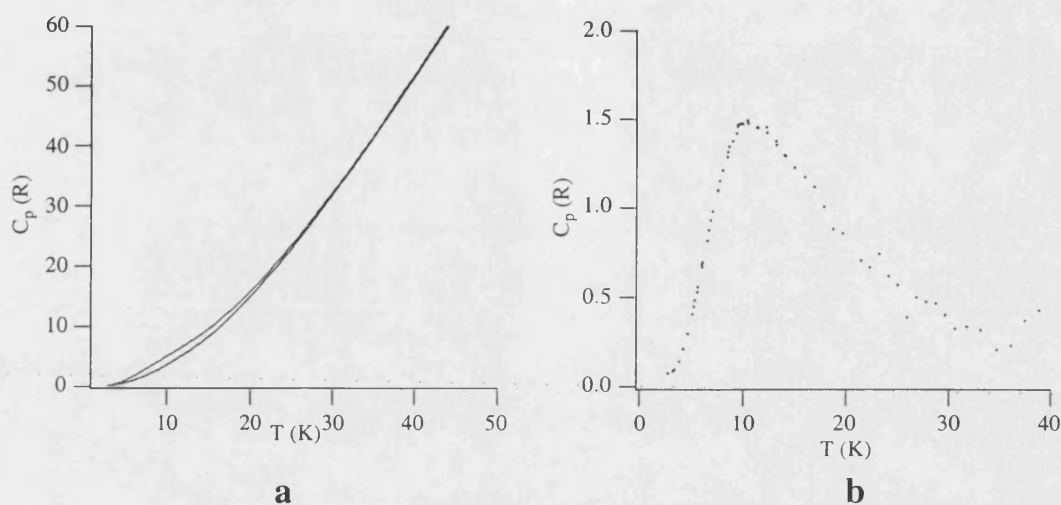
Sobre una muestra cristalina finamente triturada se midió la susceptibilidad magnética en función de la temperatura en el intervalo 2-300 K en presencia de un campo magnético de 0.1 T. Por debajo de 30K el producto  $\chi T$  muestra un aumento continuo al bajar la temperatura (Figura I.13), lo que demuestra la presencia de interacciones magnéticas ferromagnéticas entre los iones Co(II). A la temperatura de 7K se alcanza un máximo y luego decrece

bruscamente. Este comportamiento puede estar relacionado con la anisotropía del nivel fundamental.



**Figura I.13.** Dependencia térmica del producto  $\chi T$  para el compuesto  $K_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$ .

Para el estudio de la capacidad calorífica de este cluster de Co(II) se preparó una muestra policristalina de  $1 \text{ cm}^3$  de volumen. Las medidas se realizaron en el rango de 2.7 a 120 K en un calorímetro Low Temperature Calorimeter Unit de la compañía Termis en el ICMA de Zaragoza en colaboración con el Prof. Ramón Burriel. Junto al compuesto de interés se midió una muestra isoestructural que contenía al anión análogo de Zn(II), con el fin de evaluar la contribución de la red a la capacidad calorífica. En la Figura I.14 se pueden observar las dos medidas por debajo de 50 K. Las capacidades caloríficas de ambas muestras son prácticamente idénticas a 50 K, pero al bajar la temperatura el compuesto de Co(II) presenta una mayor capacidad calorífica debido a la contribución magnética. Si restamos la contribución de red (curva del Zn) a la de muestra de Co(II) se puede observar la contribución magnética al calor específico. Esta contribución presenta un máximo alrededor de 10 K y con una altura de  $1.5R$ .



**Figura I.14.** a) Calor específico para los compuestos isoestructurales de Co(II) y Zn(II), b) calor específico magnético del cluster de Co(II) obtenido de la diferencia entre las dos curvas mostradas en a).

#### I.2.2.2. Difusión inelástica de neutrones (INS)

Un estudio preliminar<sup>35</sup> de este compuesto con esta técnica se realizó en los espectrómetros de tiempo de vuelo IN4 y IN5 del ILL en Grenoble. Dada la pobre resolución que se obtuvo con estos espectrómetros en la región por debajo de 4 meV se recomendó el estudio en mayor detalle con otros espectrómetros que permitieran establecer con mayor precisión los niveles fundamentales de este sistema. Este estudio es el que se presenta a continuación.

Para realizar el estudio por difusión inelástica de neutrones se sintetizaron 20 g del compuesto tal y como lo describen Tourné *et al.*<sup>36</sup>, y posteriormente deuterado por recristalizaciones sucesivas con agua pesada. La muestra se introdujo en un contenedor cilíndrico de aluminio de 15 mm de diámetro y sellado bajo helio. Las nuevas medidas experimentales de difusión inelástica de neutrones se realizaron en el espectrómetro de tiempo de vuelo IN6 del ILL en Grenoble. Se tomaron los espectros con dos longitudes de onda de los neutrones incidentes diferentes a 4.1 y 5.9 Å para obtener dos regiones complementarias de energías (de 1.0 a 4.0 meV y de 0.0 a 1.0 meV, respectivamente). También, se utilizaron diferentes temperaturas ( $T = 1.7, 10$  y  $30$  K) lo cual nos permitirá

<sup>35</sup> C.J. Gómez-García, E. Coronado, J.J. Borrás-Almenar, M. Aebbersold, H.U. Güdel, H. Mutka, *Physica* **B180** (1992) 238.

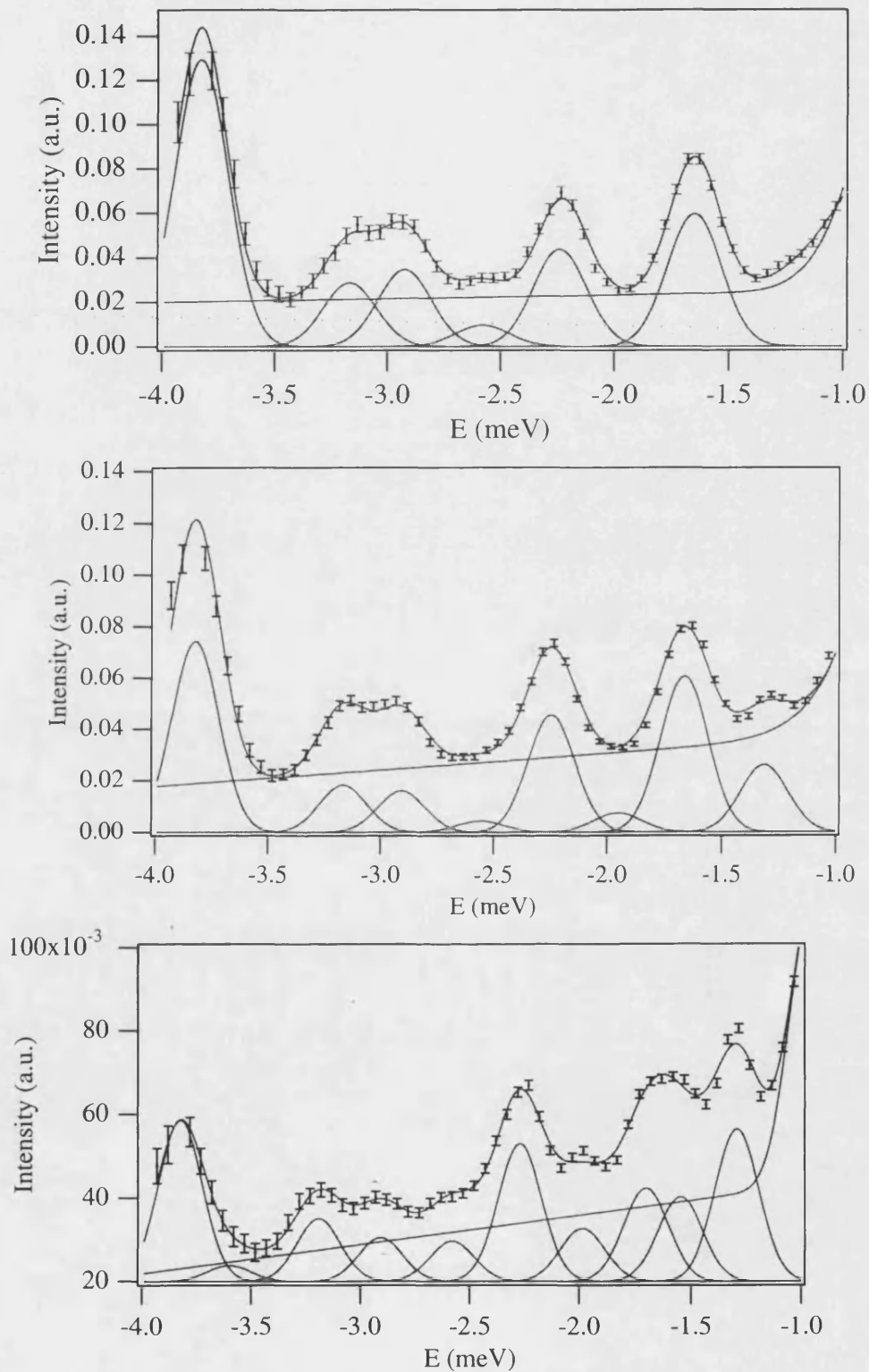
<sup>36</sup> H.T. Evans, C.M. Tourné, G.F. Tourné, T.J.R. Weakley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1986) 2699; T.J.R. Weakley, H.T. Evans, J.S. Showell, C.M. Tourné, G.F. Tourné, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1973) 139.



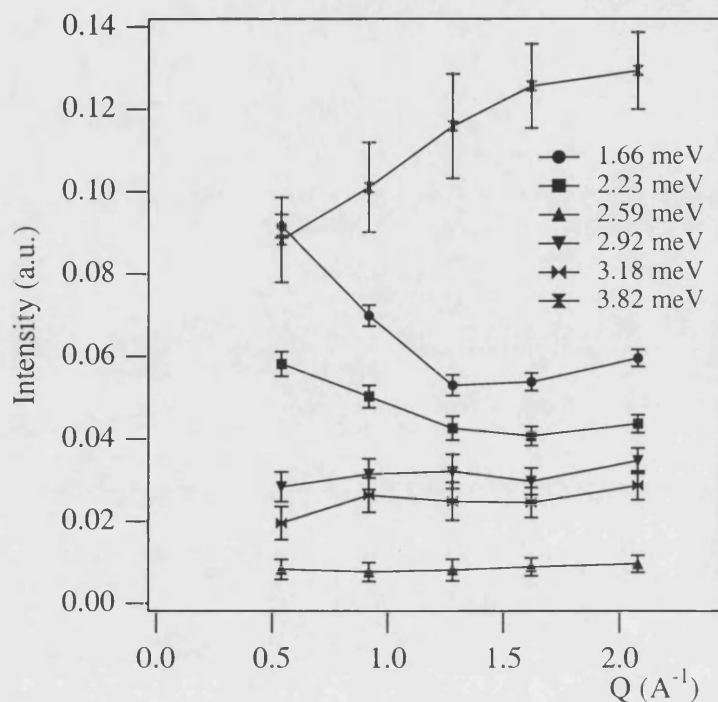
hacer un estudio de la dependencia de cada pico con la temperatura y determinar cuales de ellos corresponden a transiciones desde el estado fundamental (picos fríos) o desde excitados (picos calientes).

En la Figura I.15 se muestran los espectros de pérdida de energía obtenidos a  $\lambda = 4.1 \text{ \AA}$  y a las tres temperaturas diferentes. En el espectro a 1.7 K se pueden ver hasta seis transiciones que denominaremos en orden creciente de energías como I-VI. Estos picos se han ajustado teniendo en cuenta gaussianas de la misma anchura de banda y una línea base lineal. Hay que tener en cuenta la existencia de un pico a 0.8 meV atribuido a una reflexión de Bragg del aluminio del criostato. En los espectros a 10 K y 30 K obtenemos los mismos picos, y aparecen tres nuevos a 1.3, 1.5 y 2.0 meV que denominaremos como VII, VIII y IX, respectivamente. Las intensidades derivadas de este ajuste se muestran en la Tabla I.4. Se ha aprovechado que el espectro a 1.7 K presente las transiciones bien definidas para realizar un estudio de la intensidad en función de la transferencia de momento,  $Q$ . En la Figura I.16 se muestra la dependencia experimental en función de  $Q$  para las seis transiciones fundamentales. Se puede observar como la dependencia de las transiciones I y II son idénticas, la intensidad máxima se presenta a valores pequeños de  $Q$ , y va descendiendo a medida que  $Q$  aumenta hasta alcanzar un mínimo para valores de  $Q$  alrededor de  $1.5 \text{ \AA}^{-1}$ . Las transiciones del II al V no presentan dependencias con  $Q$  importantes, sus intensidades son prácticamente constantes con  $Q$  y únicamente se observa una ligera dependencia sinusoidal. Por el contrario la transición VI presenta una fuerte dependencia con  $Q$ , aumentando continuamente al aumentar  $Q$  hasta alcanzar un máximo alrededor de  $2.0 \text{ \AA}^{-1}$ . Dado que ninguna de estas dependencias aumenta continuamente con el cuadrado de  $Q$ , se pueden identificar todas ellas como magnéticas y no fonónicas.



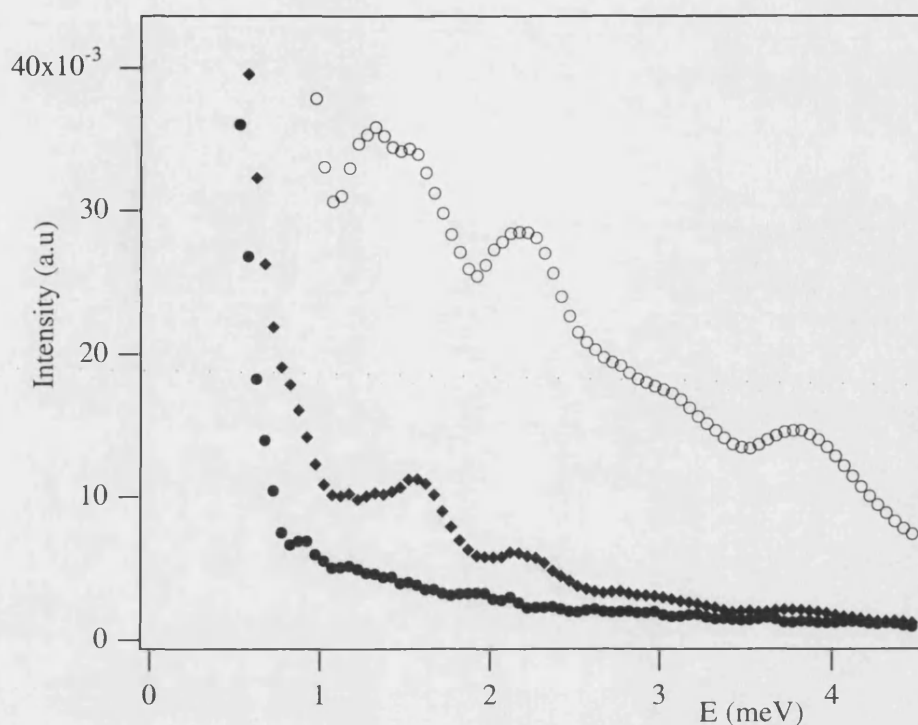


**Figura I.15.** Espectros experimentales de pérdida de energía tomados en el IN6 con neutrones incidentes con longitud de onda  $4.1 \text{ \AA}$  y a temperaturas 1.7, 10 y 30 K. Las curvas continuas muestran el ajuste de las transiciones por gaussianas de igual anchura y una línea base lineal.



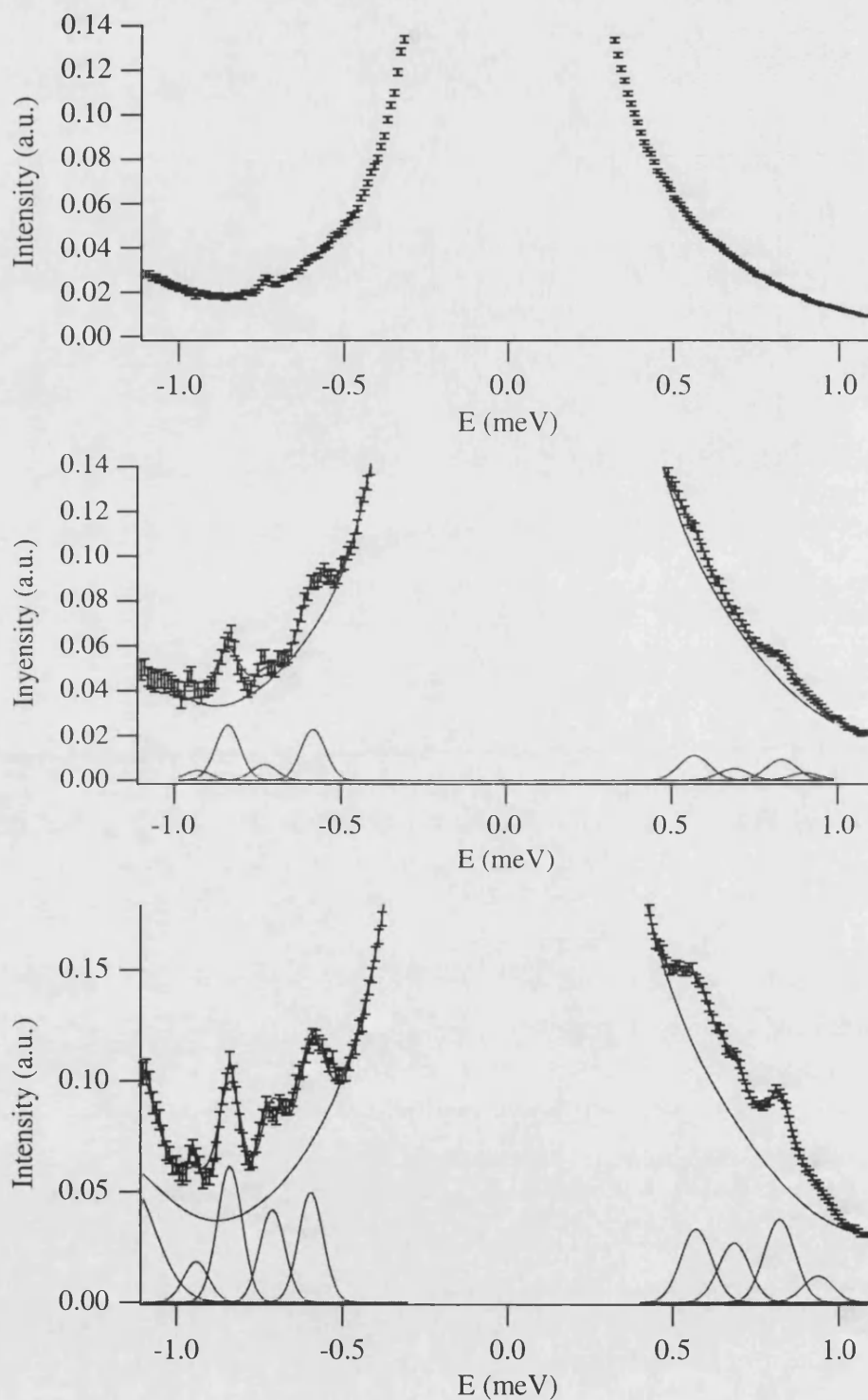
**Figura I.16.** Dependencia experimental de la intensidad en función de la transferencia de momento ( $Q$ ) para las seis transiciones fundamentales.

En la Figura I.17 se muestran los espectros de ganancia en las mismas condiciones experimentales que los de la Figura I.15. A la temperatura de 1.7 K se puede observar en esta región únicamente el pie del pico elástico que se extiende hasta 1 meV, a partir de ahí hasta 15 meV no se observa ninguna transición. Al aumentar la temperatura a 10 K aparecen las transiciones equivalentes de ganancia a I-VI, mientras que a 30 K incluso se hace patente la presencia de la transición VII. Estas curvas se han ajustado a gaussianas de igual anchura de banda y con línea base lineal mas una gaussiana del pico elástico.



**Figura I.17.** Espectros experimentales de ganancia de energía tomados en el IN6 con neutrones incidentes con longitud de onda  $4.1 \text{ \AA}$  y a temperaturas 1.7, 10 y 30 K. Las curvas continuas muestran el ajuste de las transiciones por gaussianas de igual anchura y una línea base lineal.

En la Figura I.18 se muestran los espectros de pérdida y ganancia de energía obtenidos con neutrones incidentes con longitud de onda  $5.9 \text{ \AA}$ . En el espectro a 1.7 K no se observan transiciones en ninguna de las dos regiones entre 0.4-1.4 meV. A 10 K aparecen dos nuevas transiciones a 0.59 y 0.84 meV en la región de pérdida de energía. Al aumentar la temperatura estas dos transiciones aumentan su intensidad, y aparece una nueva entre ambas, a 0.71 meV. En la región de ganancia de energía el comportamiento es similar, se observan las mismas transiciones y además, como en esta región se incrementa el intervalo de energías observadas hasta 3.5 meV, es posible observar las transiciones correspondientes a I-VI.



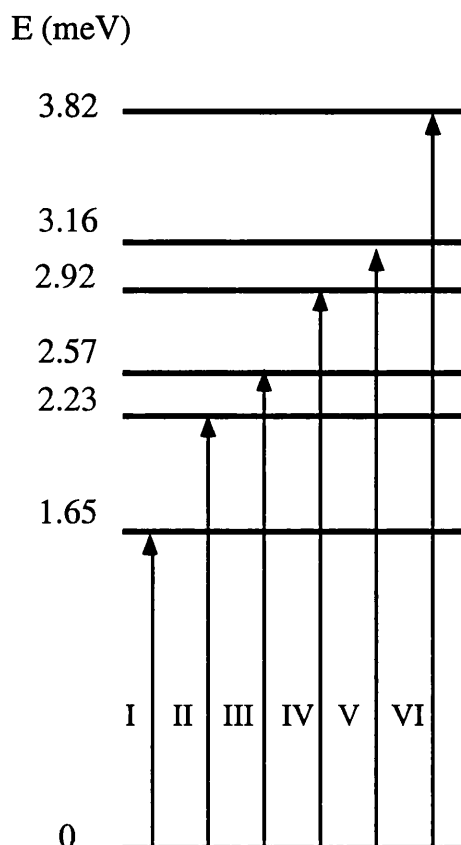
**Figura I.18.** Espectros experimentales tomados en el IN6 con neutrones incidentes con longitud de onda  $5.9\text{\AA}$  y a temperaturas 1.7, 10 y 30K. Las curvas continuas muestran el ajuste de las transiciones por gaussianas de igual anchura y una línea base tomada como el espectro a 1.7K ajustado con una polinomial de orden 5.

**Tabla I.4.** Intensidades experimentales a partir de los espectros tomados en IN6.

Temperatura	Espectro de pérdida de energía			Espectro de ganancia de energía	
	1.7K	10K	30K	10K	30K
Energía					
0.58 meV		0.12±0.02	0.28±0.02	0.06±0.02	0.18±0.02
0.69		0.04±0.02	0.23±0.02	0.04±0.02	0.15±0.02
0.82		0.11±0.02	0.35±0.02	0.05±0.02	0.21±0.02
1.27		0.19±0.02	0.56±0.02	0.06±0.02	0.31±0.01
1.51			0.30±0.02		
1.63	1.00±0.02	0.77±0.02	0.35±0.02	0.12±0.01	0.241±0.008
1.95			0.18±0.02		
2.22	0.72±0.02	0.70±0.02	0.52±0.02	0.07±0.01	0.313±0.008
2.50	0.13±0.02	0.05±0.02	0.14±0.02		
2.92	0.52±0.02	0.38±0.02	0.16±0.02	0.02±0.01	0.13±0.01
3.15	0.44±0.02	0.43±0.02	0.23±0.02	0.02±0.01	0.05±0.01
3.80	2.03±0.08	1.68±0.04	0.58±0.04	0.02±0.01	0.13±0.01

### I.2.2.3. Análisis y resultados

De los datos experimentales se puede obtener directamente el diagrama de niveles que se muestra en la Figura I.19. A temperatura de 1.7 K únicamente está poblado el estado fundamental por lo que las seis transiciones que se observan en el espectro de pérdida de energía se corresponde directamente con las energías de los seis estados excitados. Al aumentar la temperatura e ir poblando los primeros estados excitados (situados a 1.65 y 2.25 meV) aparecen nuevos picos cuyas energías coinciden con transiciones desde estos niveles excitados a niveles superiores.



**Figura I.19.** Diagrama de niveles del tetrámero de Co(II) obtenido experimentalmente asignando directamente cada transición experimental a una transición desde el nivel fundamental.

Los iones de Co(II) situados en un entorno octaédrico poseen un estado fundamental  ${}^4T_1$  que por acción del acoplamiento spin-órbita y la distorsión del entorno octaédrico se desdobla en seis dobletes de Kramers anisótropos<sup>37</sup>. Teniendo en cuenta que la separación entre el doblete fundamental y el primer excitado es del orden de 15 meV y que las interacciones de canje entre los diferentes cobaltos son menores que el parámetro de acoplamiento spin-órbita, podemos razonablemente describir el sistema en términos de cuatro spines efectivos  $S' = 1/2$  acoplados mediante un hamiltoniano de canje anisótropo. Los valores de  $g$  típicos para estos sistemas presentan una anisotropía del tipo  $g_z \gg g_x, g_y$  y un valor medio alrededor de  $\bar{g} = 4.33$ .

$$\begin{aligned}
 H = & -2J_i \sum_{i=x,y,z} (S_{1i}S_{3i} + S_{1i}S_{4i} + S_{2i}S_{3i} + S_{2i}S_{4i}) \\
 & - 2J'_i \sum_{i=x,y,z} S_{1i}S_{2i}
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

<sup>37</sup> R.L. Carlin, "Magnetochemistry", Springer-Verlag, Berlin (1986).

El esquema de niveles puede ser reproducido utilizando el hamiltoniano (2) con la única restricción de considerar una simetría axial de canje. El conjunto de parámetros que mejor reproduce este esquema es el siguiente:  $J_z = 1.27$ ,  $J_{xy} = 0.53$ ,  $J'_z = 0.50$  y  $J'_{xy} = 0.11$  meV. En la Tabla I.5 se muestran las energías calculadas y sus funciones de onda para este conjunto de parámetros. Aunque este ajuste reproduce correctamente las propiedades magnéticas del sistema, tiene el problema de no reproducir las intensidades obtenidas en los espectros de difusión inelástica de neutrones. Como se ve en la Tabla I.5, el estado fundamental resulta ser doblete con el número cuántico total  $M = \pm 2$ , por lo que sólo puede tener transiciones con estados de  $M = \pm 2$  y  $\pm 1$ , tal y como se deduce de las reglas de selección de esta espectroscopia en el caso de que  $M$  sea un buen número cuántico del sistema. Según el modelo utilizado no existe otro estado con  $M = \pm 2$ , y sólo existen ocho estado degenerados dos a dos con  $M = \pm 1$ . Por lo que transiciones experimentalmente intensas como la situada a 2.25 meV estarían prohibidas por las reglas de selección y nunca podríamos observar seis transiciones.

**Tabla I.5.** Energías experimentales y calculadas (meV) junto a sus funciones para el ajuste con parámetros de canje axiales.

Energía experimental (meV)	Energía calculada (meV)	Principales componentes de la función.
0.00	0.00	$ 1(1.5)2\pm 2\rangle$
1.65	1.66	$0.99\delta 1(1.5)2\pm 1\rangle \pm 0.077 1(0.5)1\pm 1\rangle \pm 0.055 1(1.5)1\pm 1\rangle$
2.23	2.16	$-0.99\delta 1(1.5)2\ 0\rangle + 0.143 1(0.5)0\ 0\rangle$
2.57	2.51	$\pm 0.81\delta 1(1.5)1\pm 1\rangle \mp 0.577 1(0.5)1\pm 1\rangle$
2.92	2.91	$-0.81\delta 1(1.5)1\ 0\rangle + 0.577 1(0.5)1\ 0\rangle$
3.16	3.12	$ 0(1.5)1\pm 1\rangle,  0(0.5)1\ 0\rangle$
3.82	3.76	$\mp 0.095 1(1.5)2\pm 1\rangle + 0.813 1(0.5)1\pm 1\rangle + 0.575 1(1.5)1\pm 1\rangle$

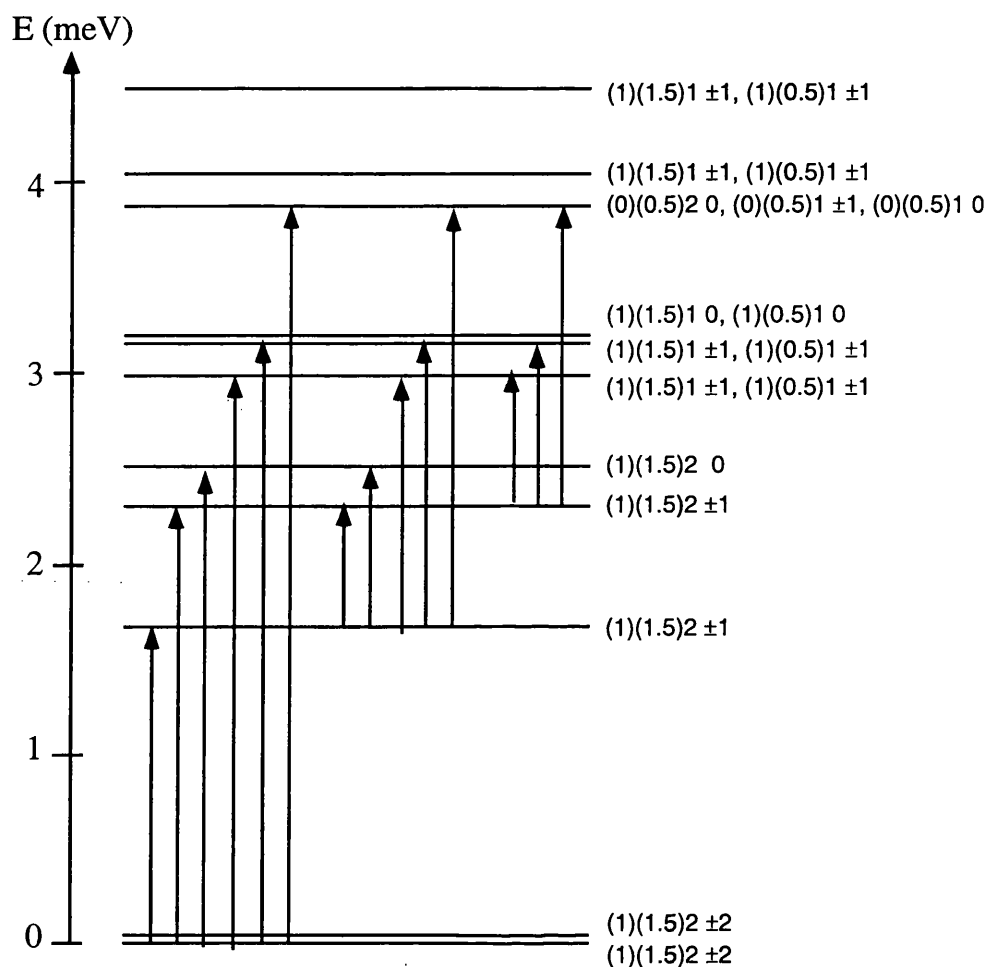
Esto nos indujo a buscar nuevos conjuntos de parámetros. Dado que un canje ferromagnético con simetría axial con  $J_z > J_{xy}$  siempre da lugar a un estado fundamental  $M = \pm 2$ , la solución que encontramos fue la de disminuir la simetría del canje magnético permitiendo que sus tres componentes (x, y, z) fueran diferentes. Con ello se consiguen dos efectos importantes: a) se desdoblán los dobletes  $\pm M$  que con el modelo de canje axial estaban degenerados, dando lugar a nuevas transiciones intensas, y b) se produce la mezcla de funciones con diferentes  $M$ , por lo que la regla de selección  $\Delta M = 0$  ó  $\pm 1$ , se relaja, y se obtienen nuevas transiciones débiles.

Teniendo en cuenta el hamiltoniano (2) imponiendo la restricción de que la anisotropía de canje en el plano xy fuese la misma para los dos tipos de interacciones  $J$  y  $J'$  con el fin de reducir el número de parámetros. Se obtuvo como mejor ajuste el siguiente conjunto de parámetros  $J_z = 1.51$  meV,  $J_x = 0.698$ ,  $J'_z = 0.457$ ,  $J'_x = 0.431$  y  $J_x/J_y = J'_x/J'_y = 1.6$ . En la Tabla I.6. se muestran las energías calculadas y sus funciones de onda para esta solución. En la Figura I.20 se muestra el diagrama de niveles obtenidos junto con las transiciones teóricas esperadas. Como puede verse el efecto de la menor simetría en la interacción de canje hace que el estado fundamental se haya desdoblado en dos estados separados en 0.056 meV, por lo que todas las transiciones que parten desde el estado fundamental ahora son dobles. Esta separación es menor que la resolución del espectro tomado en el IN6 con  $\lambda = 4.1$  Å que es de 0.17 meV. El desdoblamiento de los estados excitados es bastante mayor, y esto nos permite pasar de una única transición permitida a 1.65 a dos intensas situadas a 1.65 y 2.25 meV. Mientras que el estado excitado situado en la solución anterior a 2.25 meV y cuya transición desde el fundamental estaba prohibida, por mezclas con funciones con  $M$  diferentes se desplaza hasta 2.50 meV y está ahora permitida la transición desde el fundamental aunque su intensidad es débil pues la mezcla es pequeña.

**Tabla I.6.** Energías experimentales y calculadas junto a sus funciones para el ajuste con parámetros de canje triaxiales.

Energía Experimental (meV)	Energía calculada (meV)	Principales componentes de la función.
0.00	0.00 0.06	$-0.699 (1)(1.5)2\ 2\rangle - 0.699 (1)(1.5)2\ -2\rangle - 0.144 (1)(1.5)2\ 0\rangle$ $-0.707 (1)(1.5)2\ 2\rangle + 0.707 (1)(1.5)2\ -2\rangle$
1.65	1.68	$0.707 (1)(1.5)2\ 1\rangle + 0.707 (1)(1.5)2\ -1\rangle$
2.23	2.28	$-0.707 (1)(1.5)2\ 1\rangle + 0.707 (1)(1.5)2\ -1\rangle$
2.57	2.52	$-0.970 (1)(1.5)2\ 0\rangle + 0.192 (1)(0.5)0\ 0\rangle + 0.105 (1)(1.5)2\ \pm 2\rangle$
2.92	2.98	$0.408 (1)(0.5)1\ \pm 1\rangle - 0.577 (1)(1.5)1\ \pm 1\rangle$
3.16	3.14 3.17	$\pm 0.408 (1)(0.5)1\ \pm 1\rangle \mp 0.577 (1)(1.5)1\ \pm 1\rangle$ $0.816 (1)(1.5)1\ 0\rangle - 0.577 (1)(0.5)1\ 0\rangle$
3.82	3.87	$ (0)(0.5)1\ \pm 1\rangle,  (0)(0.5)1\ 0\rangle,  (0)(0.5)0\ 0\rangle$





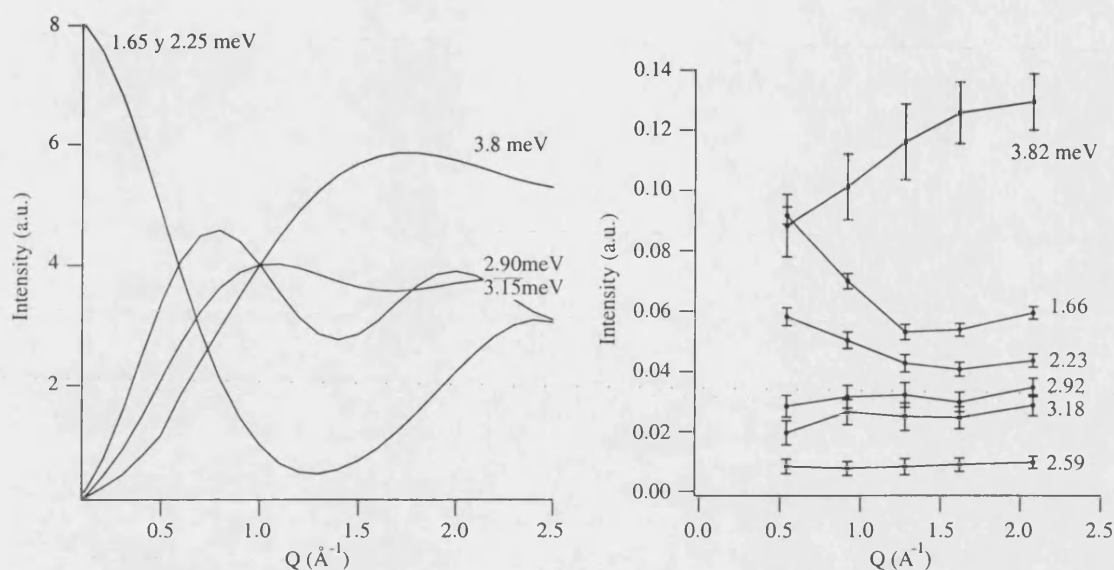
*Figura I.20. Diagrama de niveles obtenido a partir del conjunto de parámetros con canje de simetría triaxial y las transiciones teóricas esperadas.*

En la Tabla I.7. se muestran junto a los valores de las intensidades experimentales, las calculadas utilizando esta última solución. Como puede verse este ajuste no sólo reproduce fielmente la posición de todas la transiciones experimentales, sino que también reproduce la intensidad relativa entre los diferentes picos, principalmente los que provienen del estado fundamental. A temperaturas de 10K y 30K se presentan gran número de transiciones, y algunas de ellas aparecen solapadas con las transiciones frías (I-VI) por lo que la determinación de las intensidades a estas temperaturas está sujeta a mayor error que no se manifiestan en el propio ajuste.

**Tabla I.7.** Intensidades experimentales y calculadas a partir de los parámetros de canje triaxiales obtenidos.

Temperatura	Espectro de pérdida de energía			Espectro de ganancia de energía	
	1.7K	10K	30K	10K	30K
Energía					
0.58 meV		0.07 0.12±0.02	0.11 0.28±0.02	0.03 0.06±0.02	0.08 0.18±0.02
0.69		0.02 0.04±0.02	0.08 0.23±0.02	0.02 0.04±0.02	0.08 0.15±0.02
0.82		0.15 0.11±0.02	0.25 0.35±0.02	0.05 0.05±0.02	0.12 0.21±0.02
1.27		0.04 0.19±0.02	0.15 0.56±0.02	0.06	0.04 0.31±0.01
1.51		0.08	0.17 0.30±0.02		
1.63	1.00 1.00±0.02	0.80 0.77±0.02	0.34 0.35±0.02	0.12 0.12±0.01	0.18 0.241±0.008
1.95		0.02	0.05 0.18±0.02		
2.22	0.55 0.72±0.02	0.61 0.70±0.02	0.32 0.52±0.02	0.04 0.07±0.01	0.09 0.313±0.008
2.50	0.05 0.13±0.02	0.04 0.05±0.02	0.02 0.14±0.02		
2.92	0.75 0.52±0.02	0.61 0.38±0.02	0.26 0.16±0.02	0.02 0.02±0.01	0.08 0.13±0.01
3.15	0.66 0.44±0.02	0.56 0.43±0.02	0.24 0.23±0.02	0.02 0.02±0.01	0.08 0.05±0.01
3.80	1.74 2.03±0.08	1.19 1.68±0.04	0.55 0.58±0.04	0.00 0.02±0.01	0.11 0.13±0.01

En la Figura I.21 se puede ver la dependencia con  $Q$  calculada para las seis transiciones desde el estado fundamental. Se puede observar que presentan una gran similitud con las experimentales. Así, las transiciones I y II que experimentalmente se observan muy similares, también lo son según la dependencia calculada. Esto es debido a que provienen de la misma combinación de funciones de onda pero con valores de  $M$  de diferentes signos. La transición situada a 3.8 meV también presenta teóricamente un crecimiento continuo en intensidad al aumentar  $Q$  y un máximo a  $1.8 \text{ \AA}^{-1}$  cercano al obtenido experimentalmente. Las transiciones IV y V como se ve en la figura en el rango entre  $0.5$  y  $2 \text{ \AA}^{-1}$  presentan una ligera dependencia con  $Q$  del tipo que se observa experimentalmente.

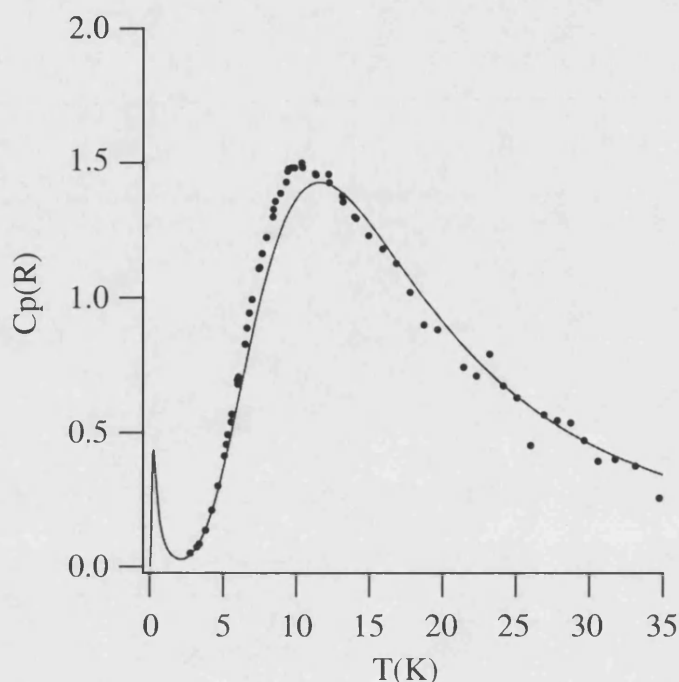


**Figura I.21.** Dependencia calculada de las intensidades en función de  $Q$  para las transiciones fundamentales y las dependencias experimentales obtenidas.

Una vez fijados los parámetros de canje a partir del análisis de los datos de INS, procedimos a calcular las propiedades macroscópicas (susceptibilidad y calor específico) con estos parámetros. Esto constituye una prueba adicional de la validez del ajuste. Por otra parte pone de manifiesto la ventaja de esta técnica espectroscópica frente a las técnicas termodinámicas clásicas a la hora de extraer información fidedigna acerca de los parámetros magnéticos que caracterizan al cluster. Recordemos que en este caso particular el gran número de parámetros implicados en el ajuste de los datos de susceptibilidad magnética (al menos ocho suponiendo una anisotropía axial para  $J$  y  $g$ :  $J_z$ ,  $J_{xy}$ ,  $J'_z$ ,  $J'_{xy}$ ,  $g_z$ ,  $g_{xy}$ ,  $g'_z$  y  $g'_{xy}$ ) hizo imposible obtener información fiable acerca de la magnitud y anisotropía de los parámetros de canje<sup>38</sup>.

En la Figura I.22 se muestra las curvas de calor específico experimental y calculada. Podemos ver que existe una ligera discrepancia en la posición y altura del máximo, sin embargo la sensibilidad que ofrece este tipo de medidas tanto a la posición de niveles, como a la degeneración de los mismos, nos indica que tanto el modelo de interacciones como el ajuste obtenido es correcto. Otro dato importante que puede desprenderse de la medida de calor específico es el buen ajuste que se produce en el intervalo de temperaturas menores de 7K, lo que ratifica la ausencia de estados excitados por debajo de 1.65 meV.

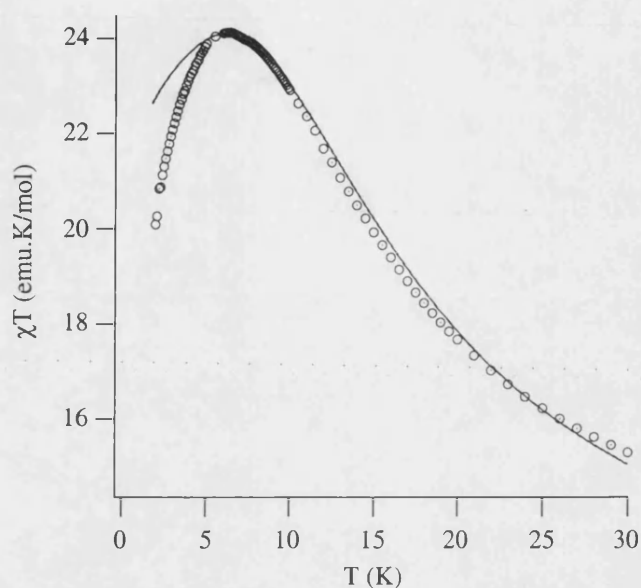
<sup>38</sup> N. Casañ-Pastor, J. Bas-Serra, E. Coronado, G. Pourroy, L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10380.



**Figura I.22.** Calor específico magnético experimental y calculado para el tetrámero  $K_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$ .

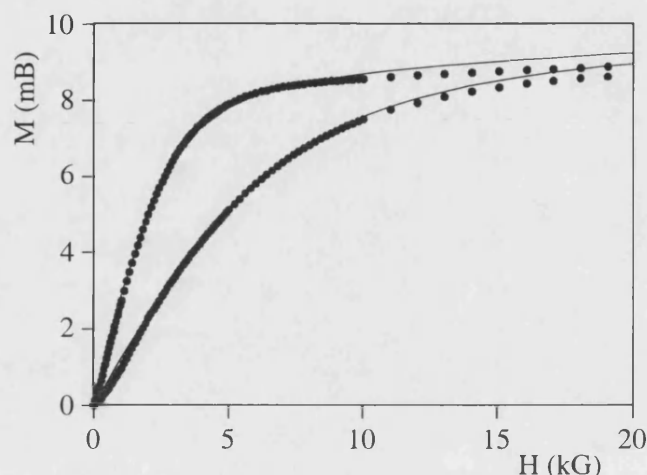
Para el ajuste de las medidas experimentales del producto  $\chi T$  se fijaron los parámetros de canje y se ajustaron como variables los valores de  $g$ . Por medidas de RSE de una muestra del tetrámero de Zn(II) dopado ligeramente con Co(II) se puede determinar la existencia de dos tipos de tensores  $g$  anisotrópicos<sup>39</sup>, correspondientes a los dos tipos de posiciones metálicas en el tetrámero,  $g_a$  para los centros coordinados completamente por oxígenos oxo, y  $g_b$  para los centros con un agua en la esfera de coordinación. Un buen ajuste se obtuvo con los valores de  $g_{az} = 6.0$ ,  $g_{axy} = 5.1$ ,  $g_{bz} = 7.4$  y  $g_{bxy} = 2.3$  (ver Figura I.23). Este ajuste reproduce la subida del producto  $\chi T$  desde 30K hasta alcanzar el máximo alrededor de 7 K. Sin embargo, no consigue reproducir completamente la brusca caída por debajo del máximo. Esto puede deberse a la presencia de débiles interacciones inter-clusters en el seno de la cadena que se forma a lo largo del eje  $c$  (ver Figura I.12).

<sup>39</sup> C.J. Gómez-García, E. Coronado, J.J. Borrás-Almenar, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 1671.



**Figura I.23.** Dependencia térmica del producto  $\chi T$  experimental y calculado para el tetramero  $K_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$ .

Por último, se realizaron las medidas de la magnetización en función del campo a dos temperaturas, 2 y 5 K, sobre la muestra en polvo (ver Figura I.24). La buena concordancia entre los datos experimentales y calculados por debajo de 10 kG demuestra la buena asignación de la naturaleza de los estados fundamentales. A partir de 10 kG la discrepancia se pone de manifiesto, posiblemente por la estabilización de niveles correspondientes a dobletes de Kramers excitados no considerados en el presente modelo.



**Figura I.24.** Variación de la magnetización en función del campo para el tetrámero  $K_{10}[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2] \cdot 20H_2O$  a 2 K (superior) y 5 K (inferior); en línea continua se presentan las curvas teóricas calculadas a partir de los parámetros obtenidos por INS.

### I.2.3. Interacciones de canje en el tetrámero $K_6Na_4[Ni_4(PW_9O_{34})_2(H_2O)_2]$

Este compuesto pertenece a la serie de polioxometalatos formulados como  $[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$  donde las dos unidades  $(PW_9O_{34})^{9-}$  actúan como ligandos que encapsulan al cluster tetranuclear  $[Ni_4O_{16}]$  con simetría rómbica, tal y como hemos visto en el caso del polioxometalato de Co(II) anterior. En él se pueden distinguir dos tipos de interacciones de canje diferentes: la interacción entre dos centros vecinos situados en los lados del rombo y que denotaremos como  $J$ , y la interacción entre los dos centros de la diagonal corta del rombo que denotaremos como  $J'$ .

El Ni(II) octaédrico posee un estado fundamental  $^3A_2$ . Este triplete de spin por efectos tanto de acoplamiento spin-órbita como de la distorsión tetragonal del octaedro se desdobra a campo cero (ZFS), dando lugar a dos niveles con  $M = \pm 1$  y  $M = 0$ . La separación entre estos dos niveles es  $D$ , siendo  $D$  el parámetro de desdoblamiento a campo cero o de anisotropía local. Típicamente el valor de este parámetro está comprendido entre 1 y  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Esta débil anisotropía de spin también se traduce en una ligera anisotropía de  $g$ , siendo su valor medio entre 2.15 y 2.35. Teniendo en cuenta lo anterior, el hamiltoniano que debemos aplicar en este sistema es el siguiente,

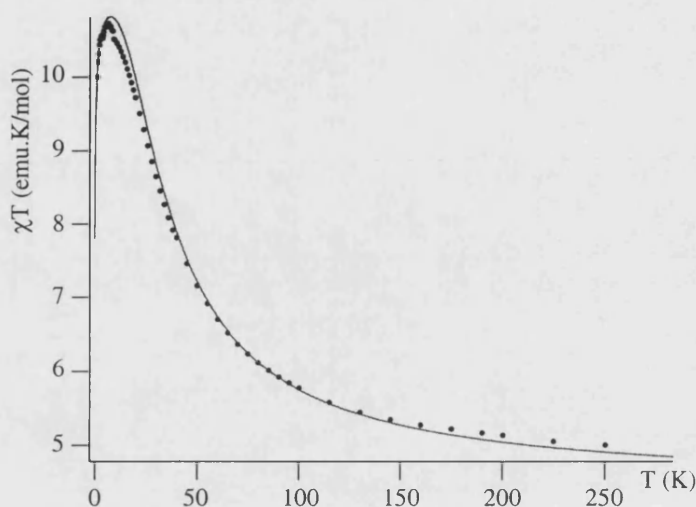
$$H = -2J(S_1S_3 + S_1S_4 + S_2S_3 + S_2S_4) - 2J'S_1S_2 + D(S_1^2 + S_2^2) + D'(S_3^2 + S_4^2) \quad (3)$$

donde J es la interacción de canje entre iones situados en una de las aristas del rombo, J' entre los dos iones de la diagonal corta del rombo, D y D' son los parámetros de ZFS asignados a los dos tipos de iones Ni(II) del cluster (oxo-complejo y acuo-complejo).

### I.2.3.1. Síntesis y medidas físicas

El procedimiento de síntesis del compuesto  $K_6Na_4[Ni_4(PW_9O_{34})_2(H_2O)_2]$  es el siguiente: a 100 ml de una disolución acuosa que contiene 33 g (100 mmol) de  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  y 1.57 g (11 mmol) de  $Na_2HPO_4$  con pH ajustado a 7.1 con ácido acético se añade una disolución con 5.53 g (22 mmol) de  $Ni(OOC-CH_3)_2 \cdot 4H_2O$  en 50 ml  $H_2O$ . La disolución amarilla resultante (pH = 6.9) se deja a reflujo durante dos horas, se filtra en caliente y se añaden 4 g de  $K(OOC-CH_3)_2$  antes de que la disolución se enfríe a temperatura ambiente. Después de varias horas una mezcla de pequeños cristales amarillos y un polvo del mismo color es obtenido. (Rendimiento = 19.4 g; 64.31%)

Se realizaron medidas de susceptibilidad magnética y magnetización sobre una muestra de los cristales finamente triturados. El comportamiento de la dependencia térmica del producto  $\chi T$  para el cluster de cuatro Ni(II) se muestra en la Figura I.25. Como puede observarse este producto aumenta cuando se desciende la temperatura hasta alcanzar un máximo a 7.5 K, descendiendo ligeramente a temperaturas menores. Este comportamiento nos muestra que el acoplamiento entre los diferentes Ni(II) es ferromagnético. La altura del máximo nos indica que el estado fundamental debe ser el de spin máximo,  $S = 4$ . Mientras que el descenso del producto a bajas temperaturas puede ser debido al desdoblamiento de este estado de spin por el efecto de la anisotropía local de los iones Ni(II).



**Figura I.25.** Dependencia térmica del producto  $\chi T$  experimental y teórica para el compuesto  $K_6Na_4[Ni_4(PW_9O_{34})_2(H_2O)_2]$ .

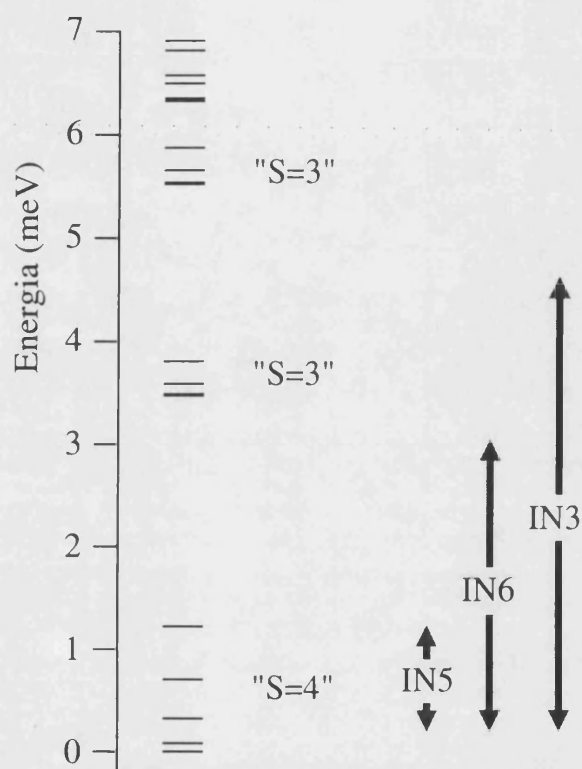
Para describir este sistema podemos utilizar el hamiltoniano descrito en la ecuación (3). De los datos de susceptibilidad podemos obtener información sobre las interacciones magnéticas de canje. Sin embargo, estas medidas son insuficientes a la hora de abordar el desdoblamiento del estado fundamental  $S = 4$  debido al elevado número de parámetros ajustables ( $J, J', D, D', g_z, g'_z, g_{xy}, g'_{xy}$ ). Otras técnicas físicas complementarias tendrán que ser utilizadas para esta caracterización. En concreto utilizaremos la magnetización (frente al campo magnético y la temperatura) y la difusión inelástica de neutrones. Del estudio de los datos de magnetización a bajas temperaturas podremos precisar la anisotropía de spin fundamental  $S = 4$ . El INS nos permitirá además obtener información sobre la situación energética de los estados excitados.

Para obtener una idea sobre la magnitud de los parámetros implicados en el hamiltoniano (3) y sobre la posición de los niveles de energía los datos de susceptibilidad se ajustaron a un modelo que suponía  $D = D'$  y un  $g$  isótropo e idéntico para los cuatro Ni(II). Un buen ajuste se obtuvo con el siguiente conjunto de parámetros:  $J/k = 9$  K,  $J'/k = 6$ ,  $D/k = 6$  y  $g = 2.1$  (Figura I.25).

El diagrama de niveles de energía resultante se muestra en la Figura I.26. El diagrama de niveles aproximado consta de tres zonas diferenciadas como el multiplete fundamental (“ $S = 4$ ”) desdoblado por efecto de la anisotropía local, y de los dos multipletes de estados excitados (“ $S = 3$ ”) alrededor de 3.5 y de 5 meV. Dada la posición de estos niveles se planearon una serie de experimentos complementarios en diferentes espectrómetros de difusión inelástica de neutrones con el fin de detectar las transiciones entre estos diferentes niveles. Para el estudio de este clusters con la técnica de difusión inelástica de neutrones se



prepararon 20 g del compuesto, y posteriormente, se deuteron por recristalización (dos veces) en agua deuterada de una riqueza del 99.9%. Los experimentos de INS se realizaron sobre esta muestra deuterada introducida en un contenedor de aluminio de 15 mm de diámetro. Todas las operaciones (recristalización y llenado del contenedor de aluminio con la muestra) se llevaron a cabo en una cámara de atmósfera controlada.



**Figura I.26.** Diagrama de niveles de energía aproximado obtenido del ajuste de los datos de susceptibilidad magnética donde se muestra los diferentes espectrómetros de difusión inelástica de neutrones que se van a utilizar.

Para la determinación de las transiciones dentro del multiplete fundamental se ha hecho uso del espectrómetro de tiempo de vuelo IN5 del Instituto Laue-Langevin (ILL) en Grenoble. Las medidas se realizaron a diferentes temperaturas (2, 6, 15 y 30 K) con neutrones incidentes de una longitud de onda de 6.5 Å. Para determinar las transiciones desde el multiplete fundamental a los excitados se midió en el espectrómetro de tiempo de vuelo IN6 y en el de triple eje IN3. En el IN6 se realizaron medidas a varias temperaturas (1.7, 10 y 30 K) a dos longitudes de onda a 4.1 y 5.9 Å, mientras que en el IN3 se realizaron a temperaturas de 10 y 30 K, con una  $\lambda = 2.44$  Å. En las medidas realizadas sobre espectrómetros de tiempo de

vuelo se corrigió la línea base de los espectros con la medida de un contenedor del mismo tipo vacío y se calibraron los detectores con una muestra de vanadio. El proceso de reducción de datos se realizó con el programa estándar INX.

En la Figura I.27 se muestran los espectros obtenidos en el IN5 a diferentes temperaturas, tanto para la parte de ganancia de energía como para la de pérdida de energía. Estos espectros revelan la existencia de cuatro bandas dentro del multiplete fundamental, y que corresponden a las transiciones entre los niveles  $M = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$  manteniendo las reglas de selección  $\Delta M = 0$  ó  $\pm 1$ , y que denominaremos I, II, III y IV en orden creciente de energías. Las posiciones de las bandas observadas se sitúan a 0.11, 0.21, 0.42 y  $0.54 \pm 0.01$  meV. La dependencia térmica está de acuerdo con el esquema sugerido. A bajas temperaturas únicamente están poblados los dos niveles más bajos en energía ( $M = 0$  y  $\pm 1$ ) por lo que en el espectro de pérdida únicamente están visibles las bandas I y II, mientras que en el espectro de ganancia prácticamente sólo aparece la banda I. A medida que se va aumentando la temperatura y se van poblando otros niveles van apareciendo las bandas III y IV. Las intensidades experimentales se han evaluado considerando gaussianas de la misma anchura y un línea base lineal. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla I.7.

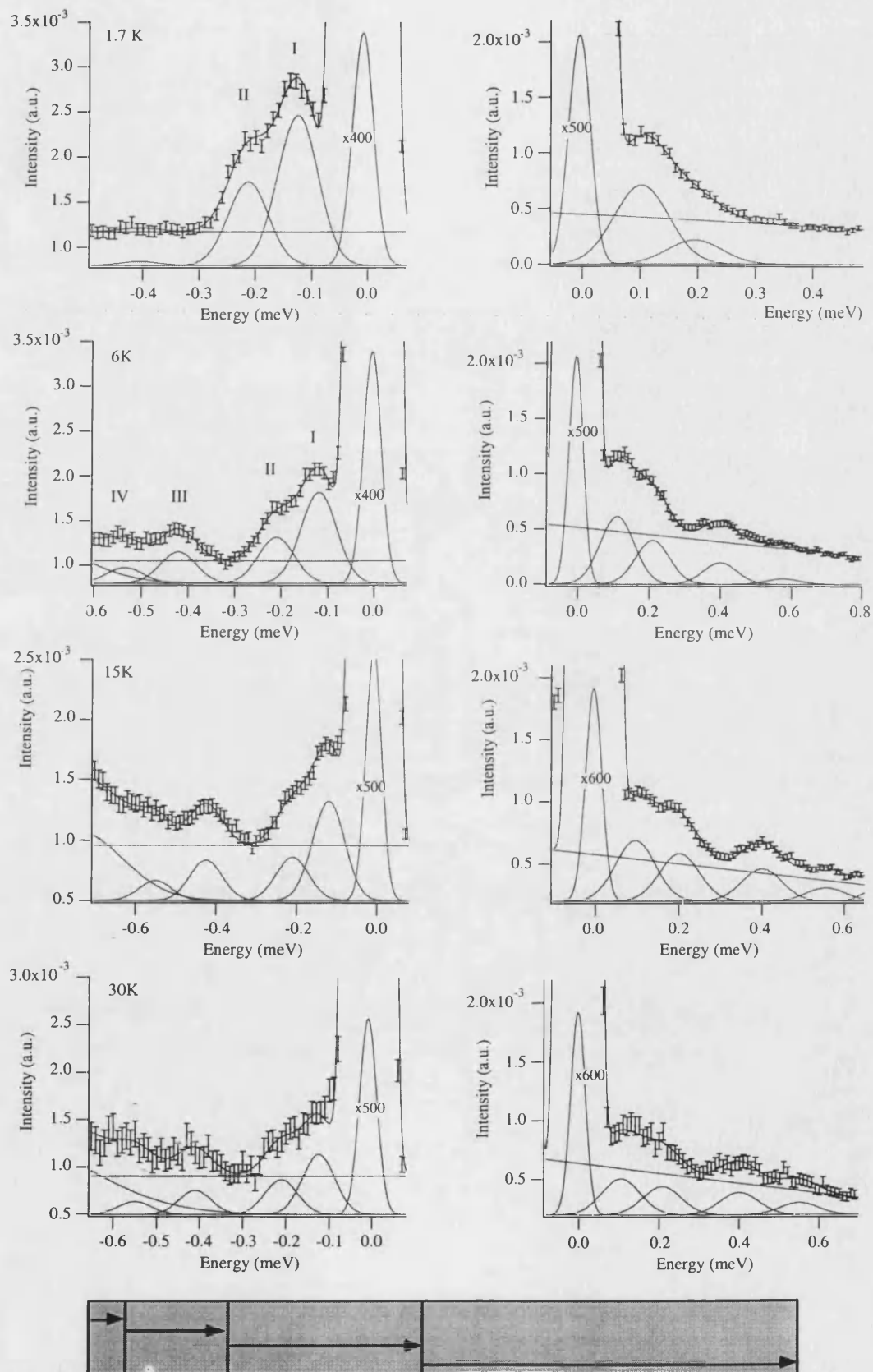


Figura I.27. Espectros de difusión inelástica de neutrones tomados en el IN5 a 1.7, 6, 15 y 30 K con  $l = 6.5 \text{ \AA}$ , y su ajuste con gaussianas.

**Tabla I.7.** Intensidades experimentales correspondiente al experimento en el IN5 con neutrones de longitud de onda incidente 6.5 Å.

Energía	1.7 K	6 K	15 K	30 K
- 0.11±0.01	1±0.02	0.63±0.02	0.50±0.02	0.39±0.04
- 0.21±0.01	0.54±0.02	0.31±0.02	0.22±0.02	0.22±0.04
- 0.41±0.02	0.03±0.02	0.22±0.02	0.18±0.02	0.15±0.04
- 0.55±0.02	0	0.10±0.02	0.09±0.03	0.08±0.05
0.11±0.01	0.44±0.01	0.38±0.02	0.30±0.02	0.20±0.02
0.21±0.01	0.13±0.01	0.25±0.02	0.24±0.02	0.15±0.02
0.41±0.02	0	0.12±0.02	0.16±0.02	0.12±0.02
0.55±0.02	0	0.03±0.02	0.06±0.02	0.06±0.02

En la Figura I.28 se muestra el espectro tomado en el espectrómetro IN6 a 1.7 K con neutrones de longitud de onda incidente 4.1 Å con una resolución de 170 meV. En él se puede apreciar una banda alrededor de 3.5 meV (banda V), compuesta por varias transiciones que van desde el multiplete fundamental hasta el primer multiplete excitado. Dada la anchura y forma irregular de esta banda, y teniendo en cuenta la resolución a esta longitud de onda se puede decir que puede estar formada por al menos tres o cuatro picos, situados entre 3.0 y 3.8 meV. Al aumentar la temperatura a 30 K la estructura general de la banda cambia (ver Figura I.29). Ésta se desplaza hacia energías menores, e incluso aparece una nueva banda alrededor de 1.8 meV (banda  $\alpha$ ) que debe corresponder a transiciones desde una multiplete excitado. A esta banda la denominamos con una letra griega para distinguirla de las anteriores que corresponden a transiciones desde el multiplete fundamental y que hemos etiquetado con números romanos.

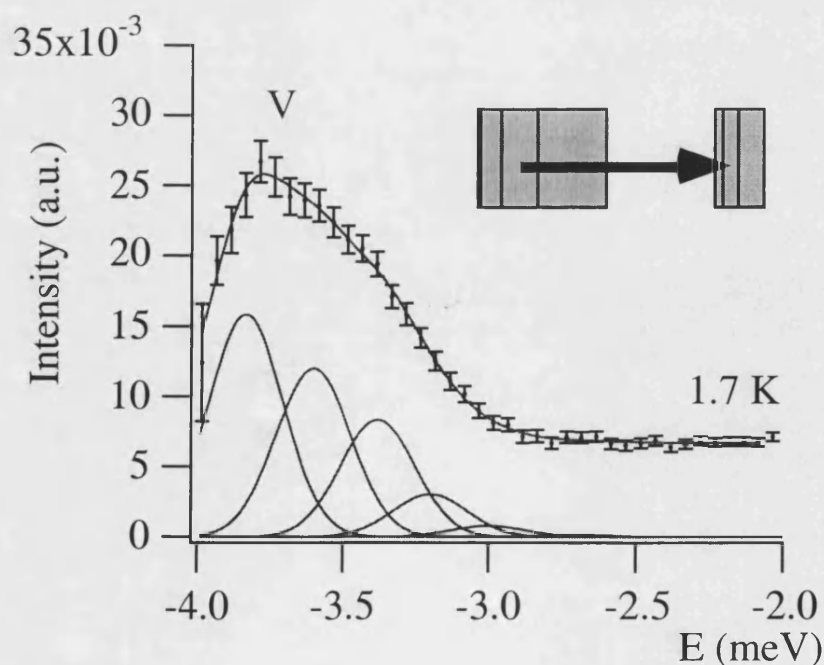
El espectro de ganancia se muestra también en la Figura I.29. Vemos como a 1.7 K no aparece ninguna banda entre 1 y 6 meV, mientras que a 30 K aparecen todas las bandas observadas en esta región en los espectros de pérdida. Para indicar que estas últimas bandas corresponden a transiciones donde el neutrón gana energía las tildaremos como prima.

De acuerdo con el esquema de energías aproximado mostrado en la Figura I.26 la banda V debe corresponder a transiciones desde multiplete fundamental ( $S = 4$ ) al primer multiplete excitado ( $S = 3$ ), mientras que la banda  $\alpha$  corresponde a transiciones desde este primer multiplete excitado a niveles superiores. Por tanto estas bandas deben estar formadas por un

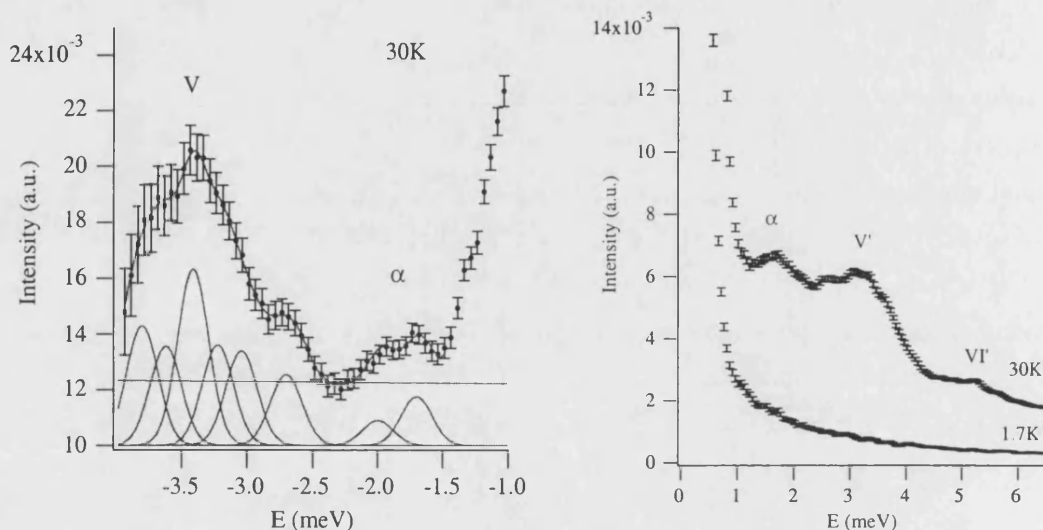
gran número de transiciones. Por ejemplo la banda V contendría hasta 22 transiciones posibles en un intervalo de energía entre 2.5-4.0 meV. Esta característica dificulta el establecimiento de las posiciones exactas de cada transición y su intensidad. Por ello la única evaluación posible ha sido la evaluación de la intensidad global de las bandas y su dependencia con Q. Con este objetivo la banda V se ha deconvolucionado en gaussianas de igual anchura. Las anchuras de las gaussianas se han fijado teniendo en cuenta la resolución del espectrómetro IN6 y las anchuras experimentales obtenidas para el cluster de  $\text{Co}_4$  estudiado en las mismas condiciones experimentales (ver apartado I.2.2.) ya que en este caso cada banda observada corresponde a una única transición. Las intensidades totales de la banda a cada temperatura se muestra en la Tabla I.8. Estas intensidades experimentales de la banda V se pueden comparar con las obtenidas en el IN5 pues en ambos casos las intensidades se han calibrado con una muestra patrón de vanadio.

**Tabla I.8.** Intensidades experimentales correspondiente al experimento en el IN6 con neutrones de longitud de onda incidente 4.1 Å.

Energía	1.7 K	30 K
- 3.50 meV	0.40±0.05	0.19±0.05

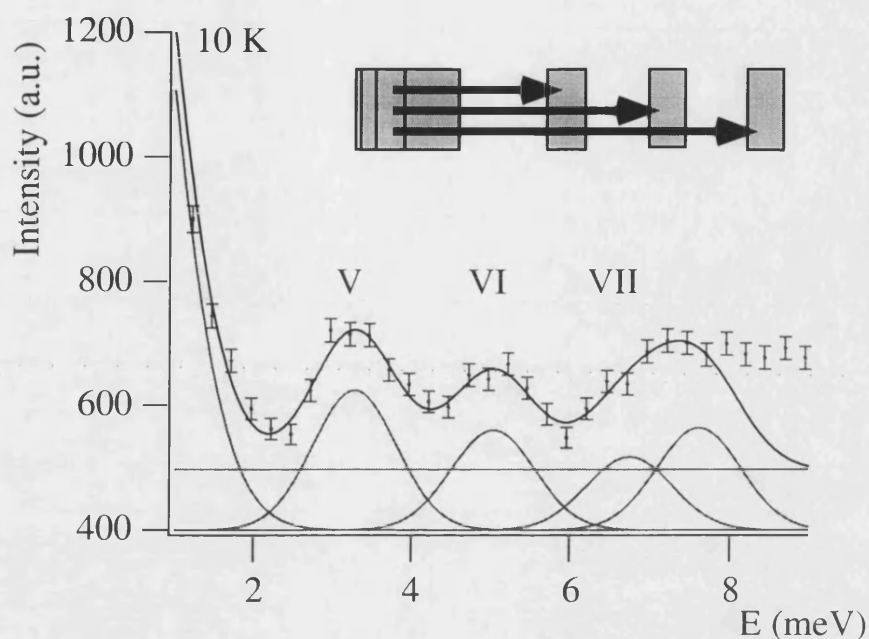


**Figura I.28.** Espectro de difusión inelástica de neutrones tomado en el IN6 a 1.7 K con  $\lambda = 4.1 \text{ \AA}$ .



**Figura I.29.** Espectro de difusión inelástica de neutrones tomada en el IN6 a 30 K con  $\lambda = 4.1 \text{ \AA}$  para la región de pérdida y ganancia de energía. En el espectro de ganancia se muestra el espectro en las mismas condiciones a 1.7 K.

En la Figura I.30 se muestra el espectro tomado en el IN3 a 10 K con neutrones de longitud de onda incidente  $2.44 \text{ \AA}$ . Se puede observar de nuevo la banda V (situada a  $3.5 \text{ meV}$ ). Junto a ella aparecen otras bandas situadas a  $5.0$  y  $7 \text{ meV}$ , que llamaremos VI y VII, respectivamente. A esta longitud de onda la resolución de este espectrómetro es muy baja,  $0.8 \text{ meV}$ , por lo que las bandas V, VI y VII se ajustan a una única gaussiana. Dado que la línea base de este espectrómetro aumenta proporcionalmente a  $Q^2$ , sólo se ha presentado aquí el espectro correspondiente a  $Q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ , pues a mayores valores de  $Q$  las bandas VI y VII se encuentran enmascaradas. Desafortunadamente, las intensidades obtenidas de estas medidas no son comparables directamente con las obtenidas con los espectrómetros de tiempo de vuelo, y únicamente es posible conocer la intensidad relativa entre las bandas V y VI que es de  $0.72 \pm 0.08$ .



**Figura I.30.** Espectro de difusión inelástica de neutrones tomada en el IN3 a 10 K con  $\lambda = 2.44 \text{ \AA}$  y para  $Q = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ .

### I.1.3.2. Análisis y resultados

Con los resultados obtenidos por la técnica de difusión inelástica de neutrones podemos situar las posiciones de los diferentes niveles de energía del cluster. El diagrama de niveles de energía muestra a parte del multiplete fundamental tres grupos de niveles claramente diferenciados, el fundamental y los tres excitados centrados a 3.6, 5.1 y 7.0 meV. Haciendo uso del hamiltoniano (3) se ha ajustado el esquema de energías con el siguiente conjunto de parámetros:  $J/k = 9.6$ ,  $J'/k = 4.5$ ,  $D/k = 5.5$  y  $D'/k = 7.0$  K. La Figura I.31 muestra los niveles de energía obtenidos a partir de los parámetros de ajuste. En la Tabla I.9. se muestran las energías experimentales y calculadas junto con las funciones de onda de cada nivel. La posición de los niveles del multiplete fundamental depende principalmente del valor medio de las anisotropías locales siendo prácticamente independiente de los acoplamientos magnéticos. Por este motivo el primer parámetro fijado fue un  $D$  medio de 6.25 K. De la posición de los multipletes excitados fue posible calcular los valores de los acoplamientos magnéticos  $J$  y  $J'$ . La ligera diferencia entre  $D$  y  $D'$  se obtuvo del examen del desdoblamiento de los multipletes excitados (banda V) ya que este desdoblamiento mostró ser muy sensible a la anisotropía local según se muestra en la Figura I.32. Los valores de energía calculados y las principales funciones base que contribuyen a cada una de las funciones del cluster se muestran en la

Tabla I.9. junto con los datos experimentales. A continuación vamos a estudiar cada una de las partes que constituyen el espectro.

**Tabla I.9.** Energías experimentales y calculadas según el hamiltoniano (1) y el conjunto de parámetros indicados en el texto.

Energías experimentales	Energías calculadas	Principales Funciones $  (S_{12})(S_{123})S M \rangle$
0	0	0.997 $  (2)(3)4 0 \rangle$
$0.11 \pm 0.01$	0.09	0.997 $  (2)(3)4 \pm 1 \rangle$
$0.32 \pm 0.01$	0.33	0.999 $  (2)(3)4 \pm 2 \rangle$
$0.73 \pm 0.02$	0.73	1.000 $  (2)(3)4 \pm 3 \rangle$
$1.28 \pm 0.02$	1.27	1.000 $  (2)(3)4 \pm 4 \rangle$
banda a 3.6	3.75	$-0.576   (2)(2)3 0 \rangle + 0.815   (2)(3)3 0 \rangle$
	3.76	$\mp 0.576   (2)(2)3 \pm 1 \rangle \pm 0.813   (2)(3)3 \pm 1 \rangle$
	3.82	$-0.575   (2)(2)3 \pm 2 \rangle + 0.813   (2)(3)3 \pm 2 \rangle$
	3.98	$\mp 0.577   (2)(2)3 \pm 3 \rangle \pm 0.816   (2)(3)3 \pm 3 \rangle$
banda a 5.1	5.17	$  (1)(2)3 0 \rangle$
	5.20	$\mp 0.990   (1)(2)3 \pm 1 \rangle$
	5.37	$0.996   (1)(2)3 \pm 2 \rangle$
	5.66	$  (1)(2)3 \pm 3 \rangle$
banda a 7.0	6.76 hasta 9.06	funciones combinación de $  (2)(2)3 \pm M \rangle$ , $  (2)(3)3 \pm M \rangle$ , $  (2)(1)2 \pm M \rangle$ , $  (2)(2)2 \pm M \rangle$ y $  (2)(3)2 \pm M \rangle$



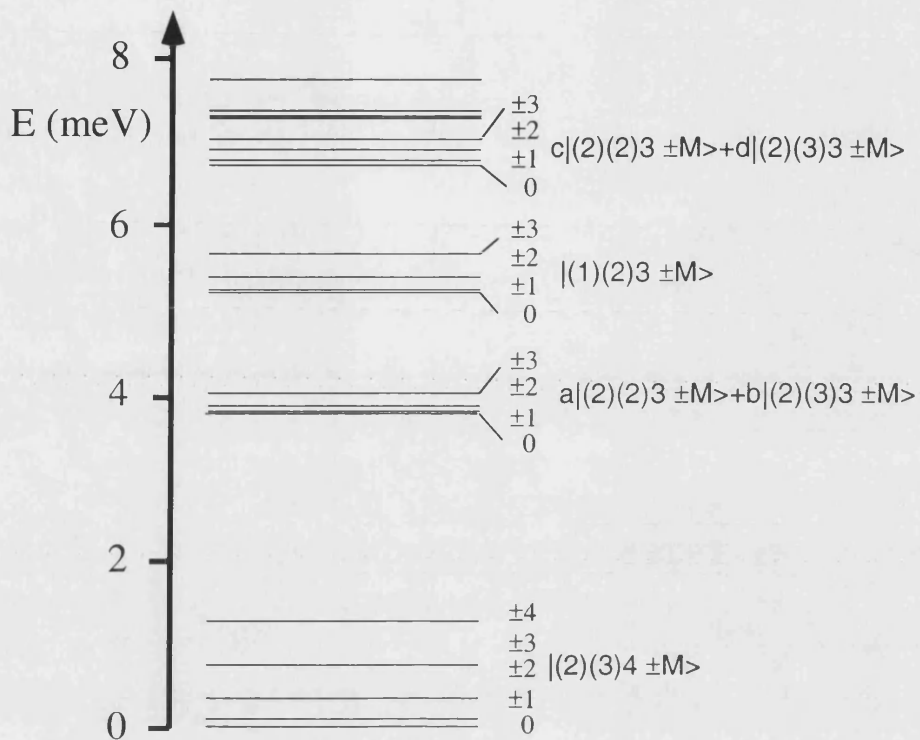


Figura I.31. Diagrama de niveles experimental a partir del conjunto de parámetros obtenidos en el ajuste de los espectros de INS.

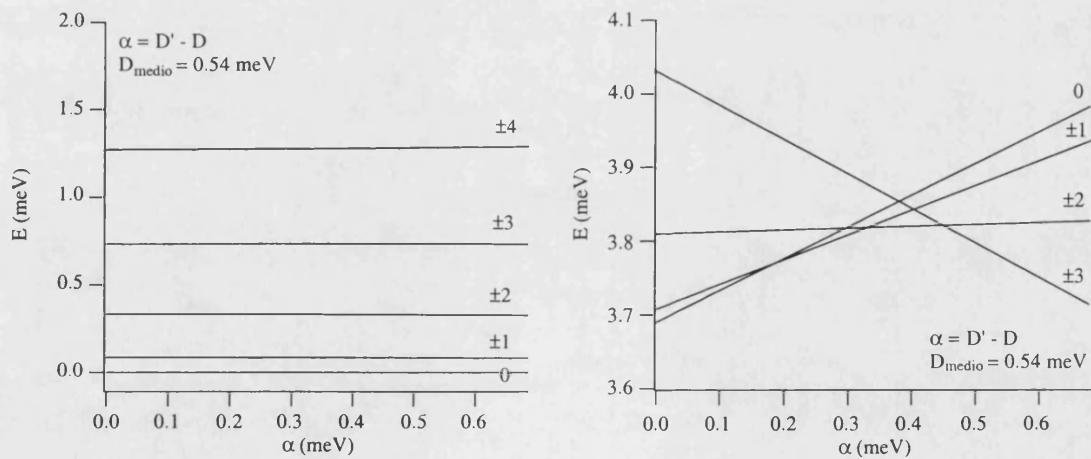


Figura I.32. Dependencia de la energía de los niveles de los multipletes fundamental y primer excitado en función de la diferencia entre  $D$  y  $D'$  para  $D+D'$  constante.

### Transiciones en el multiplete fundamental

Está constituido por cinco niveles diferenciados en energía por su número cuántico total  $M$ , siendo el estado fundamental el de  $M = 0$ . Los datos experimentales muestran que los saltos energéticos desde este estado fundamental a los estados excitados se sitúan a 1, 1.97, 3.88 y 5.48 (en unidades de  $D$  efectivo). Este esquema de niveles se diferencia significativamente del esquema normal producido por una anisotropía axial sobre un spin  $S = 4$ , que daría lugar a un esquema: 1, 3, 5 y 7. Esta diferencia puede ser atribuida a la contribución de los niveles excitados. De hecho, las posiciones calculadas a partir del modelo desarrollado también se diferencian del esquema tipo, aunque las diferencias no son tan apreciables. La dependencia de la intensidad de las transiciones dentro del multiplete fundamental con la temperatura muestra una buena concordancia con los valores calculados utilizando una distribución de población tipo Boltzman (Tabla I.10). La mayor discrepancia afecta a las intensidades de la transición I a temperaturas de 15 y 30 K. Esto es debido a que en esa zona de energías (del orden de 0.1 meV) contribuyen también las transiciones que se producen dentro de los multipletes excitados que ya poseen una población importante a estas temperaturas.

Un ajuste mejor de las posiciones se puede obtener introduciendo el parámetro anisotropía rómbica para cada ion (parámetro  $E$ ). Esto hace que cada uno de los cuatro niveles  $\pm M$ , inicialmente degenerados, se desdoble en sus dos componentes. La consecuencia es la aparición de un mayor número de transiciones dentro del multiplete fundamental. Si las transiciones a 0.11 y 0.21 meV se asignan a las transiciones desde el nivel fundamental  $M = 0$  a los dos niveles provenientes del doblete  $\pm 1$ , las transiciones situadas a 0.4 y 0.51 serían entonces transiciones desde los niveles  $\pm 1$  a los  $\pm 2$ . Sin embargo este modelo no permite reproducir las intensidades observadas. Así, la relación entre las intensidades calculadas para las dos últimas transiciones y la transición más intensa (situada a 0.11 meV) es de un tercio, mientras que experimentalmente esta relación es próxima a cero. Por ello, se ha descartado esta posibilidad.

Vamos a examinar ahora la dependencia de las intensidades de estas bandas con la transferencia de momento  $Q$  (Figura I.33). Las cuatro transiciones presentan la misma dependencia de  $Q$  pero restringimos el estudio numérico a las bandas I y II por ser las más intensas. Se observa que estas bandas presentan su valor máximo a  $Q$  pequeños y van disminuyendo su valor al aumentar  $Q$  hasta alcanzar un mínimo alrededor de  $Q = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ . Este es el comportamiento típico para las transiciones que implican a niveles con números cuánticos de spin iguales y con diferencia  $\pm 1$  en la proyección del spin total. Este resultado apoya la asignación que hemos hecho de los niveles que forman el multiplete fundamental. La dependencia teórica para estas transiciones se muestra también en la Figura I.33 (línea continua). Como puede verse la teoría muestra la misma tendencia que los datos

experimentales, con el mínimo situado en la misma posición, aunque la dependencia con  $Q$  sea algo mayor que la observada.

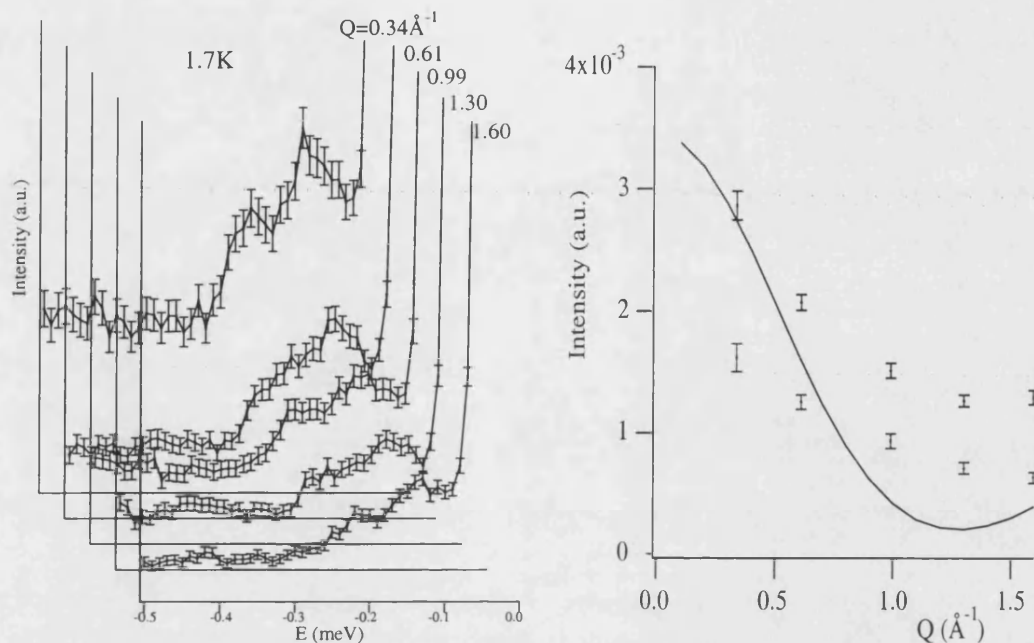


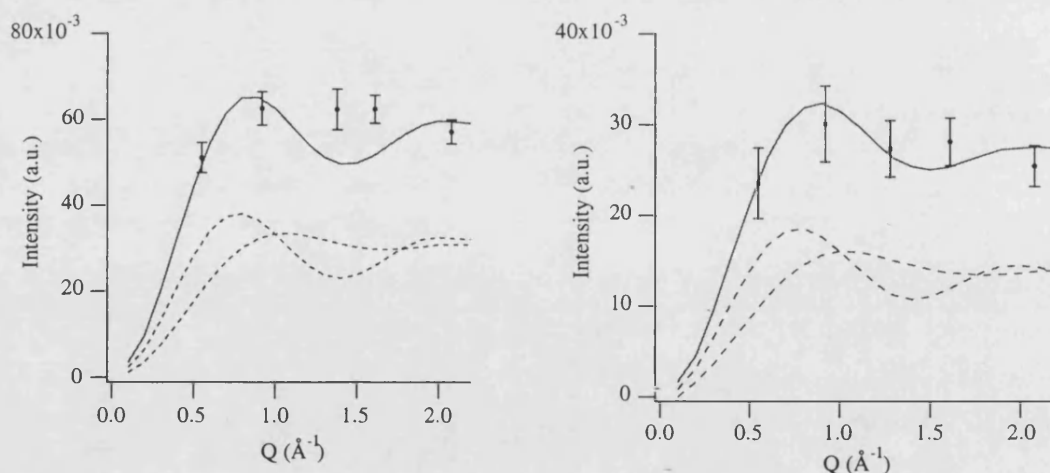
Figura I.33. Dependencia con  $Q$  de la intensidad de las bandas I y II a 1.7K.

### Transiciones entre el multiplete fundamental y los multipletes excitados

La banda V que aparece a 3.6 meV puede ser asociada a transiciones entre el multiplete fundamental y el primer excitado. La transición de mayor energía (3.75 meV) dentro de esta banda corresponde a la transición desde el nivel fundamental del multiplete fundamental al segundo nivel del primer multiplete excitado. Las demás transiciones aparecen a menor energía pues corresponden a transiciones desde los niveles excitados del multiplete fundamental. Esta es la razón por lo que a 1.7 K la banda V está compuesta por diferentes picos con intensidades decrecientes a medida que vamos hacia energías menores. La comparación de los cálculos teóricos con las intensidades experimentales es difícil, pues a 1.7 K la teoría predice la presencia de hasta 8 transiciones intensas a diferentes energías entre 3.75 y 3.42 meV. Cuando se aumenta la temperatura (a 30 K) la complejidad es aún mayor pues en esta zona y a energías menores (hasta 2.5 meV) se multiplican las contribuciones de nuevas transiciones calientes. El resultado de sumar estas contribuciones calculadas (se han despreciado aquellas transiciones cuya intensidad es menor del 5% de la más intensa del grupo) se muestra en la Tabla I.10. junto a las intensidades experimentales. En este caso la comparación entre las intensidades experimentales y calculadas debe hacerse con cautela,

dato el gran número de transiciones que contribuyen. Sin embargo se puede destacar que la intensidad total descende al pasar de 1.7 K a 30 K, lo que está de acuerdo con la intensidad calculada. Esto se debe a que a 30 K ya existen niveles excitados con poblaciones térmicas significativas que pertenecen a multipletes excitados.

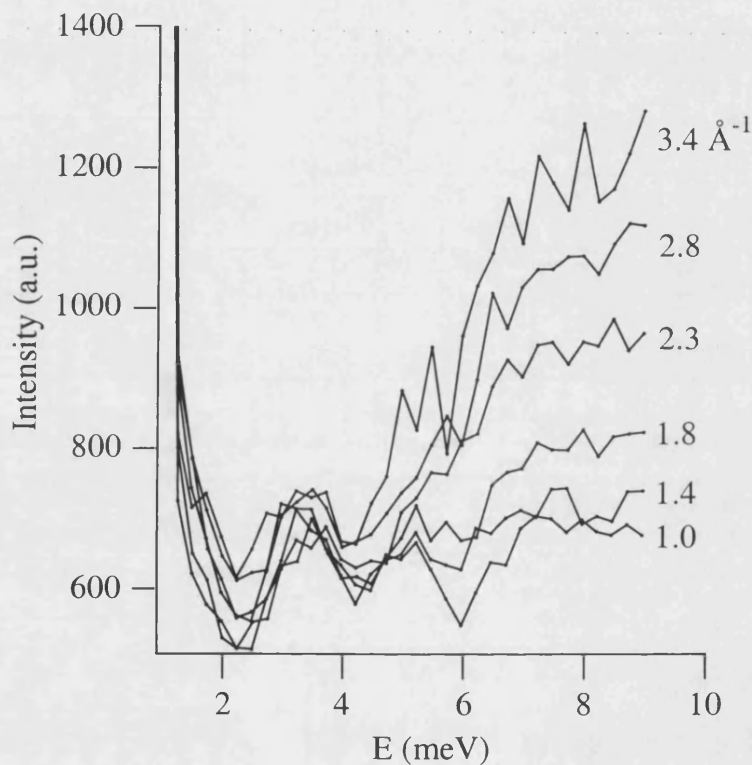
En cuanto a la dependencia de  $Q$  la información que podemos obtener es también limitada dado el elevado número de transiciones previstas y los dos tipos de dependencias esperadas según que  $\Delta M$  sea 0 ó  $\pm 1$ . Para el estudio de la dependencia con  $Q$  de los datos experimentales se ha utilizado la deconvolución de la banda en cuatro gaussianas de igual anchura situadas a 3.8, 3.6, 3.4 y 3.2 meV y se ha comprobado que la intensidad de la banda es la suma total de las intensidades de las cuatro gaussianas. Para calcular la dependencia teórica de  $Q$  se ha hecho la suma ponderada de los dos tipos de dependencias de  $Q$  teóricas esperadas. En la Figura I.34 se compara la dependencia experimental con la teórica a dos temperaturas (1.7 y 30 K). Aunque los ajustes no son perfectos dado la imprecisión a la que se encuentran sometidas las intensidades de cada transición, podemos ver que ambas curvas presentan el máximo en  $1.0 \text{ \AA}^{-1}$  aproximadamente. Este hecho apoya la hipótesis inicial que suponía que estas transiciones se producen entre funciones con números cuánticos intermedios y totales diferentes (distinguiéndose claramente de las transiciones que se producen dentro de un mismo multiplete de spin).



**Figura I.34.** Dependencia de  $Q$  experimental y calculada para la banda centrada en 3.5 meV a 1.7 y 30 K. En trazo discontinuo se muestran los dos tipos de contribuciones teóricas a la banda.

En el espectro a 10 K tomado en el IN3 con  $\lambda = 2.44 \text{ \AA}$  tenemos el mismo problema de resolución y cada una de las bandas observadas (V y VI) se han tratado como una única gaussiana, cuando teóricamente cabe esperar numerosas transiciones en esos intervalos. Por

ello un estudio riguroso de intensidades es difícil de establecer. De cualquier manera, la relación experimental entre las bandas V y VI es del  $0.72 \pm 0.08$ , lo que concuerda razonablemente con la relación de intensidades calculadas que es de 0.88. Por último, debemos señalar que para la banda VII la intensidad es difícil de establecer ya que está constante entre 7 y 9 meV. Además, se observa que esta banda aumenta su intensidad al aumentar  $Q$  lo que como ya señalamos en el caso del dímero de Co(II) (sección I.2.2.), podría ser indicativo de una contribución fonónica importante para dicha banda (Figura I.35).

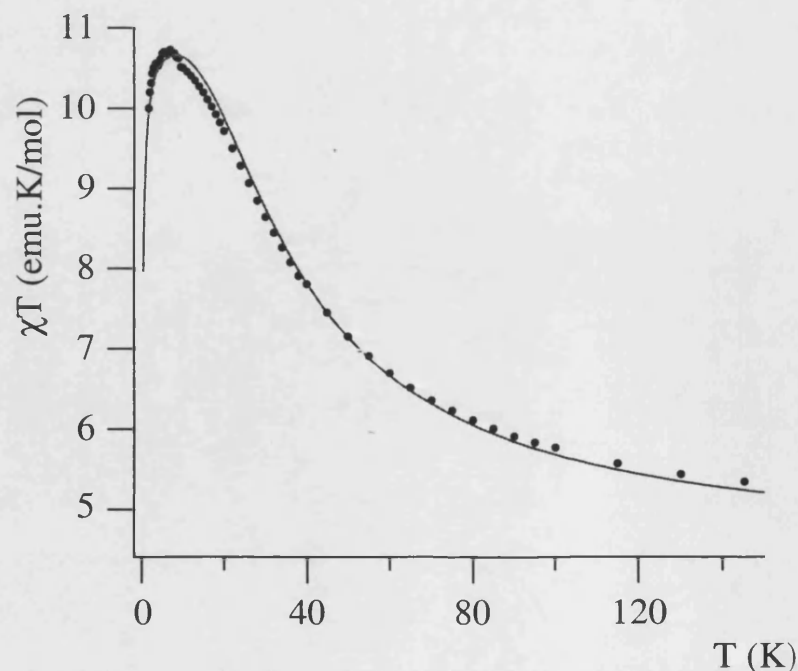


*Figura I.35. Espectros de difusión inelástica de neutrones tomados en el IN3 a 10K con  $\lambda = 2.44\text{\AA}$  a diferentes valores de  $Q$ .*

**Tabla I.10.** Intensidades experimentales y calculadas correspondiente al experimento en el IN5 con neutrones de longitud de onda incidente 6.5Å.

Energía	1.7 K	6 K	15 K	30 K
- 0.11 T	1	0.58	0.37	0.22
E	1±0.02	0.63±0.02	0.50±0.02	0.39±0.04
- 0.21 T	0.54	0.44	0.31	0.19
E	0.54±0.02	0.31±0.02	0.22±0.02	0.22±0.04
- 0.41 T	0.10	0.21	0.20	0.13
E	0.03±0.02	0.22±0.02	0.18±0.02	0.15±0.04
- 0.55 T	0	0.06	0.08	0.07
E	0	0.10±0.02	0.09±0.03	0.08±0.05
0.11 T	0.61	0.49	0.34	0.21
E	0.44±0.01	0.38±0.02	0.30±0.02	0.20±0.02
0.21 T	0.13	0.27	0.26	0.17
E	0.13±0.01	0.25±0.02	0.24±0.02	0.15±0.02
0.41 T	0	0.10	0.15	0.11
E	0	0.12±0.02	0.16±0.02	0.12±0.02
0.55 T	0	0.02	0.06	0.05
E	0	0.03±0.02	0.06±0.02	0.06±0.02
- 3.50 T	0.59			0.32
E	0.40±0.05			0.19±0.05

Como prueba final de la fiabilidad del ajuste encontrado se utilizaron estos datos para analizar las medidas de susceptibilidad mostradas al principio, dejando únicamente como parámetros ajustables los valores de  $g$  de cada Ni(II). El ajuste obtenido de esta forma es muy satisfactorio (Figura I.36), y corresponde a valores de  $g$  isotropos e iguales a 2.08.

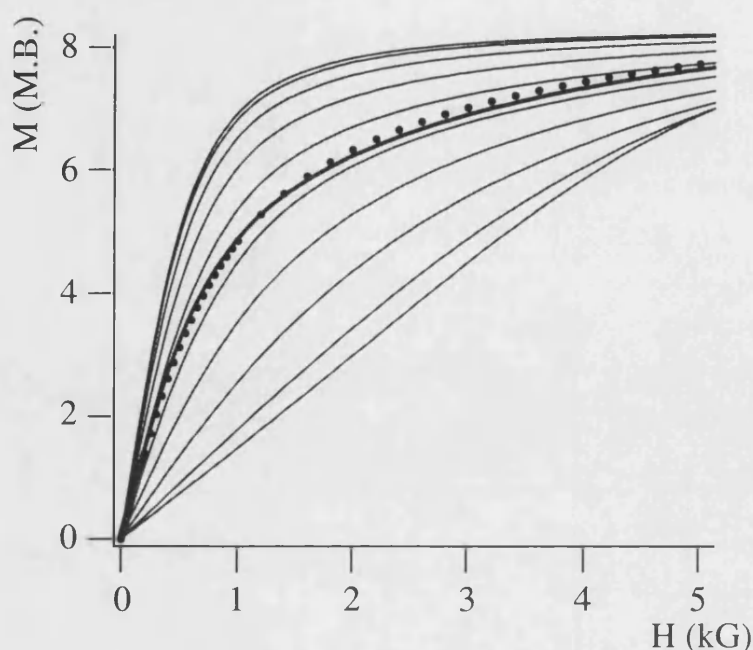


**Figura I.36.** Dependencia del producto  $\chi T$  experimental y calculado en función de la temperatura. La curva calculada se obtiene de fijar los valores de  $g$  y anisotropía experimentales por la técnica INS. El único parámetro ajustable es  $g$ .

Una medida complementaria de las anteriores puede ser la de magnetización que proporciona información sobre el estado fundamental ( $S = 4$ ) y su anisotropía. Una medida de la magnetización en función del campo magnético a bajas temperaturas (2 K), donde sólo está poblado significativamente el multiplete fundamental, nos da información sobre su anisotropía. En la Figura I.37 se muestra en línea discontinua la medida experimental de la magnetización en función del campo magnético a 2 K. El ajuste de estos datos experimentales no es posible mediante una función de Brillouin, indicando claramente la presencia de una anisotropía en el multiplete fundamental.

Para evaluar la magnetización se utilizaron los valores de canje obtenidos a través del análisis de los datos de neutrones y del valor de  $g$  obtenido por la susceptibilidad magnética. Dado que el sistema es anisótropo la magnetización depende de la orientación del campo magnético con respecto de la muestra. La medida experimental está realizada sobre una muestra en polvo por lo que para estimar su valor teóricamente es necesario realizar la integración de magnetización a todas las posibles orientaciones del campo con respecto de la muestra. En la práctica esto se ha realizado calculando la matriz de energías del cluster completo, diagonalizando esta matriz para obtener los valores propios y aplicando las ecuaciones termodinámicas adecuadas para la evaluación de la magnetización para cada orientación del campo, y posteriormente realizar una suma ponderada de estos valores. En la Figura I.34 se muestran los valores de la magnetización frente al campo para diferentes orientaciones sobre el eje de anisotropía axial  $Z$  (0, 10, 20, ... 90°). En trazo más grueso se muestra en la misma figura la media ponderada de las diferentes contribuciones. El ajuste de la magnetización en este caso es muy bueno poniendo de nuevo de manifiesto la anisotropía del estado fundamental.

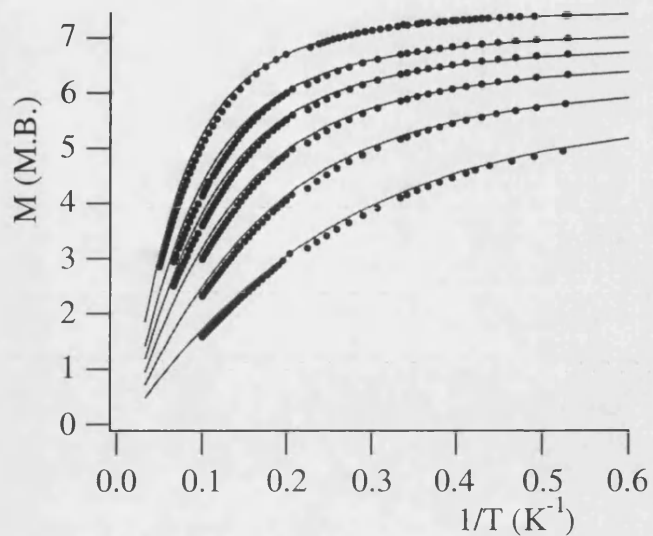




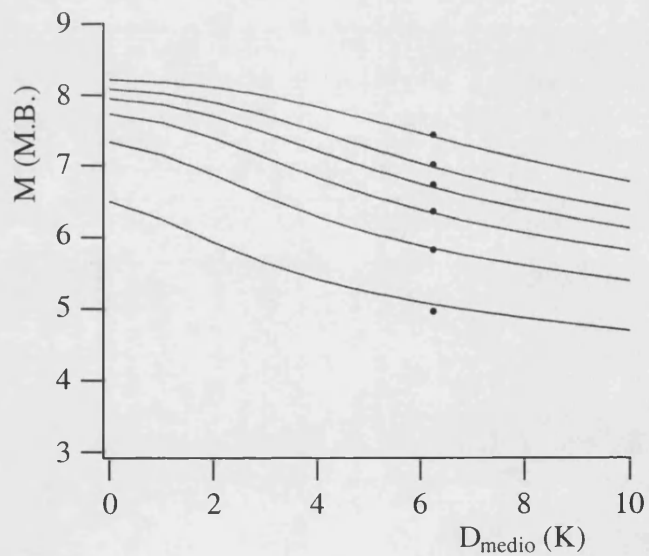
*Figura I.37. Dependencia de la magnetización en función del campo a 2K. Las líneas sólidas muestran las curvas teóricas a diferentes orientaciones con respecto al eje Z de anisotropía. La curva sobre los puntos experimentales muestra la media ponderada de la magnetización en las diferentes orientaciones.*

La medida de la magnetización en función de la temperatura a diferentes campos nos puede ayudar a establecer con mayor precisión la anisotropía del multiplete fundamental. En este caso este tipo de medida da información del valor medio del parámetro  $D$ , pues como ya se ha comentado anteriormente para el multiplete fundamental la posición de los diferentes niveles que lo integran es independiente del valor medio de  $D$  y  $D'$  (ver Figura I.32). A bajas temperaturas, donde únicamente el multiplete fundamental está poblado significativamente, el valor de la magnetización es función del campo magnético aplicado y de los valores de  $D$  medio y  $g$ . Para este estudio se midió la magnetización del clusters en función de la temperatura para diferentes campos entre 1.0 y 4.0 T. En la Figura I.38 se muestra la representación de estos datos experimentales frente la inversa de la temperatura junto con la magnetización calculada para cada caso con los valores de  $g$  obtenidos a través del análisis de los datos de neutrones y del valor de  $g$  obtenido por la susceptibilidad magnética. De nuevo la concordancia entre los datos experimentales y los valores calculados es muy buena. Podemos estimar la precisión en la evaluación del  $D$  medio mediante la evaluación de la magnetización para los diferentes campos en función del valor de  $D$  medio (Figura I.39). Suponiendo que el  $g$  obtenido a partir de la susceptibilidad es lo suficientemente preciso podemos ver que el valor medio de  $D/k$  debe situarse en  $6.3 \pm 0.3$  K.





*Figura I.38. Magnetizaciones experimentales y calculadas en función de la inversa de la temperatura para los campos 1, 1.5, 2, 2.5, 3 y 4 T.*



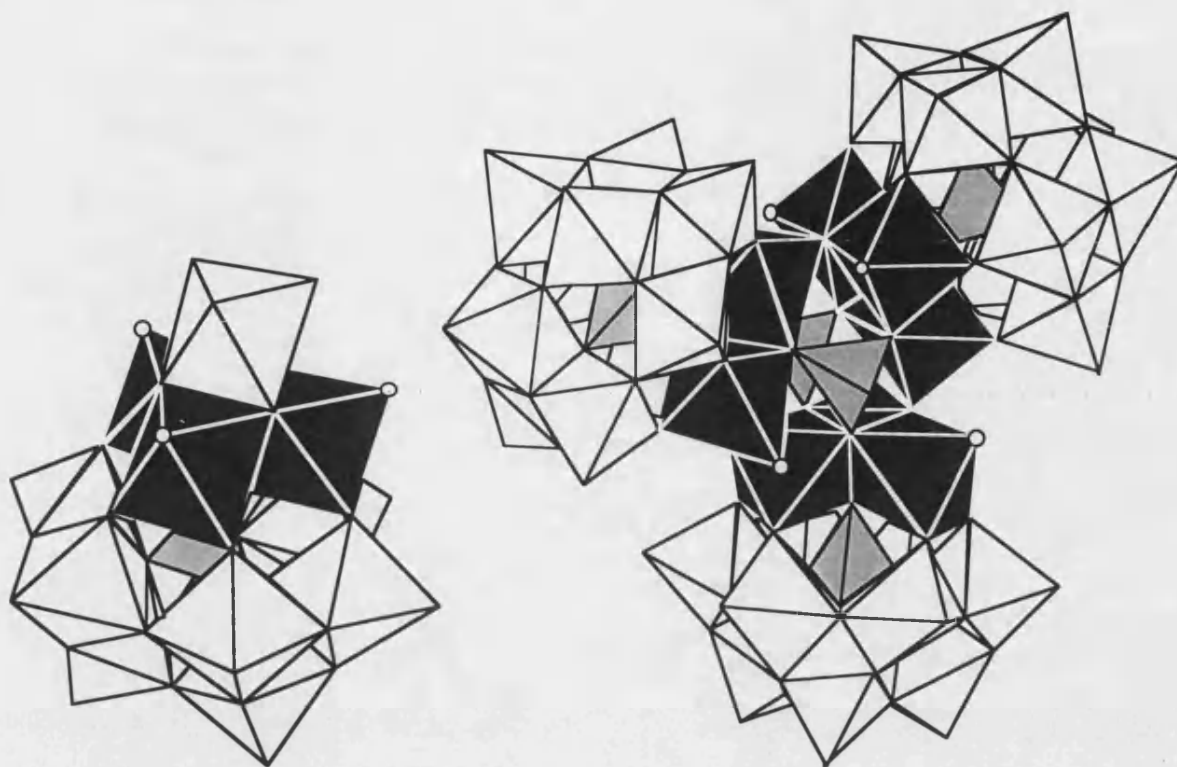
*Figura I.39. Dependencia calculada de la magnetización a 1, 1.5, 2, 2.5, 3 y 4 T a 2 K, y los puntos experimentales en las mismas condiciones.*

*I.2.4. Interacciones magnéticas en el cluster nonanuclear:  
 $K_4Na_{12}[Ni_9(OH)_3(H_2O)_6(HPO_4)_2(PW_9O_{34})_3] \cdot nH_2O$*

Relacionada con la serie anterior existe un polioxometalato de mayor nuclearidad que se formula como  $[Ni_9(OH)_3(H_2O)_6(HPO_4)_2(PW_9O_{34})_3]^{16-}$ . Este cluster presenta nueve iones Ni(II) encapsulados entre tres unidades trivacantes del anión de Keggin<sup>40</sup>. Desde el punto de vista teórico este cluster proporciona una buena oportunidad de utilizar el programa general desarrollado para modelizar las propiedades magnéticas y espectroscópicas de clusters magnéticos de alta nuclearidad. En la Figura I.40 se muestra la estructura de este cluster magnético, que puede describirse como la unión de tres clusters triangulares Ni(II) unidos entre sí por oxígenos puentes y dos puentes fosfato. Estos clusters triangulares tienen una geometría similar a la encontrada en el  $[Ni_3(H_2O)_3PW_{10}O_{39}H_2O]^{7-}$ : tres octaedros (NiO<sub>6</sub>) unidos entre sí a través de las aristas<sup>41</sup> (ver Figura I.40). En este último caso el entorno de coordinación de los iones Ni(II) se completa con una molécula de agua (señalada en la figura mediante un círculo), por lo que el octaedro está distorsionado axialmente en la dirección de coordinación del agua. Por otra parte, en el cluster nonanuclear, uno de los tres níqueles pierde la molécula de agua, y se coordina a uno de los oxígenos de la tríada vecina. Así, se obtiene un cluster central de octaedros NiO<sub>6</sub> que comparten vértices y aristas entre sí, con una simetría total C<sub>3</sub>.

<sup>40</sup> E. Coronado, C.J. Gómez-García, *Comments Inorg. Chem.* **17** (1995) 255.

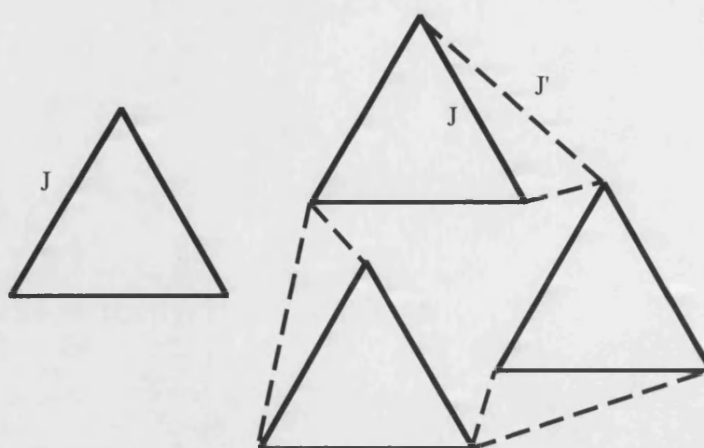
<sup>41</sup> C.J. Gómez-García, E. Coronado, L. Ouahab, *Angew. Chem.* **31** (1992) 240.



*Figura I.40. Estructura de los aniones  $[Ni_3(H_2O)_3PW_{10}O_{39}H_2O]^{7-}$  y  $[Ni_9(OH)_3(H_2O)_6(HPO_4)_2(PW_9O_{34})_3]^{16-}$ .*

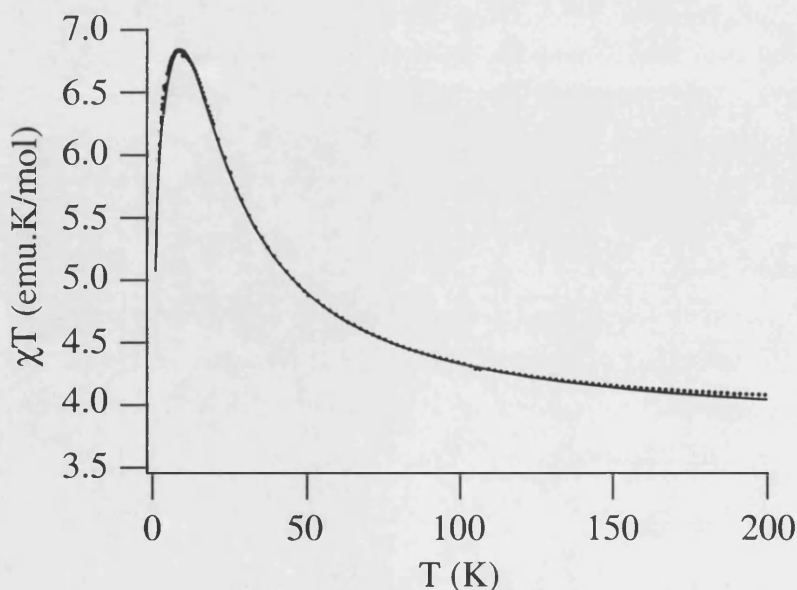
Además de por su alta nuclearidad, este compuesto es interesante por presentar una geometría adecuada para estabilizar la coexistencia de interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas. Así, dentro de cada triada los octaedros comparten aristas por lo que los ángulos Ni-O-Ni están próximos a los  $90^\circ$  y por lo tanto están próximos a la condición de ortogonalidad de orbitales, que es el requerimiento para una interacción ferromagnética. Como ya se ha puesto de manifiesto en el tetrámero de Ni(II) previamente tratado. La unión entre las diferentes triadas implica a ángulos Ni-O-Ni del orden de  $120^\circ$  que favorecen el solapamiento neto de orbitales y por tanto un canje antiferromagnético.

De acuerdo con lo anterior el esquema de canje en el cluster trinuclear de Ni(II) se puede describir mediante un triángulo con las tres interacciones ferromagnéticas idénticas,  $J$ . En el caso del cluster nonuclear, se mantienen las tres triadas con interacciones  $J$ , y además, se introduce un nuevo parámetro de canje,  $J'$ , que tiene en cuenta la interacción entre níqueles de diferentes triadas. El esquema de interacciones se muestra en la Figura I.41.



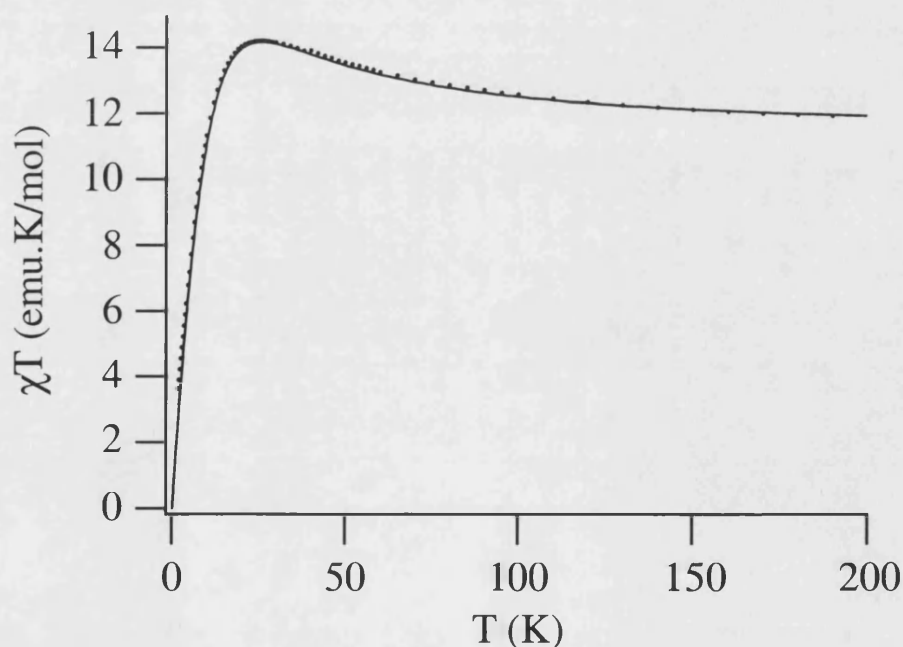
**Figura I.41.** Esquema de caminos de canje para el trímero y nonámero de Ni(II).

La medida experimental del producto  $\chi T$  para el trímero se muestra en la Figura I.42. En ella se puede observar como al bajar la temperatura este producto aumenta de acuerdo con el carácter ferromagnético de la interacción entre níqueles. Alrededor de 9 K se alcanza un máximo que indica que el estado fundamental es el ferromagnético ( $S = 3$ ). A temperaturas menores se observa una disminución que se ha atribuido al desdoblamiento de los niveles del estado fundamental por efecto de la anisotropía local del Ni(II). El mejor ajuste de la curva experimental se muestra en la Figura I.42, y corresponde al siguiente conjunto de parámetros:  $J/k = 5.6$  K,  $D/k = 7.0$  K,  $g_z = 2.55$  y  $g_{xy} = 2.07$ .



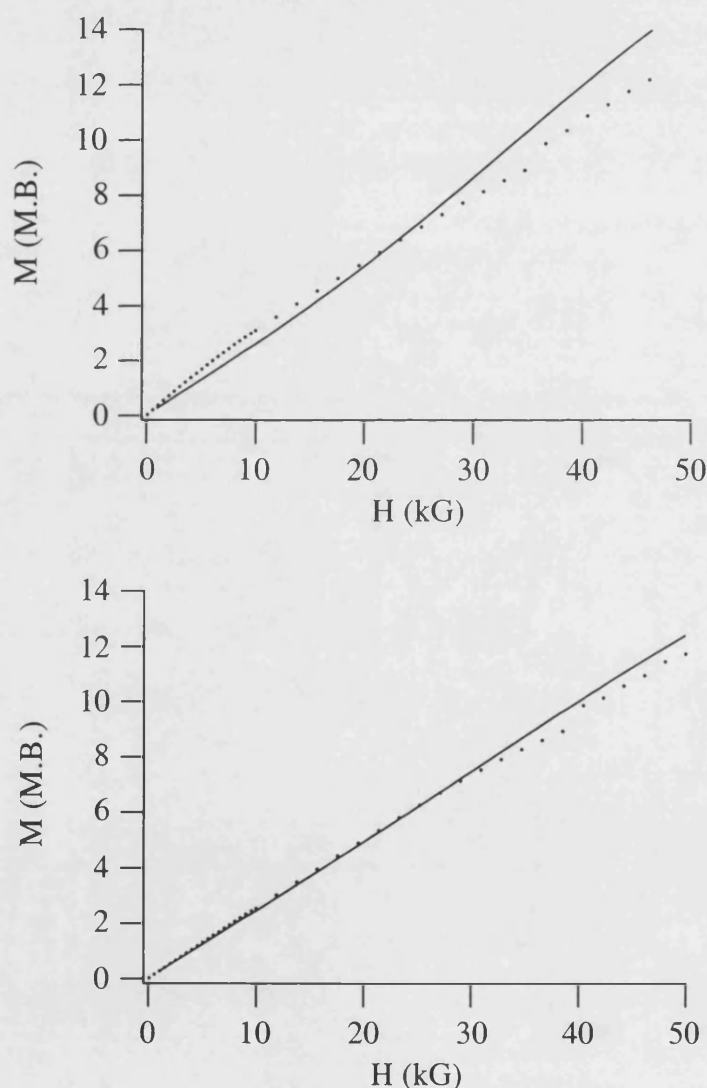
**Figura I.42.** Variación térmica experimental del producto  $\chi T$  para el compuesto  $K_6Na[Ni_3(H_2O)_3PW_{10}O_{39}H_2O] \cdot 12H_2O$ . La línea continua muestra el mejor ajuste obtenido.

En el caso del cluster nonanuclear se realizó la medida de susceptibilidad magnética de la sal  $K_5Na_{11}[Ni_9(OH)_3(H_2O)_6(HPO_4)_2(PW_9O_{34})_3]$ . El comportamiento experimental se muestra en la Figura I.43. Como puede observarse el producto  $\chi T$  aumenta al bajar la temperatura, de acuerdo con la presencia de interacciones ferromagnéticas en el seno de los triángulos. Se alcanza un máximo alrededor 25 K y posteriormente decrece rápidamente hacia cero de acuerdo con la presencia de interacciones antiferromagnéticas entre los triángulos, lo que conduce a un estado fundamental no magnético ( $S = 0$ ) para el cluster. En este caso, los efectos de las interacciones antiferromagnéticas y la anisotropía local contribuyen en el mismo sentido, por lo que resulta difícil de evaluar el peso relativo de cada una de ellas. Por ello, parece razonable que el modelo magnético suponga un hamiltoniano isótropo con dos parámetros de canje  $J$  y  $J'$ . El efecto de la anisotropía local quedaría entonces incorporado en el parámetro antiferromagnético  $J'$ . De este modo la anisotropía del spin permite que se pueda tratar en un tiempo razonable y con matrices de tamaño abordable el problema de nueve spines  $S = 1$  acoplados magnéticamente. El mejor ajuste obtenido presenta el siguiente conjunto de parámetros:  $J/k = 5.6$  K,  $J'/k = -2.0$  K y  $g = 2.245$ . El valor obtenido para el canje ferromagnético es igual que el obtenido para el trímero y comparable con el obtenido para el parámetro de canje que implica la diagonal corta del tetrámero.



**Figura I.43.** Variación térmica experimental del producto  $\chi T$  para el compuesto  $K_5Na_{11}[Ni_9(OH)_3(H_2O)_6(HPO_4)_2(PW_9O_{34})_3]$  y la línea continua muestra el mejor ajuste obtenido.

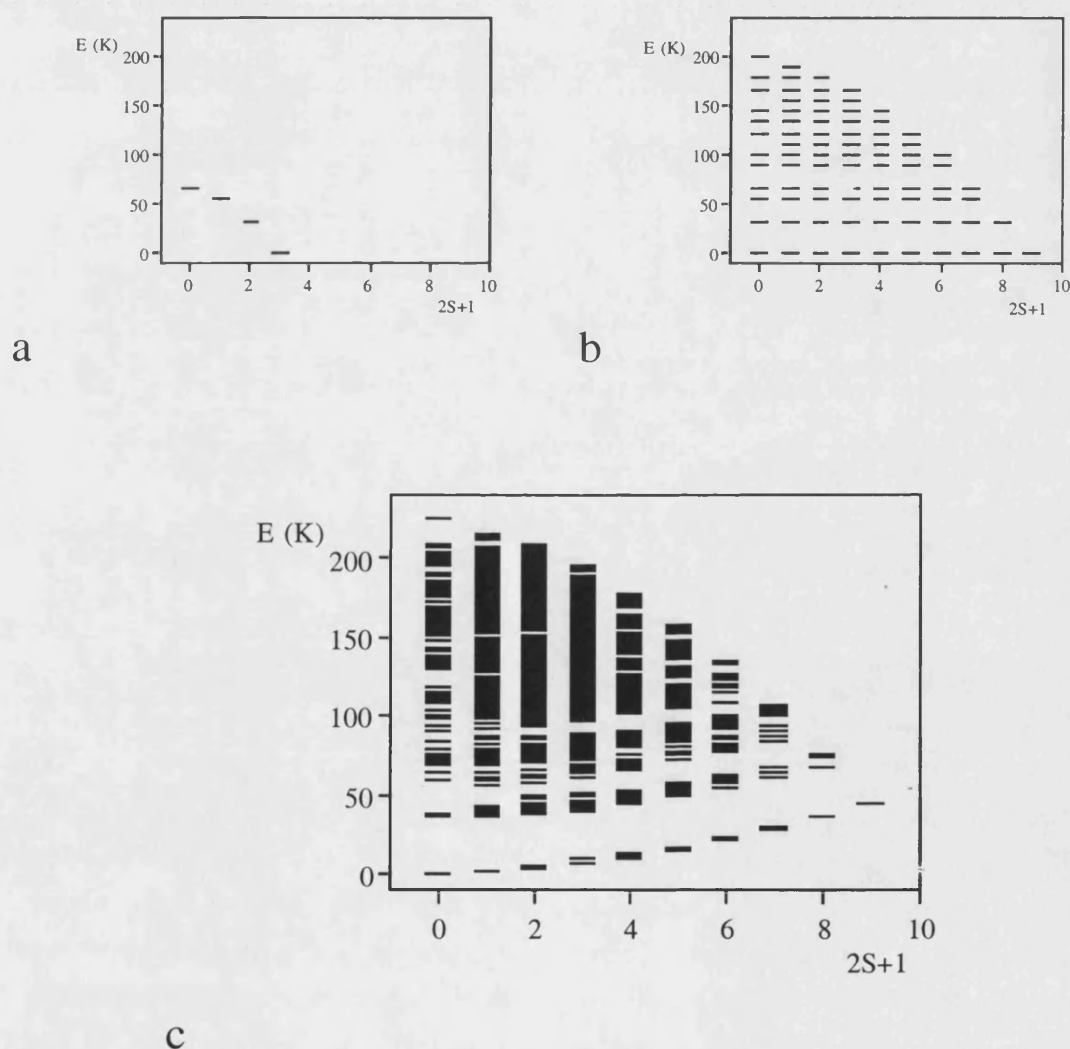
Sobre la misma muestra de  $K_5Na_{11}[Ni_9(OH)_3(H_2O)_6(HPO_4)_2(PW_9O_{34})_3]$  se han realizado medidas de magnetización a 2 y 5 K (Figura I.44). Tomando los parámetros obtenidos en el ajuste del producto  $\chi T$  se han calculado las curvas teóricas de magnetización (líneas continuas en la Figura I.44). Como se observa la curva a 2 K no reproduce exactamente la medida experimental. Esto puede ser debido a no considerar la contribución anisotrópica que confiere la anisotropía local de cada ión. Sin embargo a 5 K la curva se reproduce mejor, posiblemente porque a esta temperatura se han poblado los niveles fundamentales desdoblados por efecto de la anisotropía.



**Figura I.44.** Curvas de magnetización experimentales y calculadas para el compuesto  $K_5Na_{11}[Ni_9(OH)_3(H_2O)_6(HPO_4)_2(PW_9O_{34})_3]$  a 2 y 5 K.

El esquema de niveles de energía para este compuesto de nueve centros es bastante complejo y recuerda a las bandas de niveles de un sólido extendido. Para su evaluación era imprescindible el desarrollo de los programas de cálculo desarrollados aprovechando la teoría

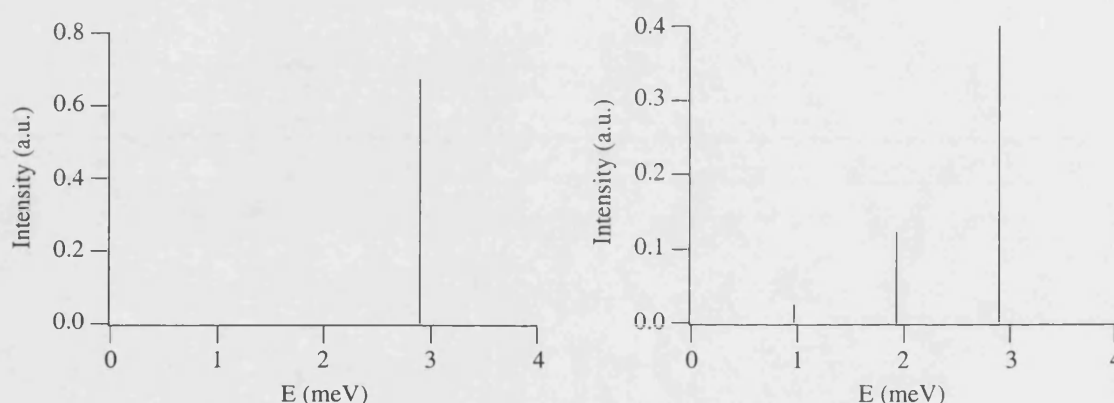
de los operadores tensoriales irreducibles. La estructura de niveles se puede racionalizar a partir de los niveles de energía del trímero ferromagnético, que por poseer la topología magnética adecuada, puede resolverse por el método de Kambé. En la Figura I.45a se muestra este diagrama de energías para este trímero ferromagnético que posee las energías descritas por la expresión  $E = -JS(S+1)$ . Si sobreponemos los niveles de energía de tres trímeros ferromagnéticos que no interactúan entre sí obtenemos un diagrama de niveles un poco más complejo cuyas energías son la suma de todas las posibles combinaciones de las cuatro energías que caracterizan al trímero (Figura I.45b). En este caso al no haber interacción entre los trímeros todos los estados posibles que se obtienen al acoplar los spines del trímero entre sí están degenerados. Esta degeneración se rompe al introducir las interacciones antiferromagnéticas entre los trímeros, estabilizándose en este caso el nivel con  $S = 0$ .



**Figura I.45.** Diagrama de niveles de energía en función del spin para un trímero ferromagnético (a), para tres trímeros aislados (b) y para los tres trímeros acoplados entre sí a través del canje antiferromagnético obtenido del ajuste experimental del cluster de Ni<sub>9</sub> (c).



Este sistema también es interesante para mostrar las posibilidades del programa de cálculo desarrollado para evaluar la sección eficaz para la espectroscopia INS. En la Figura I.46 se muestra el espectro de difusión inelástica de neutrones calculado para el trímero ferromagnético a 2 y 30 K. A 2 K únicamente tenemos poblado el nivel fundamental por lo que es de esperar una única transición al primer nivel excitado de spin 2 con energía 6J (2.9 meV en nuestro caso). A 30 K los niveles excitados están parcialmente poblados y es posible ver transiciones a partir de ellos, de ahí que aparezcan transiciones de menor intensidad a 2J y 4J (0.96 y 1.9 meV en nuestro caso). Todas estas transiciones poseen la misma dependencia con la transferencia de momento, Q (Figura I.48). Esto se debe, por una parte, a que un único número cuántico -el spin total del sistema- permite caracterizar la energía y los elementos de matriz que se utilizan en el cálculo de la sección eficaz y, por otra, a la existencia de una única distancia intermetálica en el cluster.

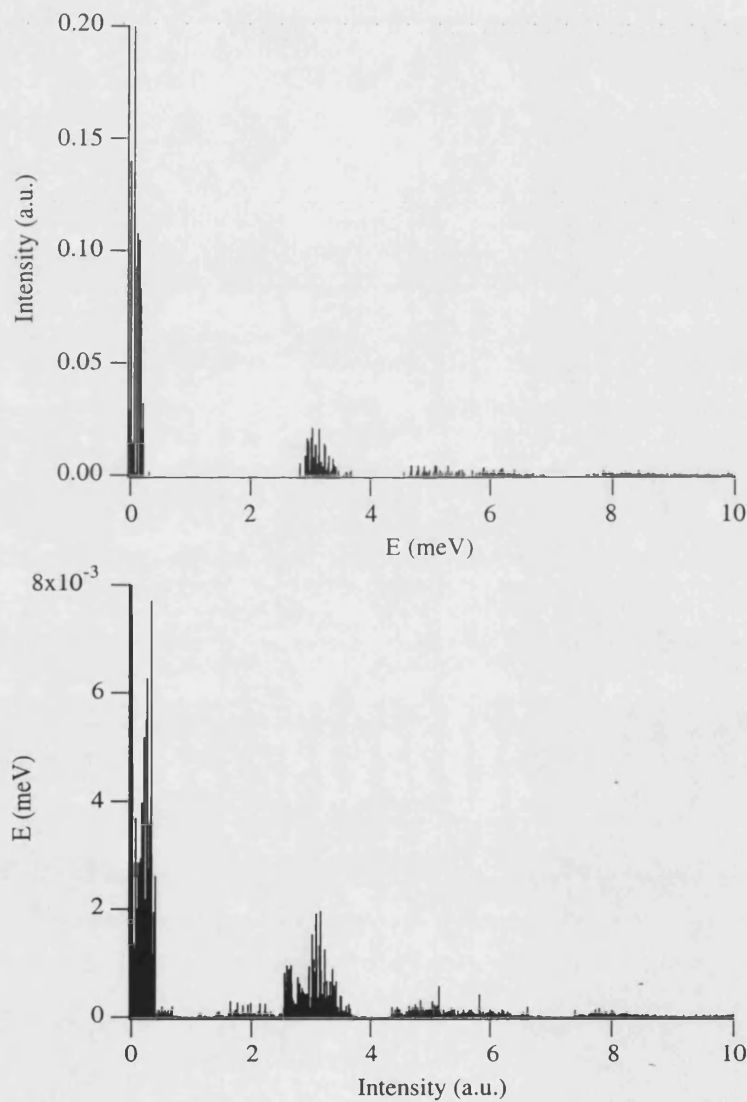


**Figura I.46.** Espectro teórico de difusión inelástica de neutrones para el trímero  $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{PW}_{16}\text{O}_{39}\text{H}_2\text{O}]^{7-}$  a 2 y 30 K con  $Q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ .

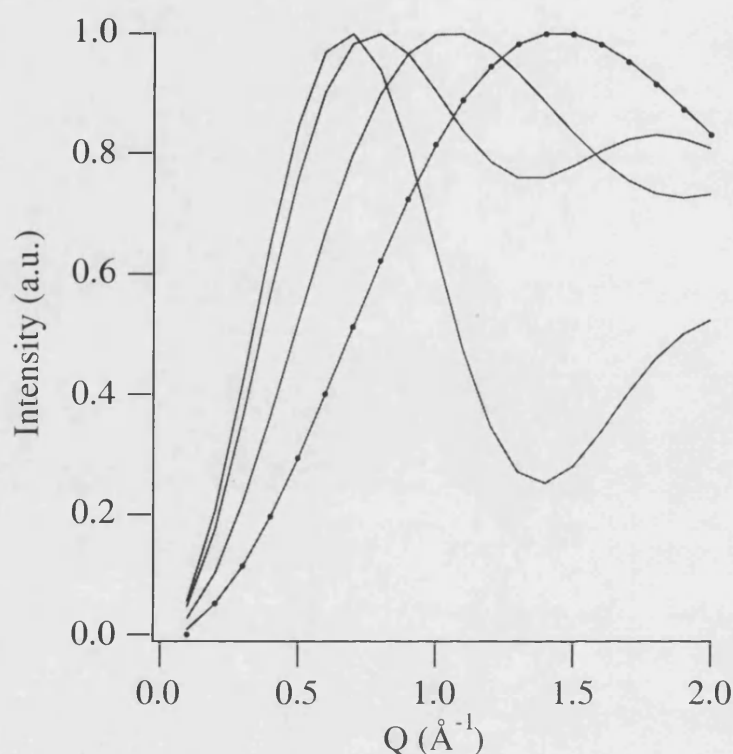
En la Figura I.47 se muestran los espectros obtenidos para el nonámero a 2 y 30 K. A 2 K, se observa una banda centrada alrededor de 6J que proviene de las diversas transiciones posibles entre los numerosos niveles originados como consecuencia de una débil interacción antiferromagnética,  $J'$ , entre los tres trímeros ferromagnéticos. La mayor complejidad del sistema hace que tengamos niveles a energías mayores de 6J que son susceptibles, por las reglas de selección, de dar lugar a una transición. Por ello, el espectro presenta un gran número de transiciones desperdigadas a energías mayores de 6J. También aparecen a 2 K una serie de transiciones a energías próximas a cero que provienen del desdoblamiento del estado fundamental (degenerado cuando  $J'$  es cero). Al aumentar la temperatura, al igual que en el caso de trímero aislado, poblamos gran número de estados excitados por lo que el espectro se complica enormemente, dando lugar a un continuo de transiciones de diferentes intensidades.



En el caso del cluster de nueve centros no podemos encontrar una base que diagonalice la matriz de energía como ocurría en el caso del trímero regular. Esto, unido a la baja simetría del cluster y a la variedad de distancias intermetálicas posibles en el seno del cluster, hace que exista un gran número de dependencias de  $Q$  teóricas. En la Figura I.48 se muestran cuatro de ellas. Podemos ver como una de éstas coincide perfectamente con la dependencia calculada para un trímero. La razón se debe a que este tipo de transición implica a funciones cuyas componentes principales difieren en los spines intermedios asociados únicamente a los tres centros de uno de los tres trímeros.



**Figura I.47.** Espectro teórico de difusión inelástica de neutrones para el nonámero  $[\text{Ni}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$  a 2 y 30 K con  $Q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ .



**Figura I.48.** Algunos ejemplos de las posibles dependencias de  $Q$  teóricas para las transiciones en el nonámero  $[\text{Ni}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$ , en puntos se muestra el único tipo de dependencia que muestran las transiciones en el trímero  $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{PW}_{10}\text{O}_{39}\text{H}_2\text{O}]^{7-}$ .

### 1.2.5. Interacciones magnéticas en clusters de Ni(II) y Co(II) de la serie de Tourné

Otra serie de compuestos relacionados estructuralmente con los hasta ahora estudiados son los definidos por la fórmula siguiente  $[\text{WM}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$  donde  $\text{M} = \text{Co(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ <sup>42</sup>. Si estos aniones son tratados con disoluciones acuosas de otros metales se obtienen derivados con sustitución en las posiciones  $\text{M}$ , dando lugar a dos series de aniones  $[\text{WM}'_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$  y  $[\text{WMM}'_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$  según se sustituyen dos o tres posiciones por el nuevo metal  $\text{M}' = \text{Ni(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,... En este apartado vamos a presentar la caracterización magnética de algunos miembros de esta serie a partir de las medidas de susceptibilidad magnética. Esta caracterización debe considerarse como preliminar pero nos va a ser muy útil para la planificación de las medidas físicas necesarias para la caracterización completa de estos compuestos.

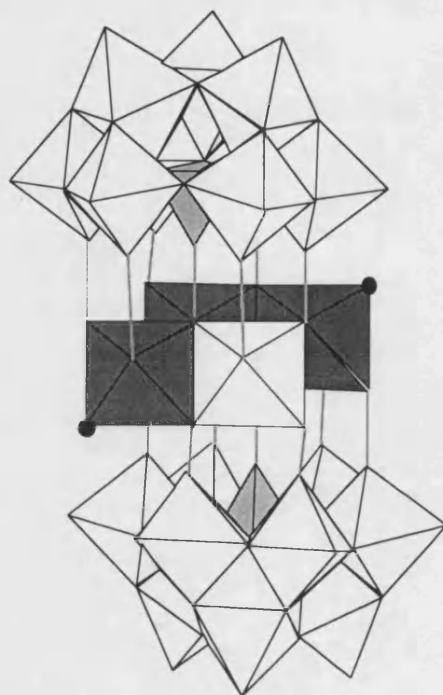
<sup>42</sup> C.M. Tourné, G.F. Tourné, F. Zonnevillje, *J. Chem. Dalton Trans.* (1991) 143.

Síntesis del  $\text{Na}_{12}[\text{WCo}^{\text{II}}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Co}^{\text{II}}\text{W}_9\text{O}_{34})_2]\cdot 46\text{H}_2\text{O}$ 

A una disolución de 127 g de  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 350 ml de agua a  $85^\circ\text{C}$  y con agitación vigorosa, se le añade 25 ml de  $\text{HNO}_3$  14M hasta la disolución del precipitado formado. Una disolución de 29.8 mg de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  en 100 ml de agua se añade con agitación continua y calentando a  $90^\circ\text{C}$ . La adición de esta disolución se realiza lentamente (2-3 horas), formándose inicialmente un precipitado que, tras añadir las dos terceras partes de la disolución, se redisuelve. A partir de entonces, la adición se produce gota a gota para evitar la formación de productos insolubles. Las primeras agujas de color verde oliva se recogen enfriarse la disolución. Una segunda cosecha se realiza evaporando la mitad de la disolución y dejando cristalizar durante varios días. El rendimiento total de la reacción de síntesis es aproximadamente del 70%. Para la síntesis del compuesto análogo con  $\text{Zn}(\text{II})$  bastaría seguir estrictamente el mismo procedimiento con las sales adecuadas de  $\text{Zn}(\text{II})$ .

Para obtener los derivados del pentámero de  $\text{Zn}(\text{II})$  con  $\text{M}' = \text{Co}(\text{II})$  o  $\text{Ni}(\text{II})$  a una disolución de 30 g de la sal sódica del pentámero precursor en 100 ml de agua caliente y con agitación vigorosa se le añade una disolución concentrada de una sal de catión divalente de tal forma que la disolución global posea una concentración molar unas doce veces mayor que la estimada para una sustitución equimolar. La disolución resultante se calienta cerca de la ebullición durante varias horas. El precipitado que se obtiene se recoge por filtración y se disuelve en una disolución saturada de nitrato de sodio calentando a ebullición y agitando continuamente durante media hora. Tras el enfriamiento de la disolución a temperatura ambiente, cristaliza el compuesto deseado en forma de pequeñas agujas.

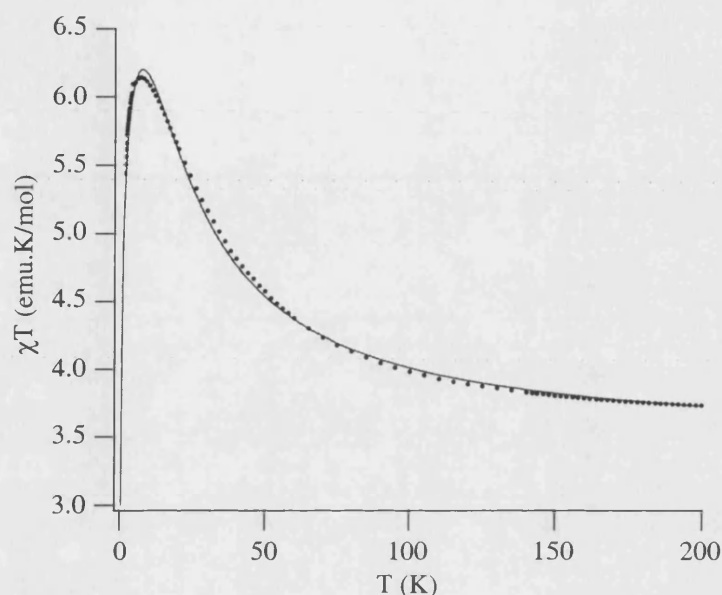
Estructuralmente estos compuestos están íntimamente ligados a los tetrámeros encapsulados entre dos unidades trivacantes de los aniones de Keggin  $(\text{PW}_9\text{O}_{34})^{9-}$ . Presentan una estructura idéntica donde el fósforo(V) ha sido sustituido por el metal M, mientras que la entidad tetramérica central está ocupada por dos metales  $\text{M}'$  en las posiciones de la diagonal larga del rombo, mientras que las dos disposiciones de la diagonal corta están ocupadas por un átomo de wolframio y un metal del bloque d ( $\text{M}$  o  $\text{M}'$ ) (ver Figura I.49). Sin embargo, existen pequeños cambios estructurales en las distancias intermetálicas y ángulos debidos principalmente a las diferencias entre las distancias dentro las dos unidades  $(\text{XW}_9)^{9-}$  al pasar de  $\text{X} = \text{P}(\text{V})$  a  $\text{Zn}(\text{II})$  ó  $\text{Co}(\text{II})$  y a la presencia de un  $\text{W}(\text{VI})$  en el tetrámero central. Esto puede hacer que los parámetros de canje obtenidos en algunos sistemas anteriormente discutidos difieran de los que obtengan del ajuste de estas nuevas series.



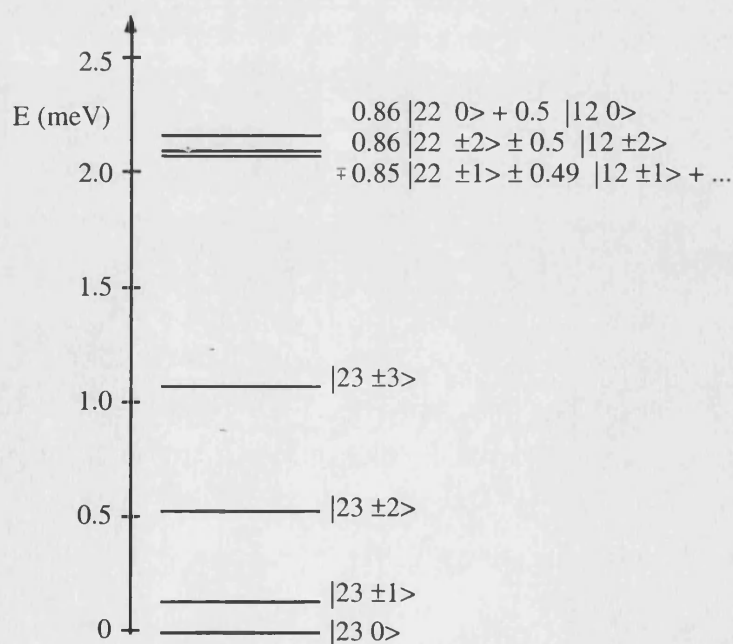
**Figura I.49.** Estructura del anión  $[WM'_3(H_2O)_2(MW_9O_{34})_2]^{12-}$ .

Uno de los clusters sintetizados es el  $[WNi_3(H_2O)_2(MW_9O_{34})_2]^{12-}$  que posee tres Ni(II) en el tetrámero central. Este sistema está muy relacionado con el tetrámero de níquel estudiado anteriormente. En la Figura I.50 se muestra el comportamiento obtenido en función de la temperatura para el producto  $\chi T$ . Como puede verse su comportamiento es muy similar a los obtenidos para las demás especies de Ni(II) estudiadas, al bajar la temperatura aumenta el producto  $\chi T$ , indicando un acoplamiento ferromagnético Ni(II)-Ni(II); posteriormente se alcanza un máximo a 7 K que indica el despoblamiento del estado ferromagnético fundamental  $S = 3$  debido a la anisotropía del ion Ni(II). Este comportamiento se ha podido reproducir utilizando los valores de los parámetros de canje obtenidos para el tetrámero de níquel ( $J/k = 9.6$ ,  $D/k = 5.5$  y  $D'/k = 7.0$  K, donde D corresponde al ion de la diagonal corta y D' a los de la larga) y dejando libre para el ajuste los parámetros g. El mejor ajuste de la susceptibilidad obtenido se muestra en la Figura I.50 y corresponde a  $g_{xy} = 2.00$  y  $g_z = 2.40$ . En esta figura también se muestra la magnetización experimental y la calculada con los parámetros indicados anteriormente a 2 K. Se pueden ver diferencias apreciables entre ambas por lo que un refinamiento del ajuste es necesario mediante el uso de información procedentes de otras técnicas. Observando el diagrama de niveles de energía (Figura I.51) la técnica de difusión inelástica de neutrones sería muy útil para fijar la posición de los niveles energéticos, y podría utilizarse el mismo tipo de estudio que se ha realizado con el tetrámero de Ni(II). Por el contrario el calor específico no es una buena técnica experimental pues como muestra la Figura I.52 presenta un máximo muy redondeado y centrado en 16 K que hace que sea muy

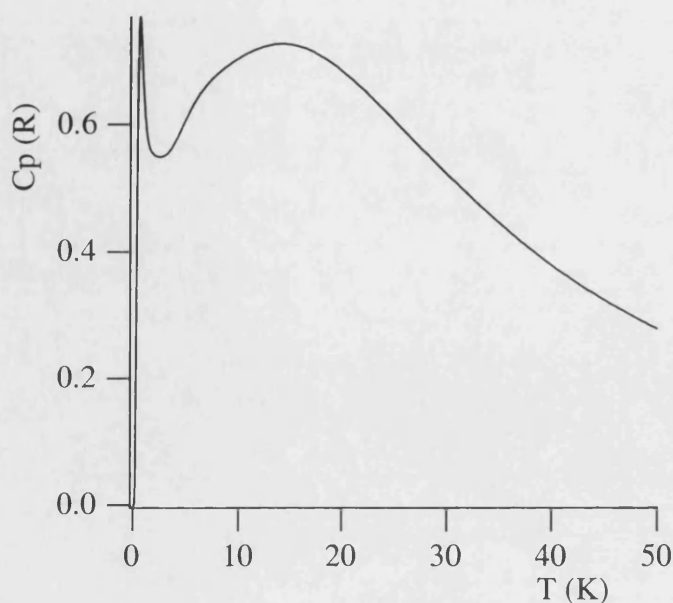
difícil de separar de la contribución de red. Hay que tener en cuenta que en estos compuestos los centros magnéticos suponen únicamente un 5% de la masa total del sistema por lo que para temperaturas mayores 20 K el calor específico magnético puede ser despreciable con respecto al de la red.



**Figura I.50.** Dependencia térmica experimental del producto  $\chi T$  para la sal sódica del anión  $[\text{WNi}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ . La línea continua corresponde a la curva calculada a partir de los parámetros obtenidos por INS para el tetrámero de Ni(II).

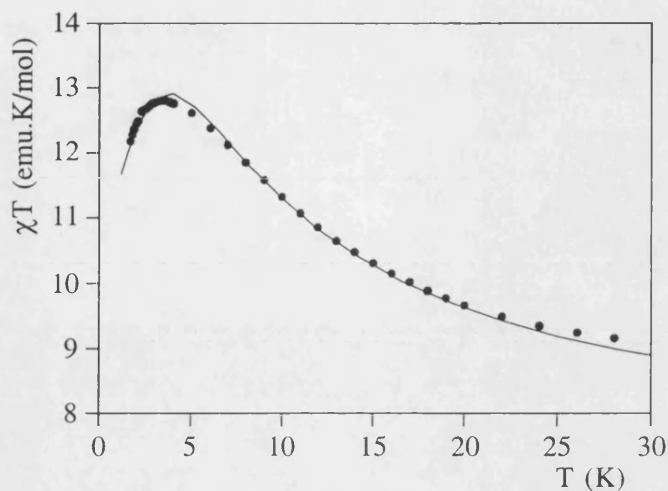


**Figura I.51.** Diagrama de niveles de energía calculado con el conjunto de parámetros indicados en el texto.

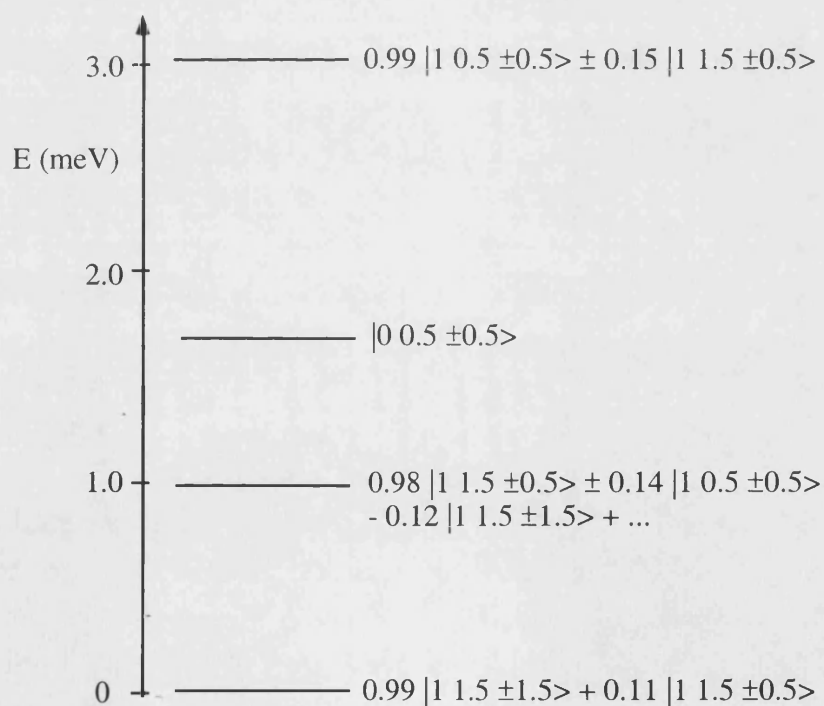


**Figura I.52.** Dependencia del calor específico magnético calculado para el anión  $[\text{W}_9\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$  a partir de los parámetros de ajuste.

El compuesto isoestructural con Co(II) también ha sido sintetizado y estudiado magnéticamente. En la Figura I.53 se muestra la variación térmica del producto  $\chi T$  para este compuesto que nos indica que al igual que en tetrámero de Co(II) el acoplamiento entre cobaltos es ferromagnético. En este caso con los parámetros obtenidos para el tetrámero de cobalto no se obtiene un ajuste lo suficientemente bueno. El mejor ajuste obtenido supone una ligera modificación de estos parámetros:  $J_z = 14.5$  K,  $J_x = 7.8$  y  $J_x/J_y = 1.3$  con  $g_{xy} = 4.38$  y  $g_z = 6.19$ . El diagrama de niveles de energía obtenido con este conjunto de parámetros y las contribuciones principales a las funciones de onda de cada nivel se muestra en la Figura I.54. El gran número de parámetros hace posible encontrar otros conjuntos de valores igualmente aceptables. Presentamos este conjunto por su similitud a los parámetros obtenidos por difusión inelástica de neutrones sobre el tetrámero de Co(II). Un estudio equivalente al realizado para el tetrámero sería necesario para la determinación precisa de los parámetros de canje. Un estudio de la capacidad calorífica de este polioxometalato también proporcionaría una información importante, pues tal y como se muestra en la Figura I.55 la curva de calor específico calculada presenta un máximo bastante agudo a temperaturas menores de 10 K.

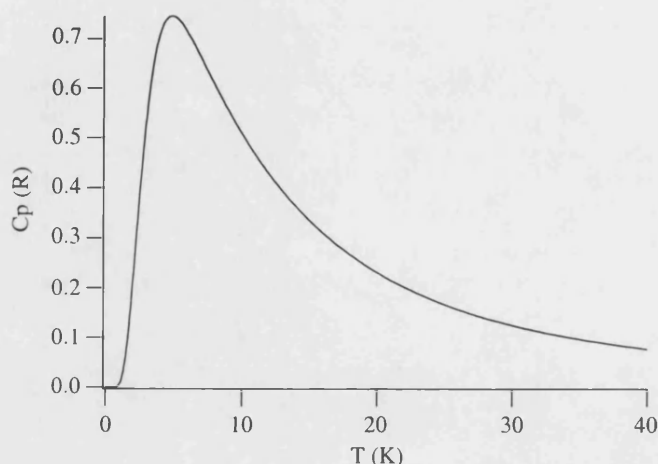


**Figura I.53.** Dependencia térmica experimental del producto  $\chi T$  para la sal sódica del anión  $[\text{WCo}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$  y el mejor ajuste obtenido.



**Figura I.54.** Diagrama de niveles de energía calculado con el conjunto de parámetros indicados en el texto.

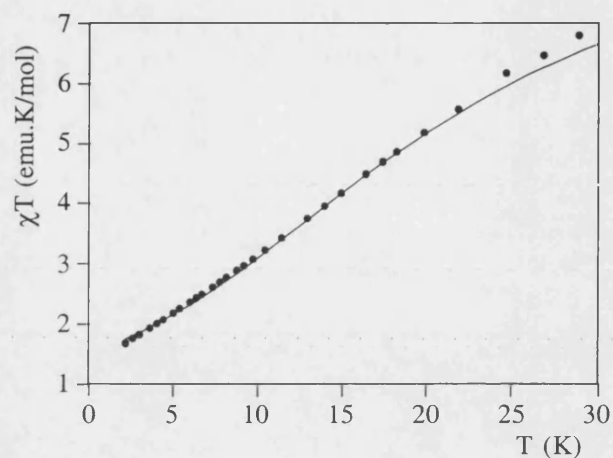




**Figura I.55.** Dependencia del calor específico magnético calculado para el anión  $[\text{WCo}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$  a partir de los parámetros de ajuste.

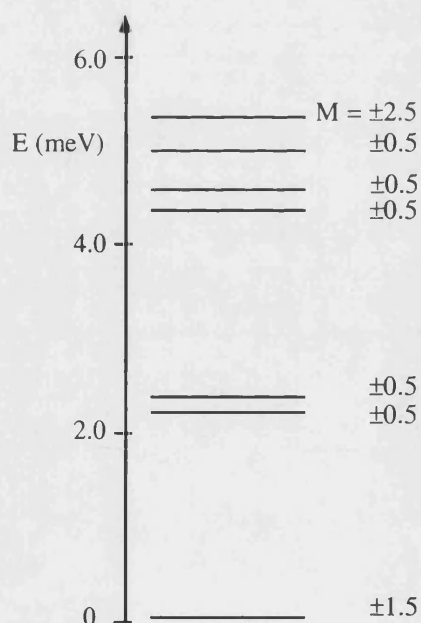
Por último, se sintetizó y estudio el pentámero de cobalto con fórmula  $[\text{WCo}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Co}_2\text{W}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ . Este sistema no sólo está relacionado con el tetramero o con el trímero recién visto, sino que al disponer cobaltos tetraédricos posee interacciones entre los cobaltos tetraédricos y octaédricos muy similares a las estudiadas en el polioxometalato  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{W}_{11}\text{O}_{39})]^{8-}$ . Este sistema es bastante complejo magnéticamente con diferentes tipos de interacciones: por una parte las existentes entre cobaltos octaédricos compartiendo aristas, que como se ha visto dan lugar a interacciones ferromagnéticas, y por otra parte, las interacciones entre cobaltos octaédricos y tetraédricos, que da lugar a interacciones antiferromagnéticas. Como se ha visto en el caso del trímero de cobalto, al modificarse la estructura, los parámetros sufren ligeros cambios en su valor, por lo que es necesario realizar un nuevo ajuste a partir de los valores ya conocidos. En la Figura I.56 se muestra la dependencia térmica de  $\chi T$ . El mejor ajuste se obtiene con los parámetros siguientes: interacción entre cobaltos octaédricos  $J_z = 17.5$  y  $J_{xy} = 8.1$  K y entre octaédrico y tetraédrico  $J_z = -14.36$  y  $J_{xy} = -4.78$  K, con unos valores de  $g$  de 2.2 para los iones tetraédricos y de  $g_{xy} = 3.0$  y  $g_z = 6.9$  para los octaédricos. En este caso tenemos una sobreparametrización importante. De cualquier manera los parámetros de canje obtenidos en el ajuste anterior están de acuerdo con los obtenidos en los dos polioxometalatos más simples: el que contiene al dímero Co(II) tetraédrico-Co(II) octaédrico, y el que contiene al trímero de Co(II) con interacciones entre Co(II) octaédricos.





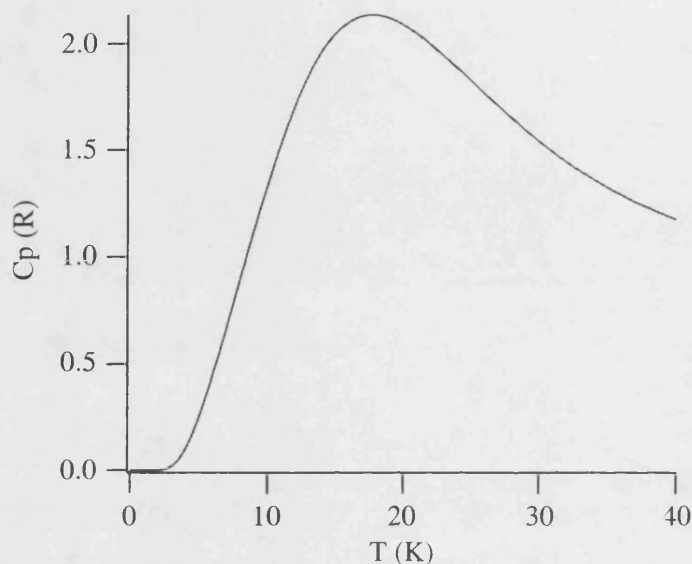
**Figura I.56.** Dependencia térmica experimental del producto  $\chi T$  para la sal sódica del anión  $[WCo_3(H_2O)_2(Co_2W_9O_{34})_2]^{12-}$  y el mejor ajuste obtenido.

Los parámetros anteriores conducen al diagrama de niveles de energía mostrado en la Figura I.57. En la figura se identifican los distintos niveles únicamente con el número cuántico total  $M$  dado que por la baja simetría y la mayor nuclearidad del sistema, las funciones propias están constituidas por una combinación lineal de numerosas funciones base.



**Figura I.57.** Diagrama de niveles de energía calculado con el conjunto de parámetros indicados en el texto.

En la Figura I.58 se muestra el calor específico magnético calculado para este cluster. A diferencia de los demás clusters de Co(II) vistos, la técnica de calor específico en este caso no aportaría una información lo suficientemente precisa por lo redondeado de la contribución magnética.



**Figura I.58.** Dependencia del calor específico magnético calculado para el anión  $[WCo_3(H_2O)_2(Co_2W_9O_{34})_2]^{12-}$  a partir de los parámetros de ajuste.

A la vista de la caracterización magnética que acabamos de presentar parece muy interesante completar este estudio de esta serie con las medidas de difusión inelástica de neutrones. El sistema más atractivo lo constituye el pentámero de Co(II); ya que representa el primer cluster magnético de Co(II) con dos tipos de entornos (octaédricos y tetraédricos) y dos tipos de interacciones (ferromagnéticas y antiferromagnéticas). Desde este punto de vista magnético la complejidad de este sistema es mucho mayor que los de los clusters que hemos estudiado en este trabajo ya que su nuclearidad es mayor (pasamos de 4 a 5 centros) y además, la simetría del cluster es menor y el número de parámetros de canje implicados es mayor. De hecho a la vista del espectro de niveles se ha realizado un experimento preliminar en el IN3 que nos ha mostrado la presencia de transiciones magnéticas alrededor de 1-2 meV. En el futuro nos planteamos un estudio más detallado en otros espectrómetros como el IN4 o IN6.

### I.3. MODELIZACIÓN DE SISTEMAS MAGNÉTICOS MONODIMENSIONALES

Los sistemas magnéticos monodimensionales son ejemplos excelentes para el desarrollo de modelos teóricos ya que su mayor sencillez con respecto a los sistemas 3D hacen posible en muchos casos acceder a soluciones analíticas o numéricas que permitan entender las propiedades magnéticas de los mismos.

Los sistemas más estudiados desde el punto de vista teórico han sido las cadenas de spin ferromagnéticas o antiferromagnéticas, en particular las que presentan un acoplamiento anisótropo tipo Ising y las que presentan un acoplamiento isótropo (modelo de Heisenberg). El primer caso es el que permite encontrar más fácilmente soluciones analíticas para la susceptibilidad y las otras propiedades termodinámicas. Por el contrario, las soluciones analíticas para las cadenas de Heisenberg son solamente posibles si al menos una parte de los spines son tratados como clásicos. Fisher fue el primero en resolver la cadena de Heisenberg con un acoplamiento uniforme ferromagnético (F) ó antiferromagnético (AF) entre los spines clásicos<sup>43</sup>. Cuando se considera la naturaleza cuántica de los spines el modelo de Heisenberg no tiene solución por lo que se han utilizado métodos aproximados. El método general está basado en una extrapolación a infinito de los resultados obtenidos en cadenas de longitud finita. Este trabajo se simplifica utilizando cadenas cerradas (anillos) con un número creciente de spines acoplados. Este método fue primero sugerido por Bonner y Fisher<sup>44</sup> para la resolución de cadenas uniformes de  $S = 1/2$ . Posteriormente fue extendido a un spin arbitrario por Blöte<sup>45</sup>, y finalmente a una cadena con interacciones alternadas AF por Duffy y Barr<sup>46</sup>.

Uno de los mayores avances en este terreno fue la obtención de cadenas bimetálicas ordenadas estructuralmente a principios de los 80<sup>47</sup>. Estos compuestos al poseer dos posiciones magnéticas con diferentes momentos magnéticos acoplados antiferromagnéticamente dieron lugar a un nuevo tipo de comportamiento magnético que se denominó “ferrimagnetismo 1D” característico por la presencia de un mínimo en el producto  $\chi T$  a una temperatura  $T_{\min}$  y por una divergencia a menores temperaturas. Este comportamiento se puede entender del siguiente modo: Al disminuir la temperatura el

---

<sup>43</sup> M.E. Fisher, *Am. J. Phys.* **32** (1964) 343.

<sup>44</sup> J.C. Bonner, M.E. Fisher, *Phys. Rev.* **135** (1964) 640.

<sup>45</sup> H.W. Blöte, *Physica* **B79** (19975) 427.

<sup>46</sup> W. Duffy, K.P. Barr, *Phys. Rev.* **165** (1968) 647.

<sup>47</sup> E. Coronado, M. Drillon, R. Georges, in *Research Frontiers in Magnetochemistry*, ed. C. O'Connor (World Scientific Publishing, Singapore, 1993) pp. 27-66.

acoplamiento antiferromagnético reduce el momento efectivo como cuando dos spines vecinos están antiparalelos. Sin embargo, a bajas temperaturas el momento neto crece debido al aumento de la longitud de correlación en la cadena, lo que se produce una divergencia en el producto  $\chi T$ . De acuerdo con la naturaleza de los dos tipos de spines, los modelos desarrollados en las cadenas ferrimagnéticas de Heisenberg se basan en tres tipos de aproximaciones: clásica-clásica, cuántica-cuántica y cuántica-clásica. En la aproximación cuántica-cuántica el estudio de la cadena ferrimagnética de spines  $[1/2-1]$  hasta 5 pares<sup>48</sup>. El mismo tipo de estudio fue realizado para la serie de  $[1/2-S]$  ( $S = 1, 3/2, 2, 5/2$ ) extrapolando los datos para obtener la posición de mínimo y su altura<sup>49</sup>. Con la aproximación clásica-clásica se han propuesto soluciones analíticas tanto para la cadena de canje uniforme<sup>50</sup>, como para la de canje alternado o aleatorio<sup>51</sup>. Por último, la aproximación cuántica-clásica ha permitido obtener expresiones analíticas para cadenas con un spin cuántico  $1/2$  y un spin clásico  $S$  alternados uniformemente tanto en el caso de canje uniforme<sup>52</sup> como para cadenas con alternancia en el parámetro de canje<sup>53</sup>.

Otro tipo de esquema magnético de interés actual es el de las cadenas formadas por un sólo tipo de spin que presentan una alternancia de interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas entre próximos vecinos (...F-AF-F-AF...). Hasta hace poco únicamente se conocía el caso de la cadena de spin  $1/2$  y su comportamiento se modelizó con el modelo cuántico-cuántico de anillos crecientes<sup>54</sup>.

Por último, otro tipo de cadenas a destacar son aquellas que no son líneas magnéticamente, sino que presentan interacciones entre segundos vecinos (cadenas de triángulos<sup>55</sup>) o interacciones con la cadena vecina (cadenas dobles). Estos tipos de cadenas han sido poco estudiadas. Los modelos han supuesto o un acoplamiento tipo Ising<sup>56</sup>, o spines clásicos.

A continuación, presentaré tres ejemplos del trabajo realizado para la modelización de sistemas de baja dimensionalidad utilizando el programa desarrollado para resolver clusters magnéticos. El primero es el estudio de la cadena de spines  $1$  F-AF (esquema I) mediante la

---

<sup>48</sup> M. Drillon, J.C. Gianduzzo, R. Georges, *Phys.Lett.* **A96** (1968) 413.

<sup>49</sup> M. Drillon, E. Coronado, R. Georges, J. Curély, J.C. Gianduzzo, *Phys. Rev.* **B40** (1989) 10992.

<sup>50</sup> M. Drillon, E. Coronado, D. Beltran, R. Georges, *Chem. Phys.* **79** (1983) 449.

<sup>51</sup> A. Mosset, J. Galy, E. Coronado, M. Drillon, D. Beltran, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2864.

<sup>52</sup> J. Seiden, *J. Phys.* **44** (1983) L947; M. Verdaguer, A. Gleizes, J.P. Renard, J. Seiden, *Phys. Rev.* **B29** (1984) 5144.

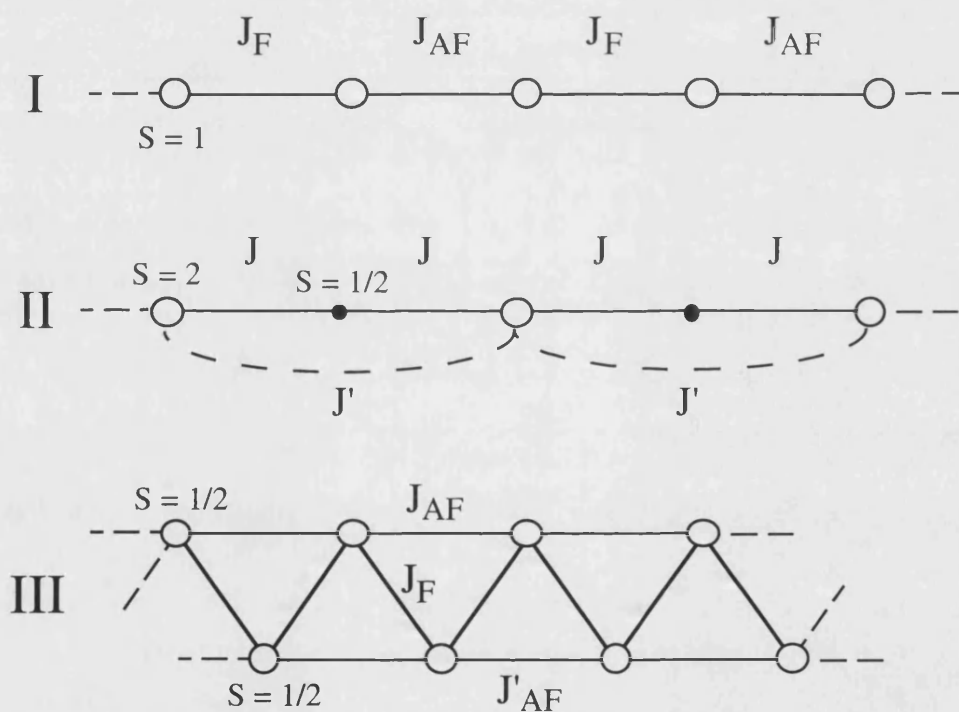
<sup>53</sup> R. Georges, J. Curely, J.C. Gianduzzo, Q. Xu, O. Kahn, Y. Pei, *Physica* **B153** (1988) 77.

<sup>54</sup> J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, J. Curely, R. Georges, J.C. Gianduzzo, *Inorg. Chem.* **33** (1994) 5171.

<sup>55</sup> J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, R. Georges, C. J. Gómez-García, C. Muñoz-Roca, *Chem. Phys. Lett.* **186** (1991) 410.

<sup>56</sup> M. Belaiche, Tesis doctoral, Strasburgo (1988).

aproximación cuántica de anillos crecientes de hasta 10 spines. Este trabajo se planteo por el reciente descubrimiento de este tipo de sistema en el compuesto  $[\text{Ni}(\text{bipy})(\text{N}_3)_2]_n$ <sup>57</sup>. El segundo sistema que abordaré es el de las cadenas ferrimagnéticas de spines 1/2-2 (esquema II). Los cálculos se basan en anillos de hasta 5 pares de spines. En este mismo sistema se ha introducido además la posible interacción entre segundos vecinos del spin  $S' = 2$ . El modelo se ha desarrollado para analizar las propiedades de las cadenas ferrimagnéticas metal-radical formadas por derivados de porfirinas de Mn(II) y radicales orgánicos del tipo TCNE<sup>58</sup>. Por último, estudiaré el problema de cadenas triangulares de spin 1/2 con coexistencia de interacciones F y AF. El motivo es el de analizar el comportamiento magnético de una familia de cadenas lineales de fórmula  $\text{Sr}_3\text{CuPt}_{1-x}\text{Ir}_x\text{O}_6$  que presentan un comportamiento AF (en el límite  $x = 0$ ) o F (para  $x = 1$ ) y interacción entre segundos vecinos (esquema III).



<sup>57</sup> G. Viau, M.G. Lomberdi, G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, A. Caneschi, J.M. Clemente-Juam, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1997) 1195.

<sup>58</sup> J.S. Miller, J.C. Calabrese, R.S. McLean, A.J. Epstein, *Adv. Mater.* **4** (1992) 498.

### I.3.1. Cadenas de Heisenberg de spin 1 con interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas alternadas.<sup>59</sup>

La evaluación de las propiedades magnéticas de estas cadenas se ha realizado haciendo uso del procedimiento computacional de cadenas cerradas<sup>60</sup>. El cálculo se realiza en función del parámetro de alternancia de canje  $\alpha$  que se define como  $\alpha = J_2/|J_1|$  donde  $J_1$  y  $J_2$  son los parámetros de canje antiferromagnético y ferromagnético, respectivamente. El hamiltoniano de canje puede escribirse como,

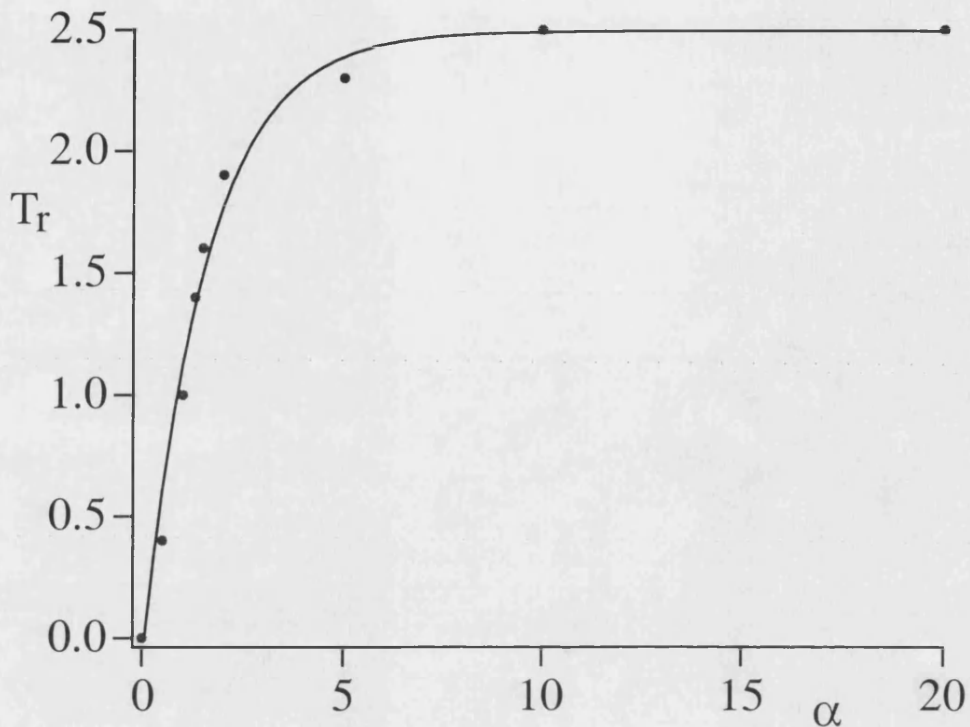
$$H = -2 \sum_{i=1}^{N-1} [J_1 S_{2i} S_{2i+1} + J_2 S_{2i} S_{2i-1}] \quad (4)$$

donde  $2N$  es el número de spines  $S = 1$  interactuantes.

Todas las curvas se muestran en magnitudes reducidas (adimensionales) para que tenga una validez general. Así, la temperatura reducida se define como  $T_r = kT/|J_1|$  y la susceptibilidad reducida como  $\chi_r = \chi_M |J_1| / [2N_A g^2 \mu_B^2 / 3]$ . Con estas definiciones el producto  $\chi_r T_r$  tiende a la unidad en el límite de altas temperaturas. Se han calculado cadenas cerradas de número creciente de spines. El límite ha sido de 10 spines ( $N = 5$ ). La convergencia de los resultados cuando  $N$  se incrementa depende en gran medida del parámetro  $\alpha$ . Cuando  $\alpha$  se incrementa la diferencia entre las curvas correspondientes a las cadenas de  $N = 4$  y  $N = 5$  se incrementa en el intervalo de bajas temperaturas. Hemos establecido como criterio para considerar que el comportamiento de la curva de  $N = 5$  describe con un error probablemente menor del 1% la curva de la cadena infinita, que la diferencia entre las cadenas de  $N = 4$  y  $N = 5$  sea menor del 5%. Este procedimiento nos evita el proceso de extrapolación a infinito, pero nos limita el intervalo de temperaturas donde las expresiones que proponemos para el comportamiento de la cadena infinita son aplicables. En la Figura I.59 se muestra en función del parámetro  $\alpha$ , la temperatura reducida por encima de la cual la diferencia entre las curvas de  $N = 4$  y  $N = 5$  es menor del 5%. Como vemos a medida que  $\alpha$  aumenta este intervalo aumenta. Así, para  $\alpha = 0$  las expresiones son aplicables en todo el rango de temperaturas calculado mientras que para valores de  $\alpha > 10$  sólo son aplicables a temperaturas reducidas mayores de 2.5.

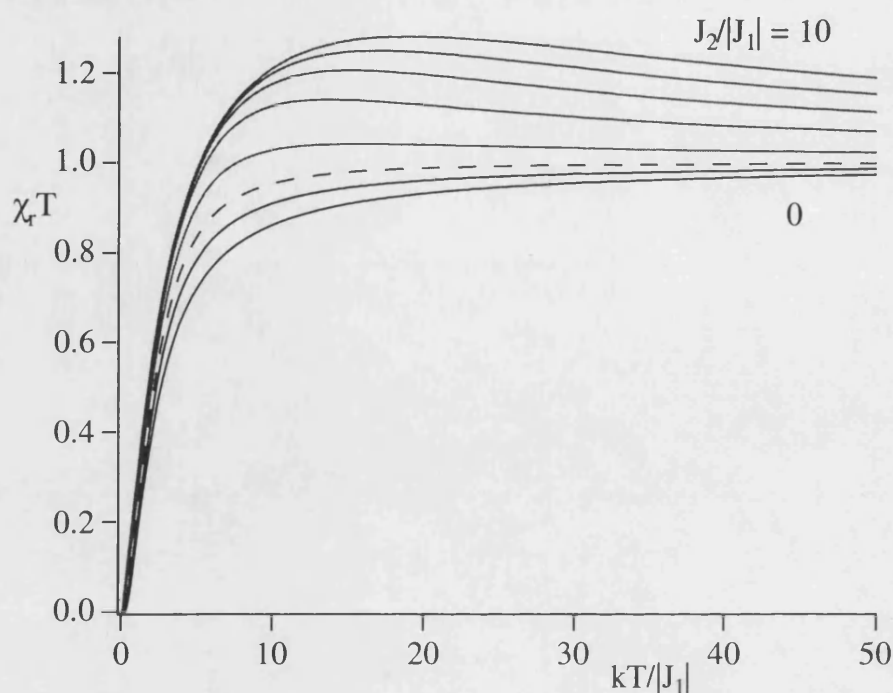
<sup>59</sup> J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, F. Lloret, *Chem. Phys. Lett.* **275** (1997) 79.

<sup>60</sup> E. Coronado, M. Drillon, R. Georges, in *Research Frontiers in Magnetochemistry*, ed. C. O'Connor (World Scientific Publishing, Singapore, 1993) pp. 27-66.



**Figura I.59.** Intervalo de aplicabilidad del modelo: Temperatura mínima por encima de la cual el comportamiento magnético de una cadena de 10 spines reproduce con precisión el comportamiento de la cadena infinita.

En la Figura I.60 podemos ver la dependencia del producto  $\chi_r T_r$  frente a  $T_r$  para diferentes valores del parámetro  $\alpha$ . Estas curvas muestran dos regímenes diferentes de comportamiento. Así, cuando la interacción antiferromagnética es dominante ( $\alpha < 1$ ) se observa que el producto  $\chi_r T_r$  decrece continuamente al descender la temperatura, llegando a ser cero cuando  $T = 0$ . Por el contrario cuando el parámetro dominante es el ferromagnético ( $\alpha > 1$ ), el producto  $\chi_r T_r$  crece continuamente al descender la temperatura hasta alcanzar un máximo redondeado, y posteriormente desciende rápidamente hasta cero, en acuerdo con el estado fundamental no magnético de la cadena. La presencia de este máximo redondeado en  $\chi_r T_r$  es la huella inequívoca de una alternancia F-AF en un sistema donde la interacción ferromagnética es el parámetro dominante. Ambos regímenes están separados por la curva con  $\alpha = 1$ .



**Figura I.60.** Dependencia térmica del producto  $\chi_r T_r$  para anillos de  $N = 5$  para diferentes valores del parámetro de alternancia  $\alpha$ . La curva discontinua corresponde al valor de  $\alpha = 1$ . Las curvas superiores pertenecen al régimen ferromagnético ( $\alpha = 2, 4, 6, 8$  y  $10$ ) y las inferiores al antiferromagnético ( $\alpha = 0$  y  $0.5$ ).

Para manejar los resultados numéricos que se muestran en las curvas y facilitar el cálculo para cualquier valor intermedio de  $\alpha$ , es conveniente ajustar estas curvas a una expresión unificada de  $\chi_r$  en función de  $T_r$  y del parámetro de alternancia  $\alpha$ . Este método es similar al utilizado para las cadenas alternadas de spin  $1/2$ <sup>61</sup>. Se ha utilizado en este caso expresiones racionales simples del tipo,

$$\chi_r = \left[ AT_r^3 + BT_r^2 + CT_r + D \right] / \left[ T_r^4 + ET_r^3 + FT_r^2 + GT_r + H \right] \quad (5)$$

$$\chi_r = \left[ AT_r^4 + BT_r^3 + CT_r^2 + DT_r + E \right] / \left[ T_r^5 + FT_r^4 + GT_r^3 + HT_r^2 + IT_r + J \right] \quad (6)$$

donde A - J son coeficientes a ajustar. La elección de una u otra expresión depende únicamente de cual sea la calidad del ajuste en todo el intervalo de aplicabilidad de la

<sup>61</sup> J.J. Borrás-Almenar, Tesis Doctoral, Universidad de Valencia, 1992; J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, J. Curely, R. Georges, J.C. Gianduzzo, *Inorg. Chem.* **33** (1997) 5171; E. Hernandez-Casio, M. Mas, E. Molins, C. Rovira, J. Veciana, J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, *Chem. Commun.* **6** (1994) 2398.

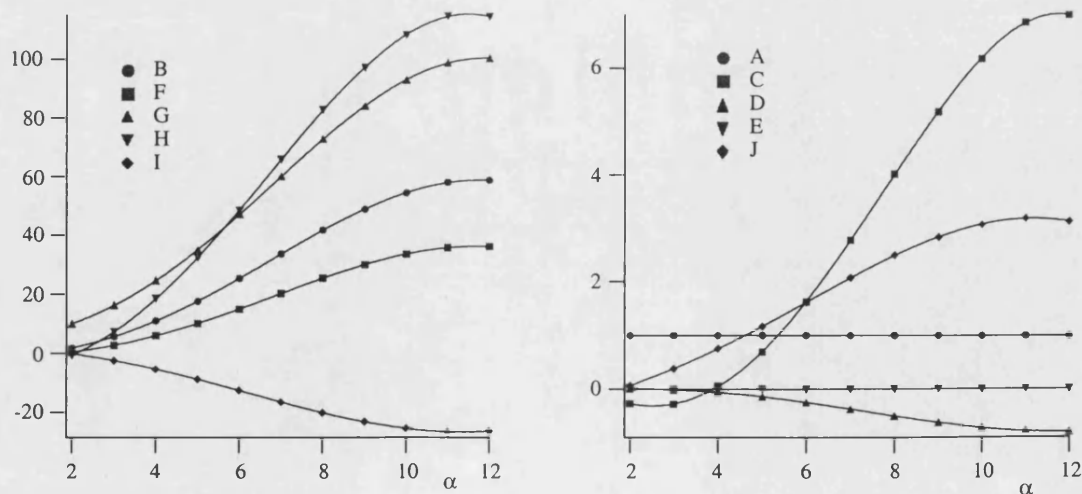


polinomial con el menor número de parámetros. Desgraciadamente, no es posible ajustar todo el rango de  $\alpha$  con un mismo conjunto de parámetros, por lo que será necesario obtener diferentes conjuntos de parámetros que cubran intervalos diferentes del espacio de  $\alpha$ . Tal como está definido  $\chi_r$ , el parámetro A debe ser igual a la unidad, mientras que los demás parámetros ( $X_i$ ) pueden tener cualquier tipo de dependencia con respecto a  $\alpha$ . Esta dependencia se ajustará cuidadosamente con expresiones polinomiales de tercer o quinto grado en  $\alpha$  según el intervalo de estudio:

$$X_i = x_0 + x_1\alpha + x_2\alpha^2 + x_3\alpha^3 \quad (7)$$

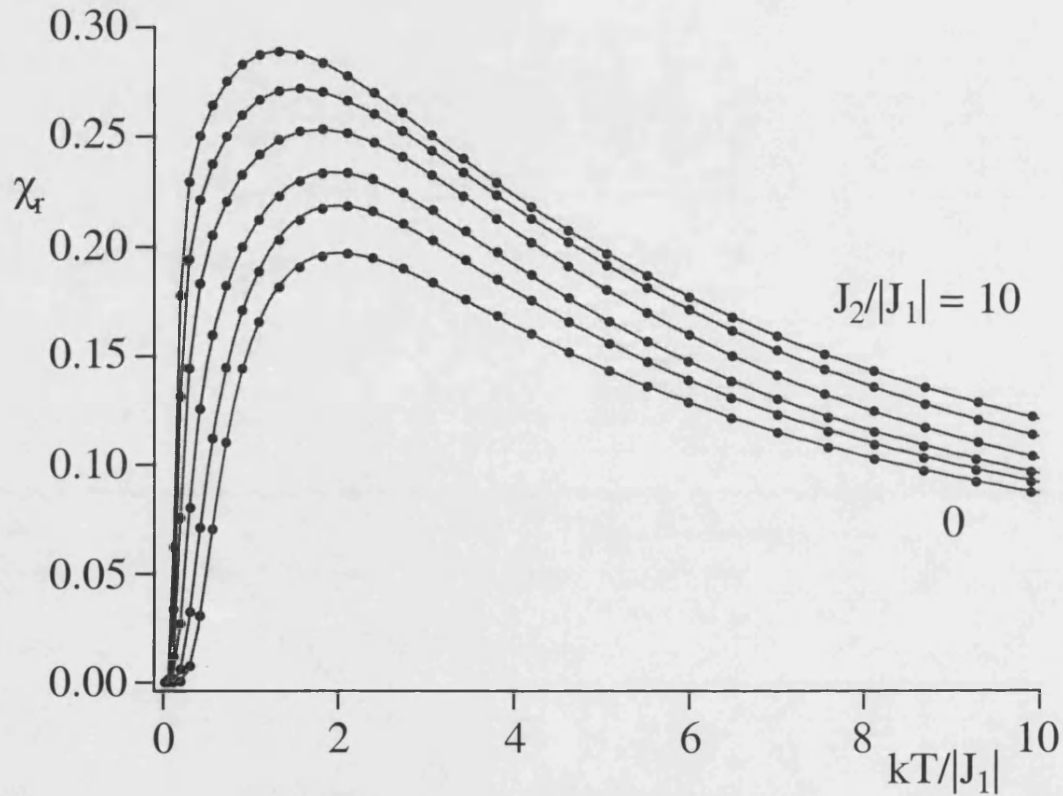
$$X_i = x_0 + x_1\alpha + x_2\alpha^2 + x_3\alpha^3 + x_4\alpha^4 + x_5\alpha^5 \quad (8)$$

En este caso hemos tenido que utilizar tres conjuntos de parámetros diferentes para tres intervalos complementarios de  $\alpha$ . El primero cubre el intervalo  $0 \leq \alpha \leq 2,5$  (Tabla I.11.), el segundo el intervalo  $2 \leq \alpha \leq 12$  (Tabla I.12.) y el tercero el intervalo para  $10 \leq \alpha \leq 25$  (Tabla I.13.). Como ejemplo muestro en la Figura I.61 las dependencias de es estos parámetros para el segundo intervalo ( $2 \leq \alpha \leq 12$ ).



**Figura I.61.** Dependencia con  $\alpha$  de los parámetros A - J, junto con sus ajustes a polinomios de 5º grado eq(5).

La reproducción de las curvas de dependencia térmica de la susceptibilidad reducida con estos juegos de parámetros es excelente como puede verse en la Figura I.62 para diferentes valores de  $\alpha$ . En todo el intervalo de temperaturas estas expresiones reproducen los resultados numéricos con una desviación relativa menor del 0.1%.



**Figura I.62.** Dependencia térmica de la susceptibilidad reducida de anillos de  $N = 5$  (línea de puntos). En líneas continuas se presentan las curvas calculadas a partir de las expresiones polinomiales (para  $\alpha = 0, 0.5, 1, 2, 4, 10$ ).

**Tabla I.11.** Coeficientes de las polinomiales para en el intervalo  $0 \leq \alpha \leq 2.5$ .

	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$
<b>A</b>	1	0	0	0	0	0
<b>B</b>	-0.53179	-0.257254	2.26042	-1.80034	0.681531	-0.0939218
<b>C</b>	0.98989	0.118297	-0.875084	-0.957615	-0.438171	0.0690411
<b>D</b>	-0.00622969	-0.0105603	0.073206	-0.0889913	0.04288	-0.00699582
<b>E</b>	0.631753	-1.55507	1.89768	-1.27912	0.455501	-0.0609963
<b>F</b>	3.25342	0.375299	5.92952	-4.87702	1.79687	-0.240897
<b>G</b>	-2	0	0	0	0	0
<b>H</b>	0.709271	-0.204346	-0.72102	1.1711	-0.616891	0.105816

**Tabla I.12.** Coeficientes de las polinomiales para en el intervalo  $2 \leq \alpha \leq 12$ .

	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$
<b>A</b>	1	0	0	0	0	0
<b>B</b>	-3.2205	2.52156	-0.423	0.257234	-0.0245892	0.00063526
<b>C</b>	0.4509	-0.468099	-0.00515701	0.0356094	-0.0030821	6.14018e-05
<b>D</b>	-0.00731213	0.0140453	0.00474435	-0.00421149	0.00037082	-8.2398e-06
<b>E</b>	-0.00020882	7.53396e-05	-0.00015033	7.74724e-05	-6.6282e-06	1.50124e-07
<b>F</b>	-1.97669	1.08478	-0.181843	0.155838	-0.0152071	0.00039137
<b>G</b>	1.27484	4.62066	-0.819082	0.421168	-0.0396586	0.00102997
<b>H</b>	-10.1854	4.22695	-0.531012	0.486191	-0.0477278	0.00120624
<b>I</b>	3.89173	-2.14263	0.270454	-0.120208	0.0115299	-0.00030091
<b>J</b>	-0.529028	0.33623	-0.0438771	0.0150293	-0.00141133	3.71238e-05

**Tabla I.13.** Coeficientes de las polinomiales para en el intervalo  $10 \leq \alpha \leq 25$ .

	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$
A	1	0	0	0
B	11.3204	-1.21813	0.180901	-0.00221183
C	396.54	-58.2811	6.31997	-0.0958665
D	229.477	-33.332	4.43852	-0.0697206
E	7.06542	-1.32503	0.11062	-0.00108187
F	252.58	-29.3889	4.42934	-0.0660958
G	449.351	-72.201	5.80027	-0.0770129
H	1622.38	-209.516	30.1291	-0.457473

Estas expresiones teóricas se han utilizado para ajustar las medidas magnéticas del compuesto  $[\text{Ni}(\text{bipy})(\text{N}_3)_2]$  (Figura I.63). Este compuesto está formado por una cadena de níqueles unidos alternativamente por dos tipos de puentes azida. En un caso el mismo nitrógeno terminal está unido a los dos níqueles vecinos. Este modo de coordinación favorece una interacción de canje ferromagnética. En el otro caso dos níqueles se encuentran unidos por los dos nitrógenos terminales de la azida. Este otro modo de coordinación favorece una interacción antiferromagnética. Las medidas magnéticas confirman la presencia de los dos tipos de interacciones. Así, se observa un máximo en el producto  $\chi T$  a unos 70 K (Figura I.64), que indica que la interacción ferromagnética es la dominante (Figura I.60). La dependencia con el campo de la susceptibilidad magnética (ver Figuras 64 y 65) hace que la curva sólo se pueda ajustar hasta unos 50 K. Varios juegos de parámetros son posibles, y se puede decir que los valores son del orden siguiente: -0.7 a -2.0 K para el acoplamiento antiferromagnético y 14 a 35 K para la interacción ferromagnética que es más intensa como lo muestra la subida en  $\chi T$  al disminuir la temperatura.

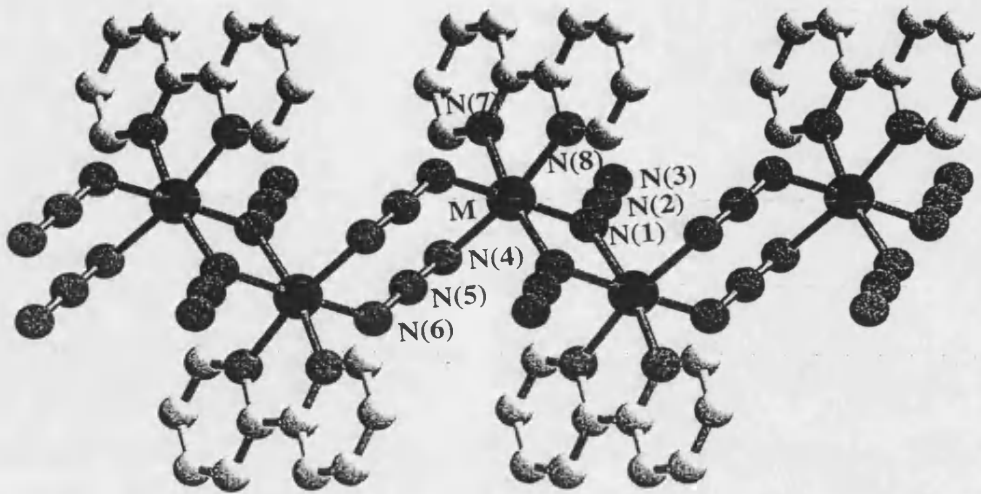


Figura I.63. Estructura del compuesto  $[Ni(bipy)(N_3)_2]$ .

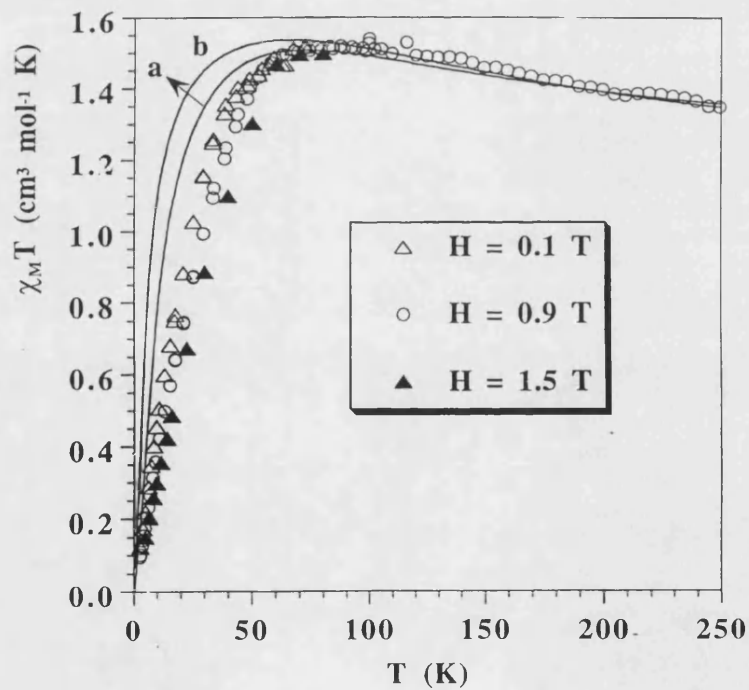
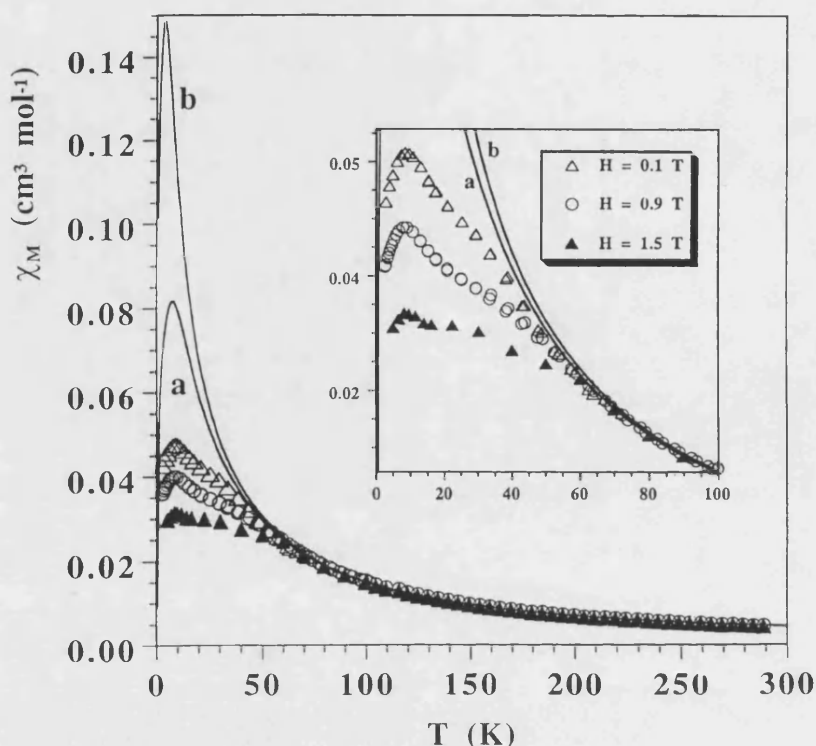


Figura I.64. Producto  $\chi T$  frente a  $T$  para el compuesto a diferentes campos, y dos posibles ajustes con las expresiones teóricas obtenidas. a)  $J/k = -1.8$  K,  $\alpha = 10$  y  $g = 2.17$ , y b)  $J/k = -1$  K,  $\alpha = 25$  y  $g = 2.11$ .



*Figura I.65. Representación de  $\chi$  frente a  $T$  para el compuesto a diferentes campos. Las curvas a y b son dos posibles ajustes indicados en la Figura I.6. En la gráfica interior se muestra una ampliación de la zona de dependencia de la susceptibilidad con el campo.*

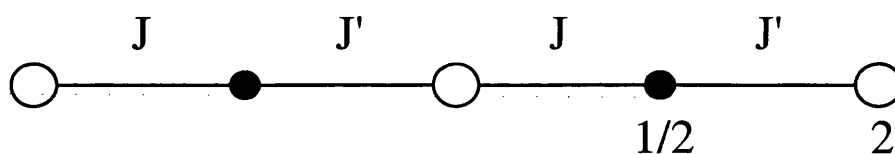
### *1.3.2. Cadenas ferrimagnéticas de spines 1/2-2*

El segundo tipo de cadenas que se ha tratado son las cadenas ferrimagnéticas formadas por la alternancia de dos spines cuánticos 1/2 y 2 acoplados mediante interacciones de canje antiferromagnéticas entre próximos vecinos. Estas interacciones también pueden ser alternadas (ver esquema de canje). Por el momento, el tratamiento de estos sistemas se había abordado considerando el spin mayor como clásico<sup>62,63</sup>. Esta aproximación ha permitido la obtención de una expresión analítica para la susceptibilidad. En nuestro caso vamos a modelizar las propiedades magnéticas de estas cadenas ferrimagnéticas a partir de un modelo cuántico-cuántico basado en la aproximación de anillos de nuclearidad creciente  $N$  y en su

<sup>62</sup> J. Seiden, *J. Phys. Lett.* **44** (1983) L947.

<sup>63</sup> R. Georges, J. Curely, J.C. Gianduzzo, Q. Xu, O. Kahn, Y. Pei, *Physica* **B153** (1988) 77.

extrapolación a  $N = \infty$ <sup>64</sup>. El estudio tiene dos objetivos. El primero es establecer el error que se comete en el comportamiento magnético al suponer que el spin  $S = 2$  es clásico. Para ello se compararán los resultados obtenidos a partir de nuestro modelo con las predicciones hechas a partir de modelos cuántico-clásicos. Nuestro segundo objetivo será la derivación de expresiones polinómicas que describan los resultados numéricos obtenidos con nuestro modelo. Estas expresiones se utilizarán para ajustar las propiedades magnéticas de las cadenas ferrimagnéticas derivadas de porfirinas de Mn(III) y radicales orgánicos del tipo TCNE descritas por Miller *et al*<sup>65</sup>.



### 1.3.2.1. Comparación entre las expresiones analíticas cuántico-clásicas y el modelo cuántico

La primera expresión analítica de la susceptibilidad para cadenas ferrimagnéticas formadas por la alternancia de un spin clásico  $S$  y un spin cuántico  $1/2$  fue obtenida por Seiden<sup>66</sup>,

$$\chi = \left( N\beta^2 / 3kT \right) \left[ g_s^2 \left( s(s+1) + 2\Lambda^2 s^2 / (1-\delta) \right) - 4g_S g_{sB} S s \Lambda / (1-\delta) + g_S^2 S^2 \left( (S+1)/S + 2\delta / (1-\delta) \right) \right] \quad (9)$$

donde  $\Lambda$  y  $\delta$  vienen dados en términos de  $x = JS/kT$ ,  $s$  y  $S$  son el spin cuántico y clásico, respectivamente. La curva teórica obtenida mediante esta expresión presenta el mínimo característico de las cadenas ferrimagnéticas a una temperatura reducida de  $kT/|J| = 2.99$ .

Posteriormente Georges *et al.*<sup>67</sup> presentaron una expresión análoga para estas cadenas ferrimagnéticas donde además incluía la posibilidad de tener interacciones de canje también alternadas  $J$  y  $J'$ ,

<sup>64</sup>M. Drillon, J.C. Gianduzzo, R. Georges, *Phys. Lett.* **96A** (183) 413; M. Drillon, E. Coronado, R. Georges, J. Curély, J.C. Gianduzzo, *Phys. Rev.* **B40** (1989) 10992.

<sup>65</sup>J.S. Miller, J.C. Calabrese, R.S. McLean, A.J. Epstein, *Adv. Mater.* **4** (1992) 498.

<sup>66</sup>J. Seiden, *J. Phys. Lett.* **44** (1983) L947.

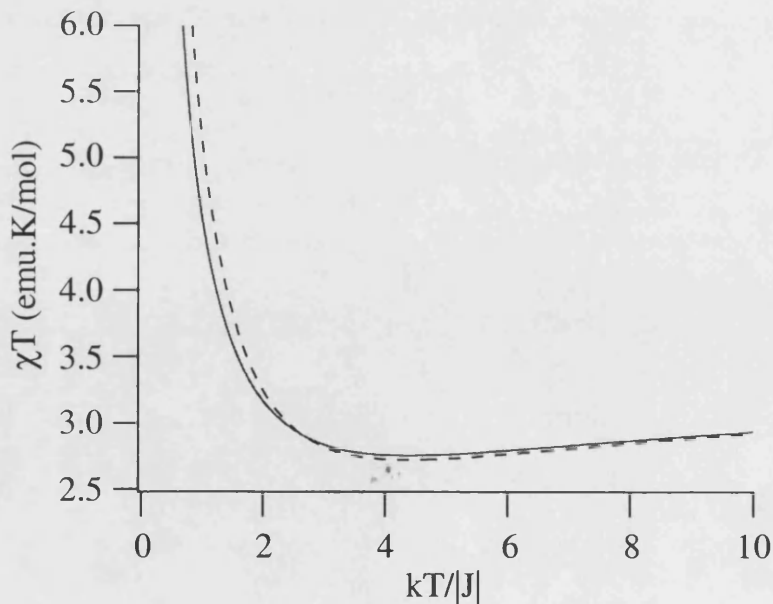
<sup>67</sup>R. Georges, J. Curely, J.C. Gianduzzo, Q. Xu, O. Kahn, Y. Pei, *Physica* **B153** (1988) 77.



$$\chi = \left( N\beta^2 / 3kT \right) \left[ g_s^2 \left( s(s+1) + 2Q^2 / (1-P) \right) + 4g_s g_S \sqrt{S(S+1)} Q / (1-P) + g_S^2 S(S+1) (1+P) / (1-P) \right] \quad (10)$$

donde P, Q y R vienen dados en términos de  $x = J\sqrt{S(S+1)}/kT$  y un parámetro de alternancia en la interacción de canje. Esta expresión, en su límite donde  $J = J'$ , da lugar a una curva de susceptibilidad donde el mínimo se sitúa a  $kT/|J| = 4.37$ .

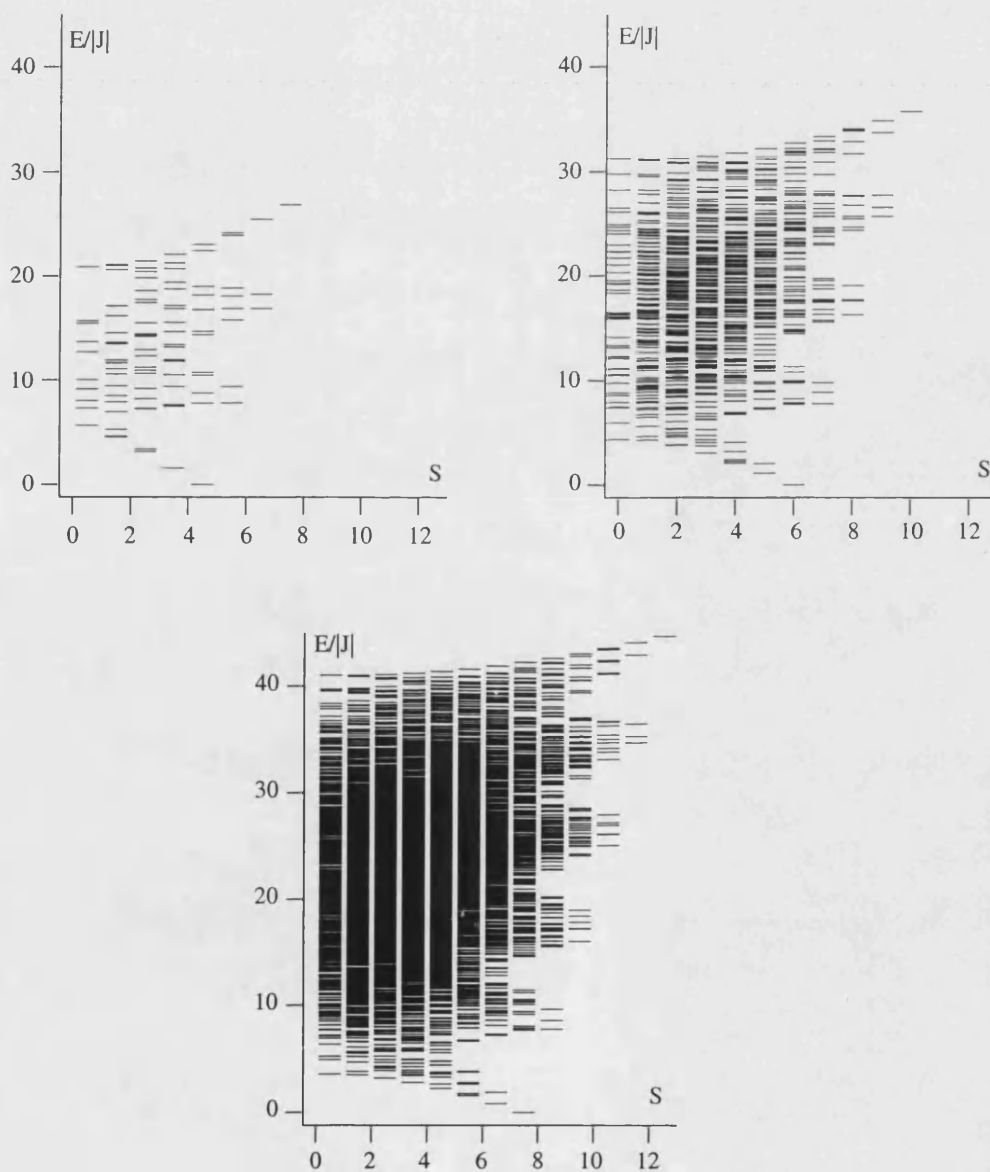
La diferencia entre la posición del mínimo en ambas curvas es importante. Una contribución a esta diferencia es el diferente escalado del spin clásico que hacen los autores. Mientras que Seiden utiliza un factor S, para Georges el factor es  $\sqrt{S(S+1)}$ . La utilización de estos valores para corregir el carácter clásico del spin  $S = 2$  no dejan de ser arbitrario. Sin embargo si la razón de la diferencia entre los resultados de los dos modelos se debiese únicamente al escalado del spin el factor sería  $\sqrt{3/2} = 1.22$  que es inferior al encontrado 1.46. Así, si en ambos modelos se supone un factor de escala  $\sqrt{S(S+1)}$  el mínimo aparece a 3.67 en el modelo de Seiden y a 4.37 en el de Georges. Si las dos curvas se escalan de manera que se haga coincidir la posición del mínimo (Figura I.66) observamos que aunque ambos modelos predicen el mínimo aproximadamente a la misma altura, existen ligeras diferencias en la zona donde empieza la divergencia aunque posteriormente el tipo de divergencia es el mismo. La razón para esta diferencia adicional la desconocemos.



**Figura I.66.** Dependencia térmica del producto  $\chi T$  obtenidas a partir de las expresiones analíticas de los modelos de Seiden (línea continua) y de Georges (línea punteada).



Para establecer el error cometido de aproximar el spin  $S = 2$  a un spin clásico, se ha abordado el estudio de estas cadenas ferrimagnéticas a partir de un modelo cuántico puro. Para ello se han calculado las propiedades de anillos formados por 3, 4 y 5 pares  $[1/2-2]$ . Los espectros de energía obtenidos se muestran en la Figura I.67. En ellos se ve como al incrementar el número de pares tratados el número de niveles de energía crece considerablemente, desde 1.000 para el caso con  $N = 3$  hasta 100.000 para  $N = 5$ . La gran densidad de niveles que presenta el espectro de  $N = 5$  da idea de la rapidez con la que nos aproximamos a la cadena infinita.



**Figura I.67.** Espectros de niveles de energía en función del spin para los anillos de 3, 4 y 5 pares  $[1/2-2]$ .

En la Figura I.68 se compara la variación térmica del producto  $\chi T$  para la cadena de spin 1/2-2 cuántica-clásica con los cálculos de cadenas cerradas con  $N = 3, 4$  y  $5$  pares en el caso de interacciones uniformes ( $J' = J$ ). Podemos observar claramente que existen discrepancias entre las curvas cuánticas y la cuántico-clásica de Georges tanto en la posición del mínimo como en su altura (Tabla I.14.). La posición del mínimo a medida que aumentamos el número de pares en las cadenas cuánticas se va desplazando hacia temperaturas mayores. Además se observa que la convergencia de las curvas es rápida pues la diferencia de la posición entre los anillos de  $N = 3$  y  $4$  es del 2.6% y los anillos de  $N = 4$  y  $5$  es tan sólo del 0.3% (ver Figura I.69). Por tanto, es muy razonable tomar como mínimo de la cadena infinita el valor del anillo con  $N = 5$ . Este valor ( $kT/|J| = 3.944$ ) difiere del obtenido por las aproximaciones cuántico-clásicas en un -10% (Georges) y un 32% (Seiden). Como puede verse estas diferencias no son despreciables. También se observan diferencias, aunque menores, en la altura del mínimo de  $\chi T$ . Así, para el modelo cuántico el mínimo se encuentra más profundo que para el clásico (0,778 frente a 0,81 lo que representa una diferencia del 4%).

De lo anterior podemos sacar conclusiones importantes a la hora de ajustar datos experimentales a estos modelos teóricos: Dado que entre el modelo cuántico y los clásicos las diferencias en la anchura del mínimo son pequeñas, es posible usar las expresiones analíticas derivadas de los modelos clásicos para ajustar datos experimentales de cadenas ferrimagnéticas. Sin embargo, el parámetro de acoplamiento resultante tendrá que ser multiplicado por un factor corrector para aproximarlos al valor real (el predicho con el modelo cuántico puro). Para la cadena ferrimagnética uniforme [1/2-2] estos factores son 0,760 para el modelo de Seiden y 1,107 para el modelo de Georges.

**Tabla I.14.** Posición de los mínimos en la curva del producto  $\chi T$  para las cadenas cuánticas y la cadena cuántico-clásica para  $J' = J$ .

	3 pares	4 pares	5 pares	Georges	Seiden
<b>Tmin (K)</b>	3,827	3,931	3,944	4,367	2,998
<b><math>\chi T_{min}</math></b>	0,775	0,777	0,778	0,806	0,816

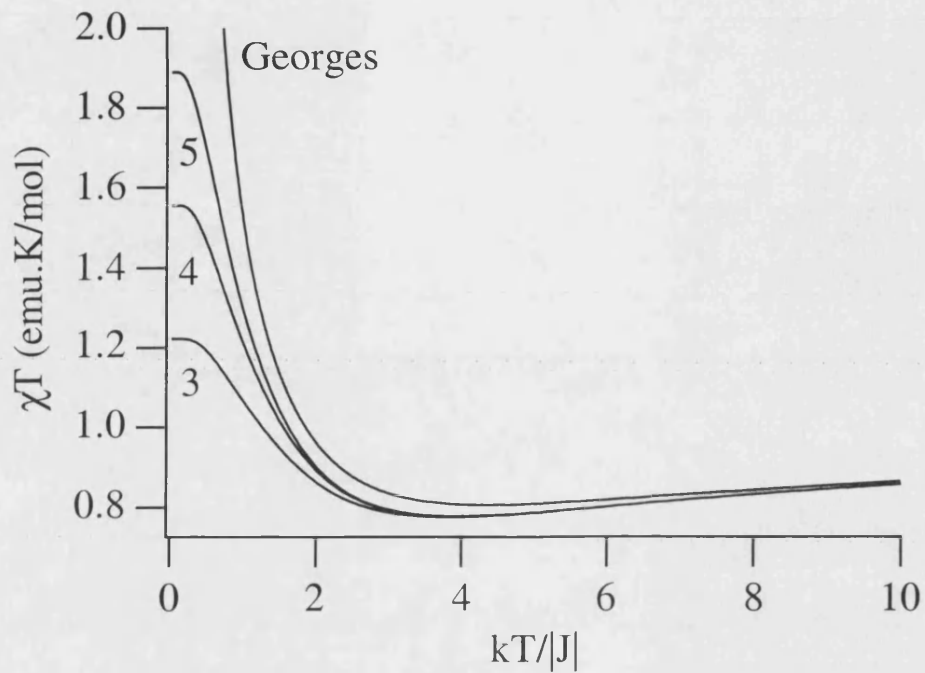


Figura I.68. Dependencia térmica del producto reducido  $\chi T$  para el sistema [2-1/2] con  $J' = J$ .

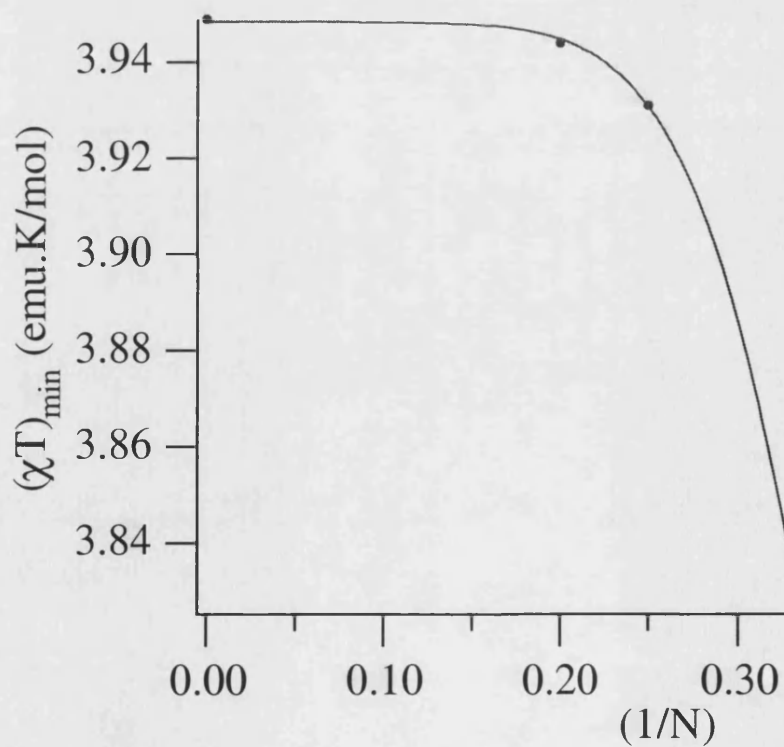


Figure 69. Posición del mínimo en  $\chi T$  en función del número de pares [1/2-2].

*1.3.2.2. Comportamiento magnético de las cadenas ferrimagnéticas [1/2-2] alternadas (J-J'). Extrapolación a infinito, derivación de expresiones polinomiales y análisis de datos experimentales*

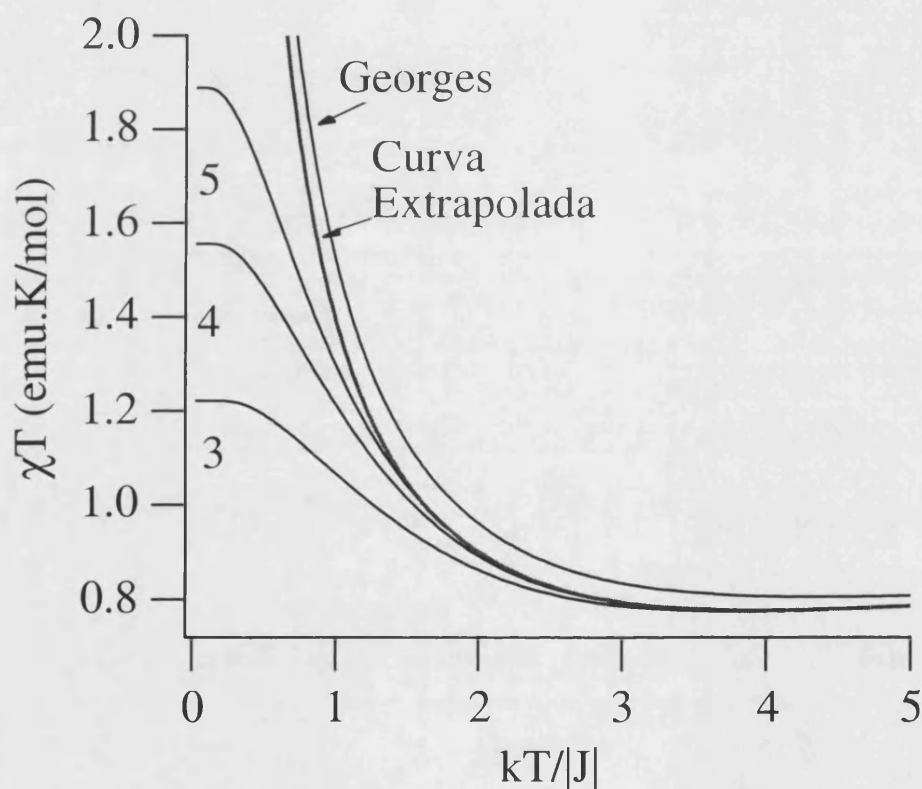
Comenzamos por calcular las curvas de susceptibilidad para anillos de  $N = 3, 4$  y  $5$  para diferentes relaciones  $J'/J$ . En la Tabla I.15. se muestra la posición del mínimo en  $\chi T$  para cada caso. Podemos observar como la convergencia de los datos magnéticos en este punto es más rápida cuando la relación  $J'/J$  se hace menor, es decir, cuando el sistema evoluciona hacia un dímero. Por ello, y de acuerdo con lo que se ha comentado en el apartado anterior, no se comete un gran error al considerar la posición del mínimo en el anillo de  $N = 5$  como la del mínimo de la cadena infinita.

**Tabla I.15.** Posición de los mínimos en la curva del producto  $\chi T$  para las cadenas cuánticas y la cadena cuántico-clásica para diferentes valores de la relación  $J'/J$ .

$J'/J$	3 pares	4 pares	5 pares	Georges
1,0	3,827	3,931	3,944	4,367
0,9	3,627	3,724	3,737	4,140
0,8	3,405	3,497	3,509	3,896
0,7	3,161	3,244	3,255	3,632
0,6	2,890	2,965	2,975	3,343
0,5	2,594	2,657	2,665	3,028
0,4	2,273	2,322	2,329	2,685
0,3	1,935	1,967	1,971	2,309
0,2	1,587	1,603	1,604	1,899
0,1	1,227	1,230	1,230	1,443

Sin embargo, a bajas temperaturas (por debajo del mínimo) las curvas de las cadenas cerradas de  $N = 3, 4$  y  $5$  muestran sus limitaciones pues al tratarse de sistemas finitos tienden a un valor finito correspondiente al spin total de cada uno de esos sistemas ( $S = 9/2, 6$  y  $15/2$ ) y la convergencia se hace muy lenta. Por el contrario, la curva cuántico-clásica presenta una divergencia a infinito propia de un sistema compuesto por infinitos spines  $S = 3/2$  acoplados

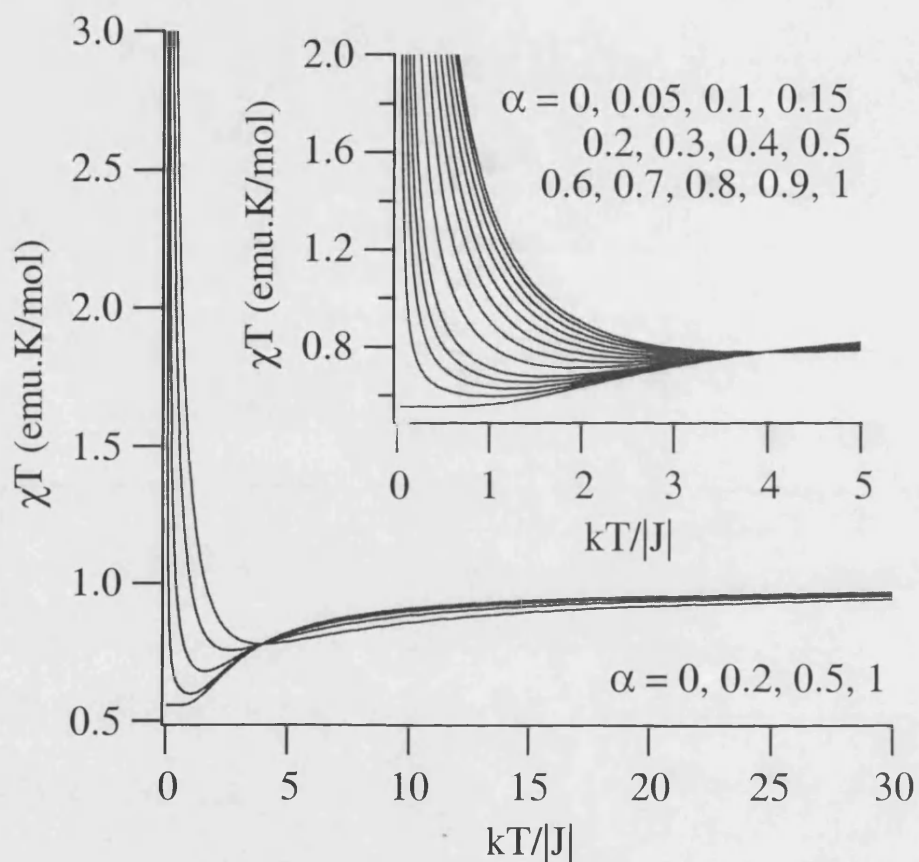
ferromagnéticamente. De acuerdo con esto, la descripción de la dependencia térmica del producto  $\chi T$  la podemos dividir en dos regiones diferenciadas: la de altas temperaturas (por encima del mínimo), donde la curva con  $N = 5$  reproduce el comportamiento de la cadena infinita, y la de bajas temperaturas donde la curva cuántico-clásica reproduce mejor el comportamiento infinito. El procedimiento que vamos a seguir para obtener a partir de estos datos una única curva teórica que reproduzca el comportamiento infinito consiste en: 1) utilizar la curva correspondiente a cadenas cerradas de  $N = 5$  hasta temperaturas próximas al mínimo. 2) En la zona donde empiezan a haber diferencias entre las cadenas cerradas de  $N = 4$  y  $5$ , escalar la curva cuántico-clásica para hacerla coincidir con la de  $N = 5$ , y utilizar esta curva escalada hasta la temperatura cero. Este proceso se puede observar en la Figura I.70.



**Figura I.70.** Dependencia térmica del producto  $\chi T$  para las cadenas cerradas cuánticas y para la curva cuántico-clásica para la relación  $J'/J = 0,5$ . Además, se muestra la curva extrapolada a infinito por el método arriba citado.

Siguiendo el procedimiento arriba descrito se ha realizado el cálculo para la familia de curvas normalizadas con parámetros de alternancia de interacciones de canje  $\alpha = J'/J$  desde 0 a 1. El conjunto de curvas obtenidas se muestra en las Figura I.71. Como se puede ver todas ellas presentan el mínimo característico de las cadenas ferrimagnéticas, excepto el caso con  $\alpha = 0$ . Este último corresponde a un dímero antiferromagnético de spines 2 y 1/2, por lo que

a bajas temperaturas presenta un valor finito correspondiente a un spin  $3/2$ . Al disminuir el valor de  $\alpha$ , el mínimo disminuye en temperatura y en altura hasta converger en altura con la curva del dímero ( $\alpha = 0$ ), que, como hemos dicho, no posee mínimo (o formalmente lo posee a  $T = 0$ ).



**Figura 1.71.** Dependencia térmica de producto  $\chi T$  normalizado para las curvas extrapoladas.

Para la fácil aplicación de estos resultados en el análisis de propiedades magnéticas de cadenas ferrimagnéticas [1/2-2] con interacciones isotrópicas alternadas, se procedió al ajuste de las ecuaciones teóricas a funciones del tipo cociente de polinomios, tal y como se hizo con las cadenas de spin 1 con alternancia de interacciones ferro y antiferromagnéticas en el apartado anterior. Hay que tener en cuenta que en este caso ajustamos el producto  $\chi T$  en lugar de  $\chi$ , por lo que la expresión (6) debe de multiplicarse en ambos lados por  $T$ . Para el ajuste de los coeficientes de la expresión (6) utilizamos una función polinomial de orden cinco (8). El ajuste se ha dividido en dos conjuntos de parámetros que cubren los intervalos  $0,3 \leq \alpha \leq 1,0$  y

$0,05 \leq \alpha \leq 0,3$  Para el primer intervalo los valores de los ajustes de los coeficientes se muestran en la Tabla I.16. y para el segundo en la Tabla I.17.

**Tabla I.16.** Coeficientes del ajuste con funciones polinomiales de grado 5, para las curvas con  $\alpha = 0,3$  hasta 1,0.

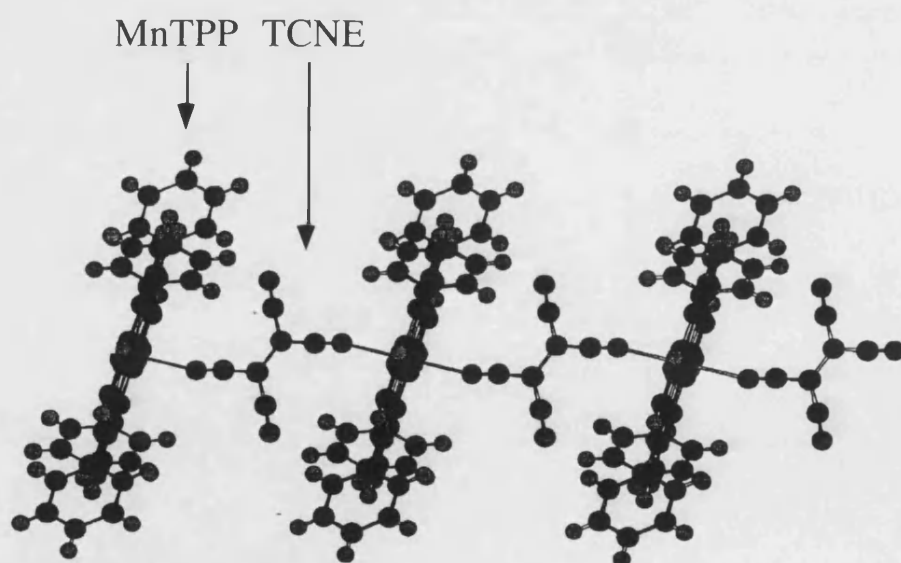
	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>
A	1	0	0	0	0	0
B	-1	0	0	0	0	0
C	20.278	-257,08	1251,42	-2393	1995,31	-605,15
D	31.0462	-315,055	1177,82	-1934,27	1454,28	-406,002
E	106.28	-1041,94	3669,84	-5518,47	3717,97	-890,823
F	0,260908	-2,03187	7,80747	-9,03825	4,5886	-0,78018
G	13.4031	197,098	1063,07	-2147,7	1852,19	-575,132
H	121.091	-1265,79	4835,72	-7968,79	5954,68	-1642,6
I	0	0	0	0	0	0
J	0	0	0	0	0	0

**Tabla I.17.** Coeficientes del ajuste con funciones polinomiales de grado 5, para las curvas con  $\alpha = 0,05$  hasta 0,3.

	X <sub>0</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>
A	1	0	0	0	0	0
B	-0,465812	9,71558	-284,999	1985,83	-5949,78	6364,67
C	2,41822	1,09274	-110,564	871,99	-2459,23	2790,2
D	0,0632076	1,3916	-9,77378	-37,3231	-7,01792	213,677
E	0,0346141	-1,99148	39,1173	-176,507	327,512	347,585
F	0,387034	10,15	-268,912	1887,99	-5703,08	6135,29
G	3,70724	15,1814	-624,311	4346,49	-12576,8	13392,2
H	0,367145	-16,2655	311,523	-1941,38	5398,53	-4779,92
I	-0,00101527	0,0486583	-0,673531	4,08008	-11,1578	11,3
J	0	0	0	0	0	0



Las expresiones obtenidas se han utilizado para el ajuste de cadenas ferrimagnéticas metal-radical formadas por derivados de porfirinas de Mn(III) y radicales orgánicos del tipo TCNE (TCNE = tetracianoetileno)<sup>68</sup>. Estas cadenas están constituidas por unidades de Mn(III)TPP y del radical en forma alternada. De acuerdo con la estructura el parámetro de alternancia debe ser la unidad, pues la disposición del TCNE con respecto a sus dos porfirinas vecinas es idéntica (ver Figura I.72). En las siguientes figuras se muestran los datos experimentales y los ajustes de éstos al modelo desarrollado. Como se puede observar en las figuras estos compuestos presentan una amplia variedad de curvas: desde compuestos donde el mínimo se sitúa a valores del orden de 100K (valores de  $J/k$  alrededor de -30 K), hasta compuestos que no presentan el mínimo por estar a temperaturas mayores de 350 K (valores de  $J/k$  mayores de -100 K). La mayoría de compuestos se ajustan bastante bien con el modelo presentado. Sin embargo, en alguno de ellos el comportamiento presenta discrepancias a bajas temperaturas que pueden atribuirse a contribuciones debidas a la interacción entre cadenas. En otros compuestos esta dificultad aparece incluso en la región del mínimo por lo que, en colaboración con el Prof. Miller, estamos intentando establecer posibles factores estructurales y electrónicos que puedan explicar este efecto.



*Figura I.72. Estructura de las cadenas del tipo [MnTPP][TCNE].*

<sup>68</sup> J.S. Miller, J.C. Calabrese, R.S. McLean, A.J. Epstein, *Adv. Mater.* **4** (1992) 498.



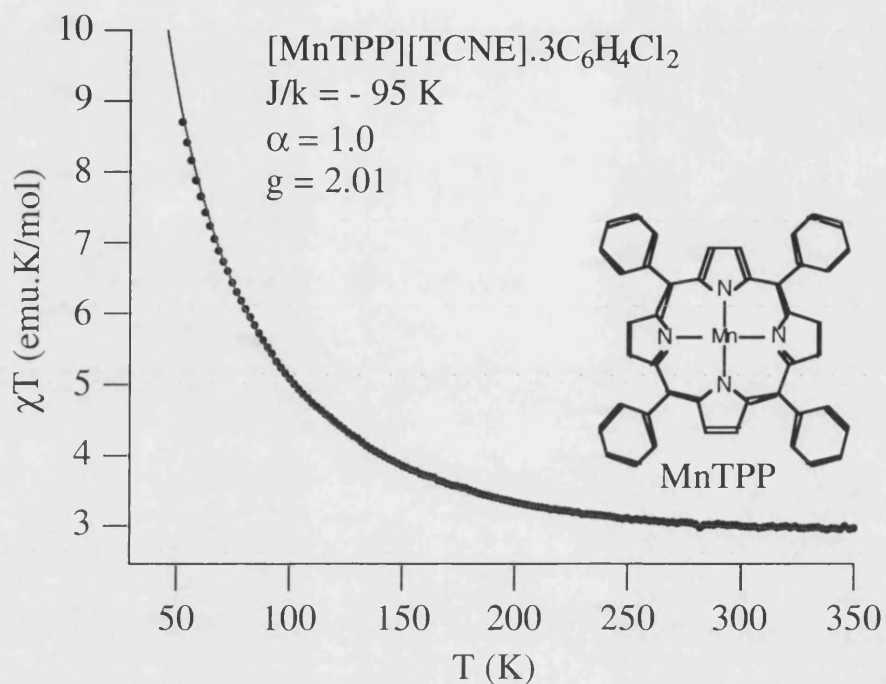


Figura I.73. Dependencia térmica del producto  $\chi T$  para el compuesto  $[\text{MnTPP}][\text{TCNE}].3\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  y ajuste teórico con el modelo discutido.

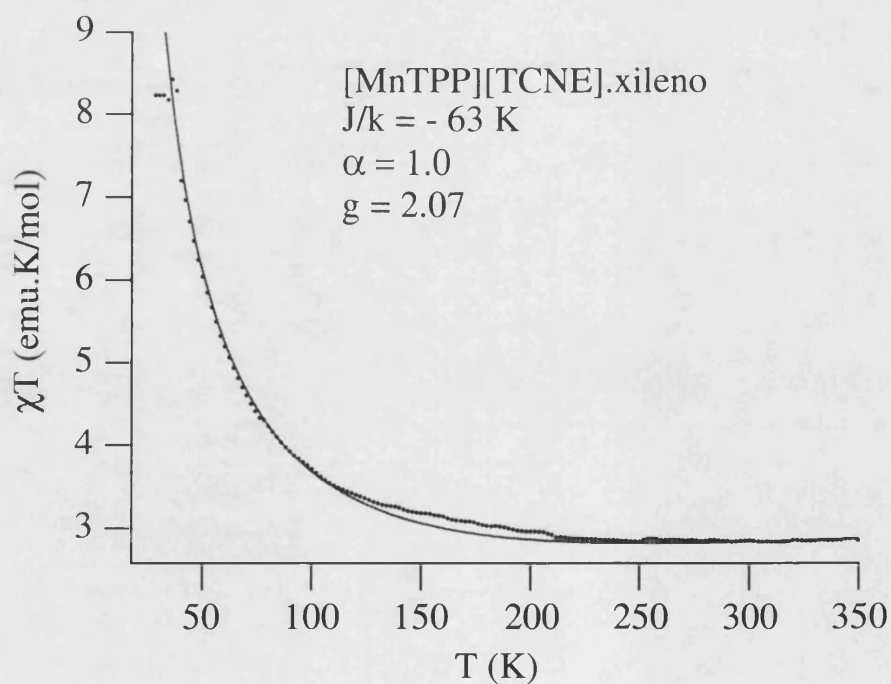


Figura I.74. Dependencia térmica del producto  $\chi T$  para el compuesto  $[\text{MnTPP}][\text{TCNE}].\text{xileno}$  y ajuste teórico con el modelo discutido.

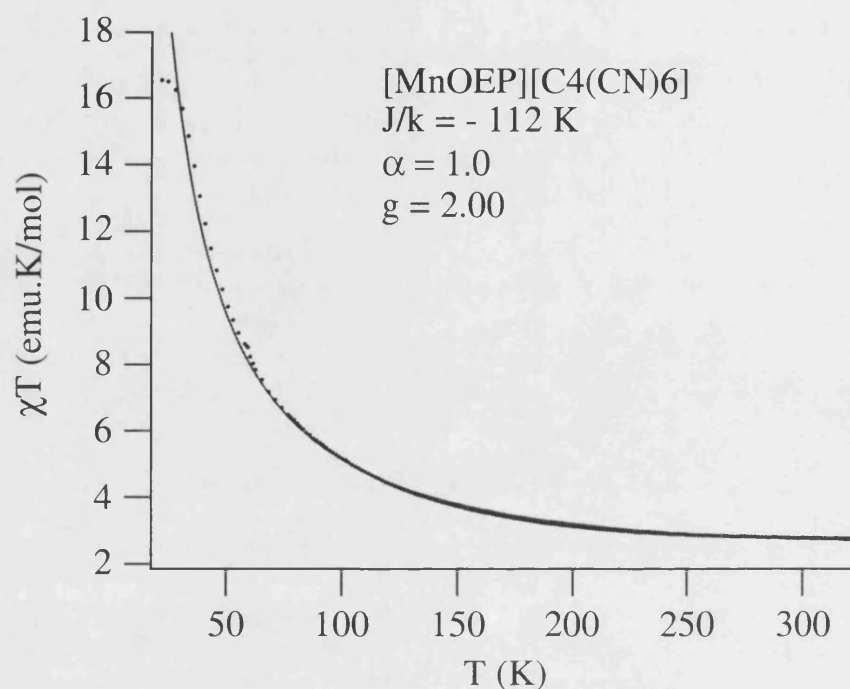


Figura I.75. Dependencia térmica del producto  $\chi T$  para el compuesto  $[\text{MnOEP}][\text{C}_4(\text{CN})_6]$  y ajuste teórico con el modelo discutido.

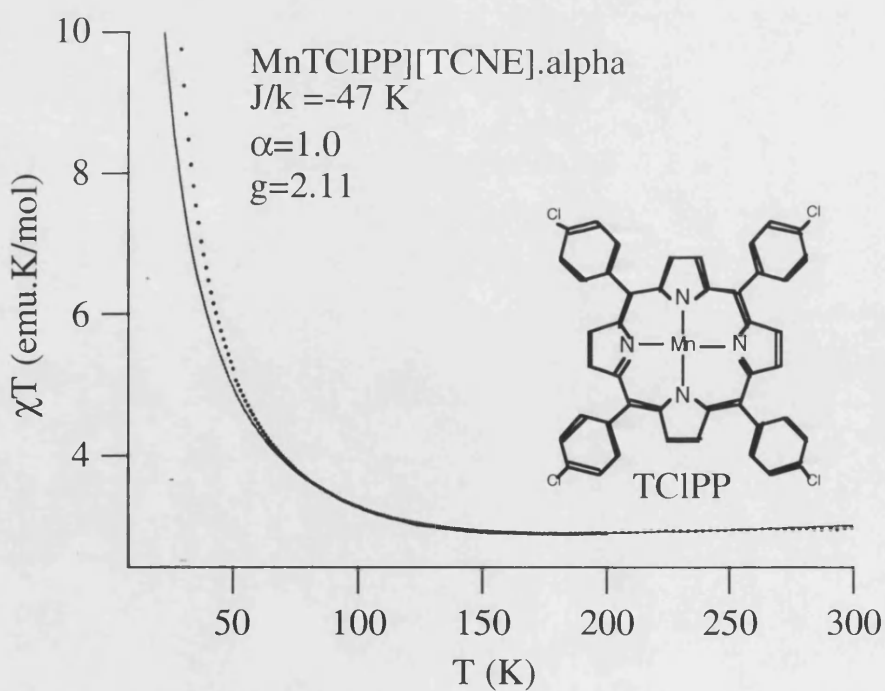


Figura I.76. Dependencia térmica del producto  $\chi T$  para el compuesto  $[\text{MnTCIPP}][\text{TCNE}]$  (fase  $\alpha$ ) y ajuste teórico con el modelo discutido.

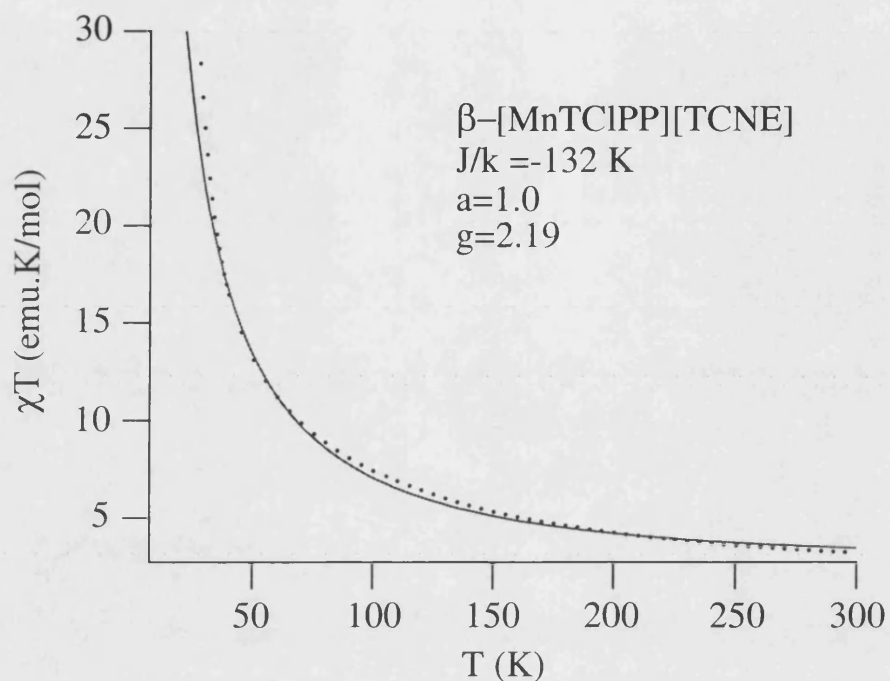


Figura I.77. Dependencia térmica del producto  $\chi T$  para el compuesto  $[\text{MnTCIPP}][\text{TCNE}]$  (fase  $\beta$ ) y ajuste teórico con el modelo discutido.

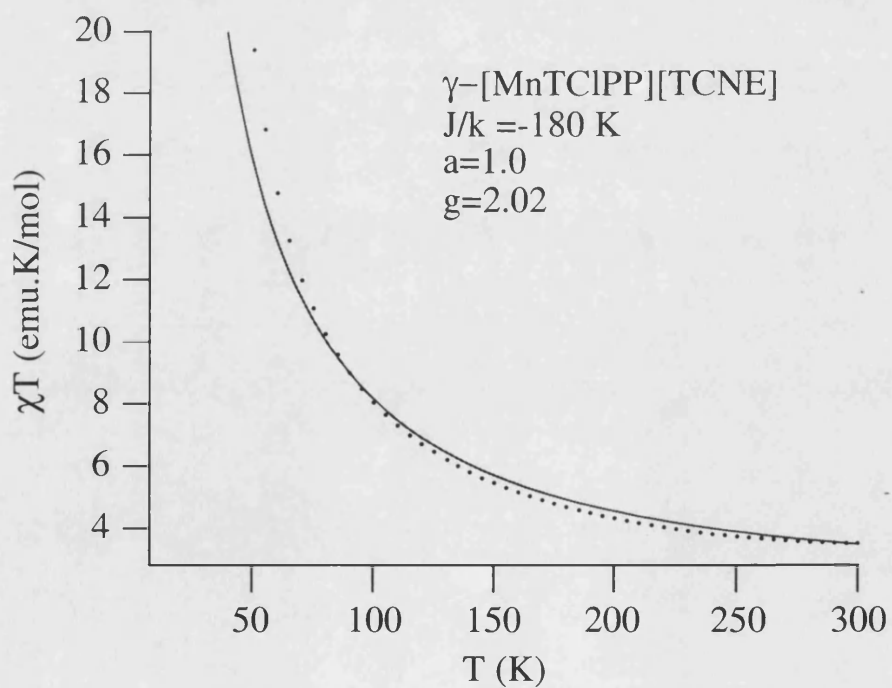
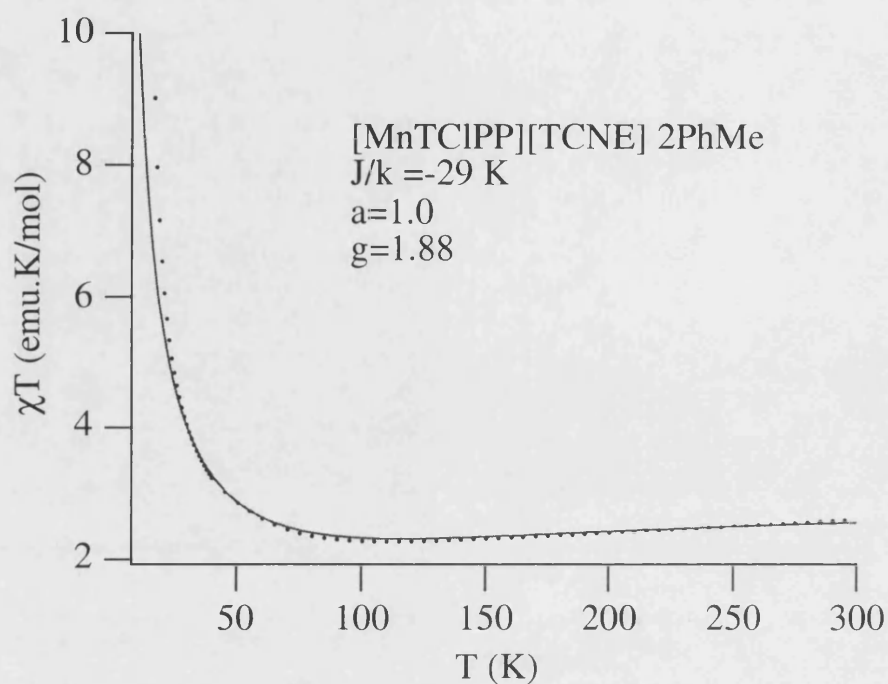
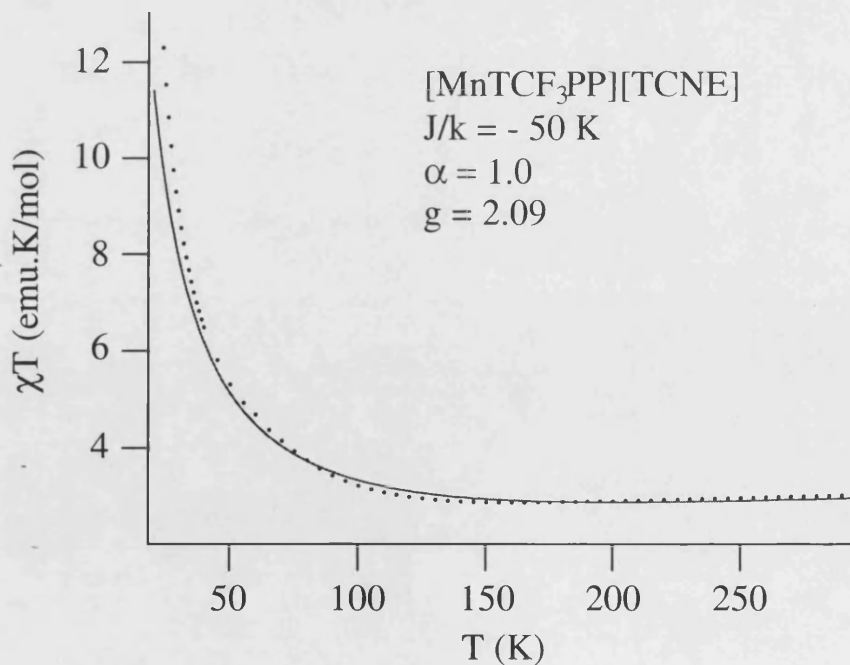


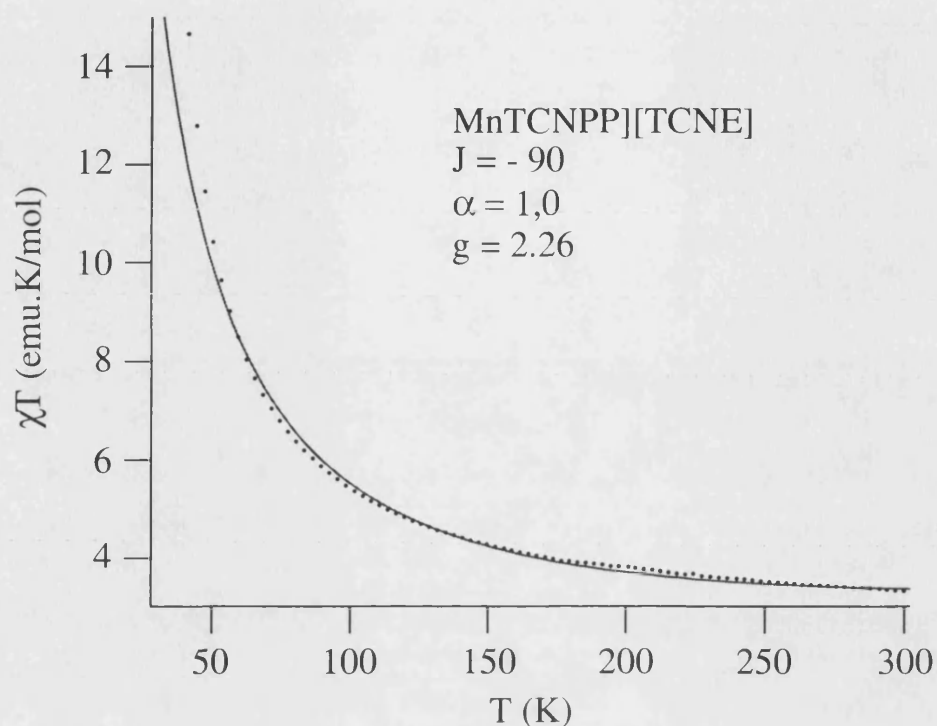
Figura I.78. Dependencia térmica del producto  $\chi T$  para el compuesto  $[\text{MnTCIPP}][\text{TCNE}]$  (fase  $\gamma$ ) y ajuste teórico con el modelo discutido.



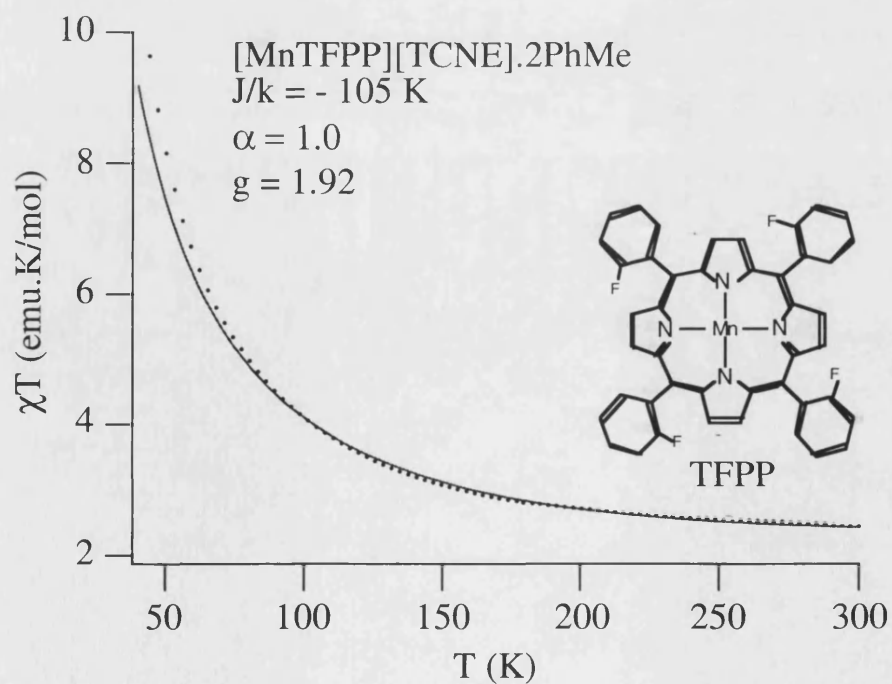
*Figura I.79.* Dependencia térmica del producto  $\chi T$  para el compuesto  $[\text{MnTCIPP}][\text{TCNE}] \cdot 2\text{PhMe}$  y ajuste teórico con el modelo discutido.



*Figura I.80.* Dependencia térmica del producto  $\chi T$  para el compuesto  $[\text{MnTCF}_3\text{PP}][\text{TCNE}] \cdot \gamma$  y ajuste teórico con el modelo discutido.



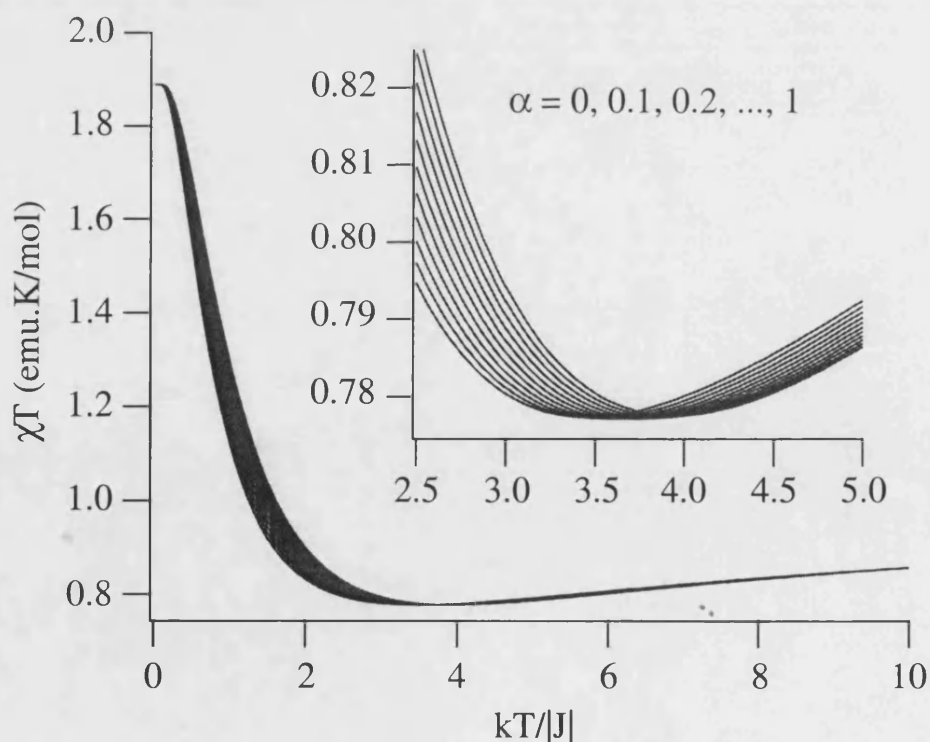
**Figura I.81.** Dependencia térmica del producto  $\chi T$  para el compuesto  $[MnTCNPP][TCNE]$ .  $\gamma$  y ajuste teórico con el modelo discutido.



**Figura I.82.** Dependencia térmica del producto  $\chi T$  para el compuesto  $[MnTFPP][TCNE].2PhMe$ .  $\gamma$  y ajuste teórico con el modelo discutido.

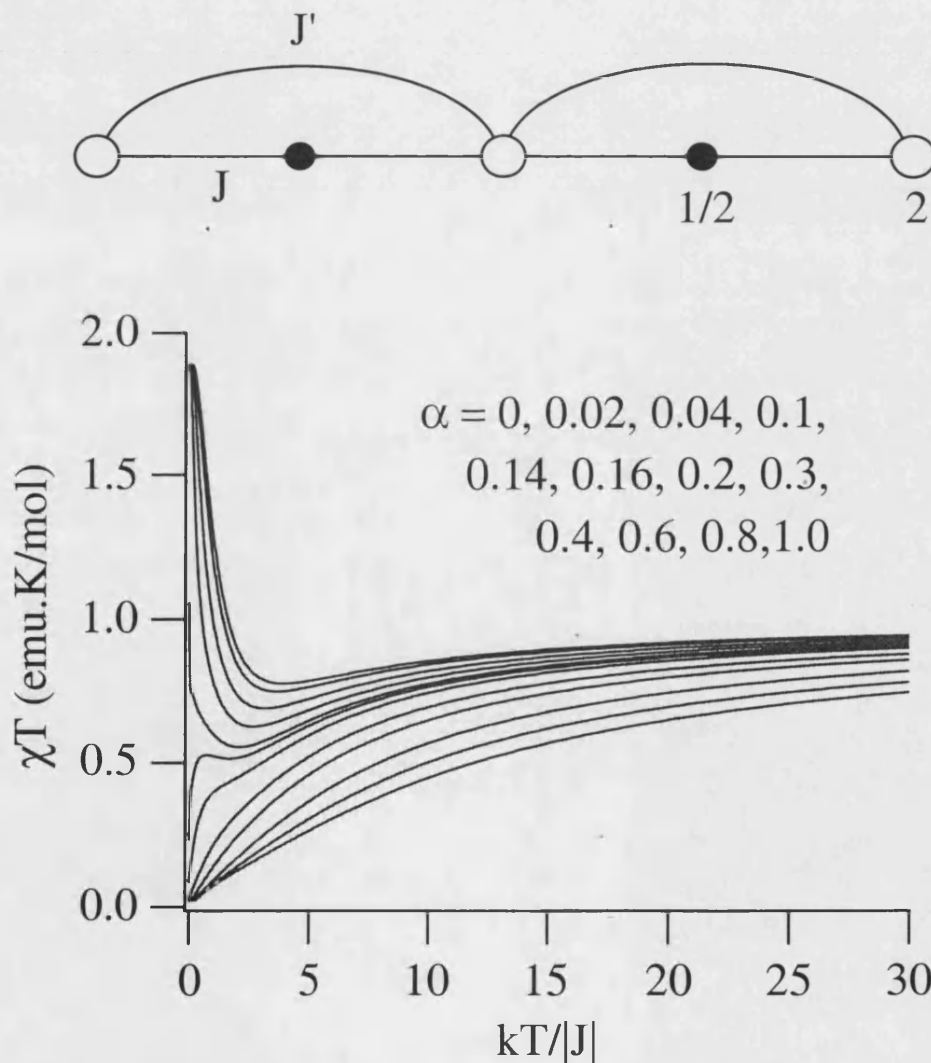
### 1.3.2.3. Cadenas ferrimagnéticas [1/2-2] uniformes con interacción entre segundos vecinos

Otras curvas de esta serie de cadenas metal-radical no pudieron ser ajustadas con el modelo de cadena desarrollado, pues presentaban un mínimo más profundo del esperado. A la vista de la estructura no cabe esperar que estos compuestos presenten una alternancia de interacciones dentro de la cadena, por lo que este hecho puede ser debido a interacciones entre segundos vecinos. Por ello realizamos un estudio de este tipo de cadena en función de la relación  $\alpha = J'/J$ , donde ahora  $J'$  es la interacción de canje entre segundos vecinos, pues todas las interacciones entre primeros vecinos son iguales a  $J$ . La primera posibilidad fue introducir la interacción entre los centros con spin 1/2. Los resultados se muestran en la Figura I.83 para las cadenas cerradas con  $N = 5$ . Esta posibilidad se desechó pues, como puede verse en la figura, esta interacción no produce una reducción de la altura del mínimo. Al aumentar la interacción entre segundos vecinos con spin 1/2 tan solo se observa un pequeño desplazamiento del mínimo hacia temperaturas menores, pero la profundidad y forma del mínimo no se modifica.



**Figura I.83.** Dependencia térmica del producto reducido  $\chi T$  para las cadenas cerradas de  $N = 5$  con interacción entre segundos vecinos  $S = 1/2$  para varios valores del parámetro  $\alpha$ .

A continuación se introdujo la interacción entre segundos vecinos con spin 2. Las curvas obtenidas para varios valores de  $\alpha$  entre 0 y 1 se muestran en la Figura I.84 para las cadenas cerradas de  $N = 5$ . Como puede observarse en este caso existe una variación importante del comportamiento magnético en función de la nueva interacción, llegando incluso a obtenerse un estado fundamental no magnético para relaciones mayores de 0,15. Esta mayor dependencia se debe al mayor valor de los spines acoplados antiferromagnéticamente (2 frente a 1/2). Lo que nos proponemos a continuación, como en los casos anteriormente expuestos, es obtener las expresiones extrapoladas y posteriormente ajustarlas a funciones polinomiales que nos permitan su posterior aplicación.



**Figura I.84.** Dependencia térmica del producto reducido  $\chi T$  para las cadenas cerradas de  $N = 5$  con interacción entre segundos vecinos  $Mn$  para varios valores del parámetro  $\alpha$ .

El problema en este caso, a diferencia de la cadena ferrimagnética sin interacciones entre segundos vecinos, es que no conocemos la expresión clásico-cuántica por lo que no es posible aplicar el método de extrapolación usado anteriormente. No obstante, el caso de la cadena sin interacciones entre segundos vecinos se puede considerar como un caso límite del problema que nos ocupa, por lo que podemos suponer que el tipo de convergencia hacia la cadena infinita será el mismo en toda la serie. Por tanto nuestro primer objetivo será encontrar una buena ley de extrapolación para la cadena sin interacciones entre segundos vecinos y posteriormente aplicarla a los demás casos de la serie.

Se han probado diferentes tipos de leyes de extrapolación polinomial (10), ley de potencia (11) y exponencial (12). La expresión que mejor se ha adaptado para la extrapolación de la curva a infinito es del tipo polinomial,

$$\chi_{\infty}T = \chi_N T + aN^{-b} \quad (10)$$

$$\chi_{\infty}T = \chi_N T + aN^{-b\alpha} \quad (11)$$

$$\chi_{\infty}T = \chi_N T + a b^{-N} \quad (12)$$

donde  $a$  y  $b$  son dos parámetros de ajuste que dependen de  $kT/|J|$ . Esta dependencia se hace a través de un parámetro de convergencia que se define como,

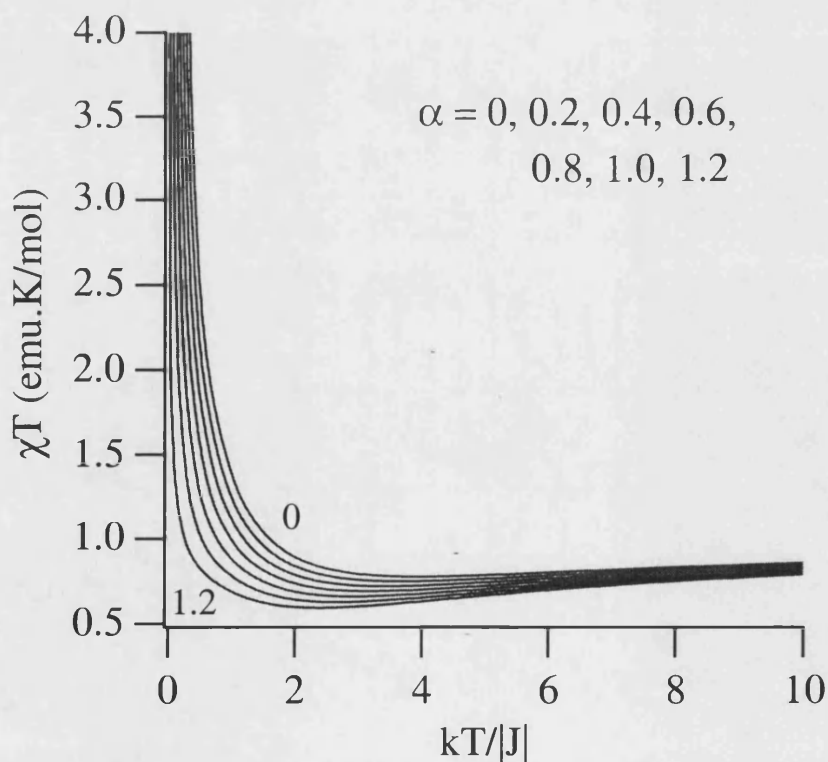
$$c = \frac{|\chi_N T - \chi_{N-1} T|}{|\chi_N T - \chi_{N-2} T|} \quad (13)$$

donde  $c$  varía desde 0 para un sistema donde se ha alcanzado la convergencia, hasta 0.5, en nuestro caso, donde la convergencia de los anillos finitos es muy lenta. Posteriormente, se han ajustado los parámetros  $a$  y  $b$  con expresiones polinómicas en función del grado de convergencia  $c$ . Con estos datos disponemos de una tabla en donde se especifica para cada  $c$  el valor de  $a$  y  $b$ . Ahora lo único que necesitamos es calcular en el sistema problema el valor de  $c$  a cada temperatura (a partir de los datos de  $\chi T$  para los anillos de 3, 4 y 5). Conocido este dato la tabla nos proporciona los valores de  $a$  y  $b$  que, sustituyéndolos en (10), nos van a permitir calcular  $\chi_{\infty}T$  a esta temperatura. El resultado este procedimiento se muestra en la Figura I.85 para diferentes valores de  $\alpha$ . El ajuste de estas curvas a expresiones polinomiales es similar al utilizado anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla I.18. para el intervalo estudiado ( $0.0 \leq \alpha \leq 0.12$ ).



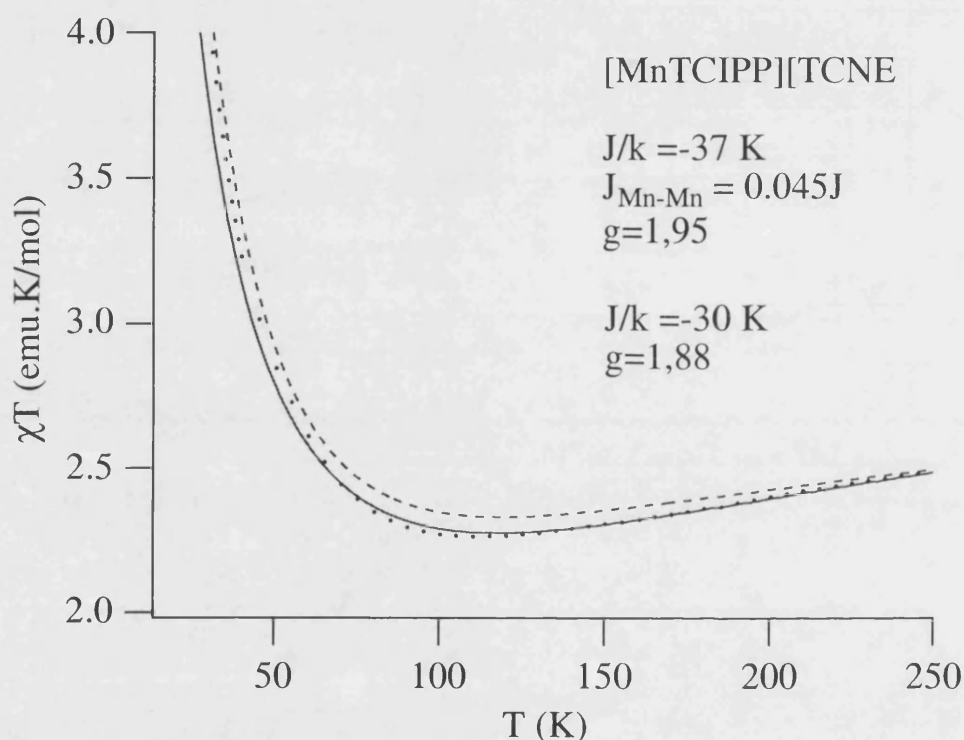
**Tabla I.18.** Coeficientes del ajuste con polinomiales de grado 4, para las curvas con  $\alpha = 0,0$  hasta 0.12.

	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$
<b>A</b>	1	0	0	0	0
<b>B</b>	9.15011	-371.89	6473.56	-52493.3	155729
<b>C</b>	-2.48505	433.262	-8185.06	76456.6	-267241
<b>D</b>	48.6146	-1810.39	31882.6	-263794	804575
<b>E</b>	-0.517846	-26.3204	1170.55	-13844.9	51926.3
<b>F</b>	10.82	-364.224	6462.72	-52560.5	156380
<b>G</b>	17.0253	-195.6	2279.24	130.461	-72154.8
<b>H</b>	14.6123	-701.719	13458.8	-115909	368303
<b>I</b>	-3.37583	161.947	-3092.22	26361	-82524.3
<b>J</b>	0.236382	-12.2558	243.692	-2121.48	6719.28



**Figura I.85.** Dependencia térmica del producto reducido  $\chi T$  para las curvas extrapoladas con interacción entre segundos vecinos  $Mn$  para varios valores del parámetro  $\alpha$ .

Estas ecuaciones se han aplicado al compuesto de la serie de metal-radical [MnTCIPP][TCNE]. El modelo reproduce el comportamiento experimental con el conjunto de valores:  $J/k = -34.5$  K,  $\alpha = 0.05$  y  $g = 1.95$  (ver Figura I.86). En la figura mostramos también el comportamiento esperado para una cadena lineal con interacciones entre próximos vecinos únicamente. Como vemos este último modelo no puede reproducir la *profundidad* del mínimo experimental.

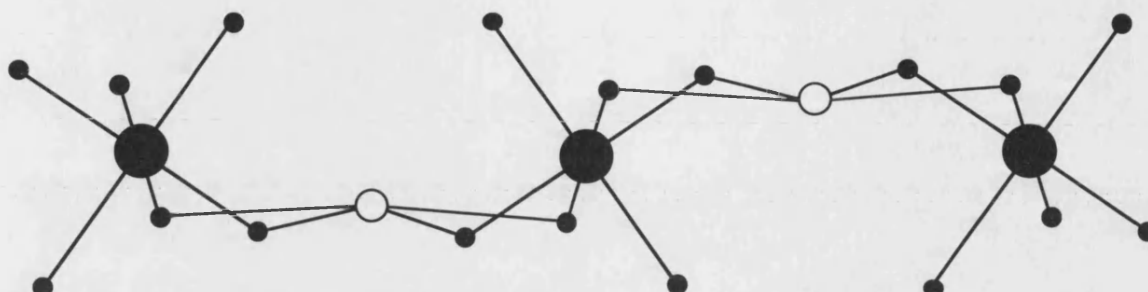


**Figura I.86.** Dependencia térmica del producto  $\chi T$  para el compuesto [MnTCIPP][TCNE] y el ajuste teórico según un modelo que incluye interacciones entre iones Mn(III). En línea discontinua se muestra el comportamiento calculado para una cadena lineal (sin interacciones entre segundos vecinos  $J_{Mn-Mn} = 0$ ).

### I.3.3. Cadena $Sr_3CuPt_{1-x}Ir_xO_6$

Como último ejemplo de tratamiento de cadenas de spin mostraremos la serie  $Sr_3CuPt_{1-x}Ir_xO_6$  (que abreviaremos como [CuPt<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub>]). Esta disolución sólida se caracteriza por presentar cadenas con una alternancia de los cationes Cu<sup>II</sup> y (Pt<sup>II</sup> / Ir<sup>II</sup>) en su estructura (ver Figura I.87). Estos cationes metálicos ocupan dos posiciones de coordinación diferentes: cuadrado plana para el Cu(II) y octaédrica para los metales pesados (Pt/Ir). Desde el punto de

vista magnético esta serie permite pasar de forma continua desde un sistema 1D formado por centros magnéticos de Cu(II) (con  $S = 1/2$ ) separados por un centro no magnético (caso del compuesto [CuPt] ( $x = 0$ )) hasta un sistema formado por dos centros magnéticos alternados de spines  $1/2$  (caso del compuesto [CuIr] ( $x = 1$ )).



*Figura I.87. Estructura de la cadena  $Sr_3CuMO_6$  ( $M = Pr, Ir$ ), en la cual los cationes Cu se representan como círculos blancos y el metal M como círculos negros.*

El compuesto [CuPt] presenta un comportamiento antiferromagnético<sup>69</sup> con un máximo en la susceptibilidad aproximadamente a 40 K que se puede ajustar al modelo de una cadena lineal de Heisenberg antiferromagnética de spines  $1/2$ . Como resultado se obtiene una interacción entre iones Cu(II)  $J_{CuCu}/k = -13$  K. Esta interacción nos indica que, desde el punto de vista magnético, la cadena no es completamente lineal, pues presenta interacciones entre segundos vecinos (recordemos que dos iones Cu(II) se encuentran separados por un ion diamagnético Pt(II)). Por el contrario, en el compuesto [CuIr], el comportamiento es ferromagnético. Esto es debido a que de las interacciones entre los vecinos más próximos,  $J_{CuIr}$ , son ferromagnéticas y dominantes. En las disoluciones sólidas intermedias entre estos dos casos extremos, el comportamiento magnético varía gradualmente desde un comportamiento de tipo antiferromagnético para  $x < 0.5$ , hasta uno ferromagnético para  $x > 0.5$  (Figura I.88).

<sup>69</sup> T.N. Nguyen, D.M. Giaquinta, H.C. zur Loye, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1642.

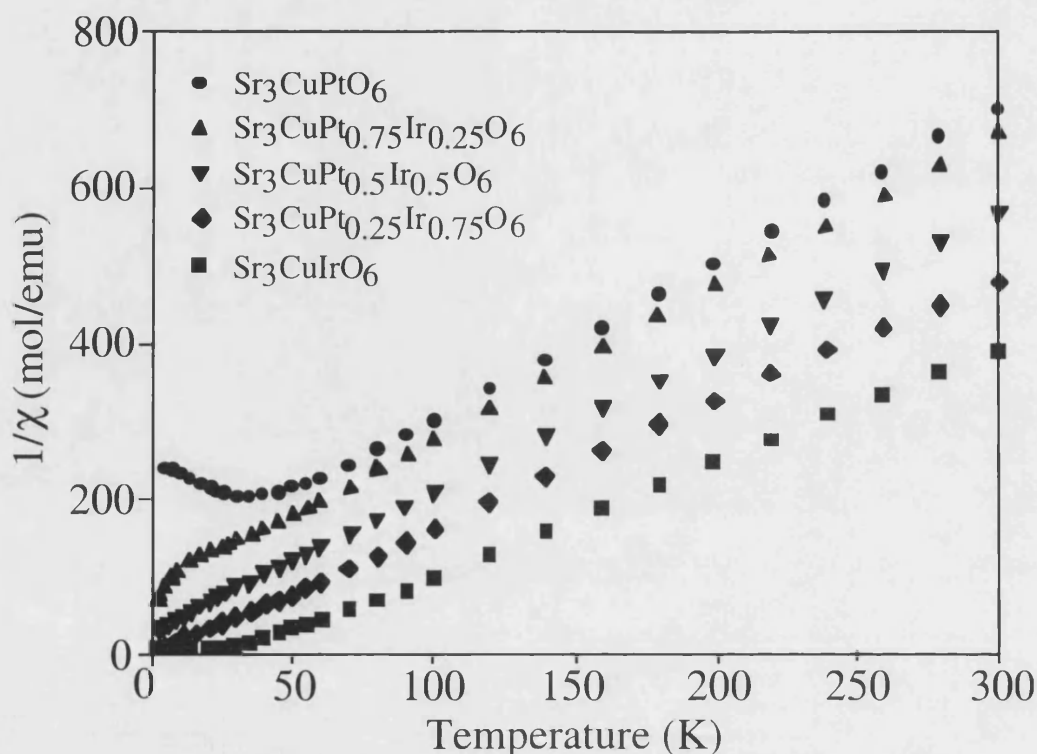
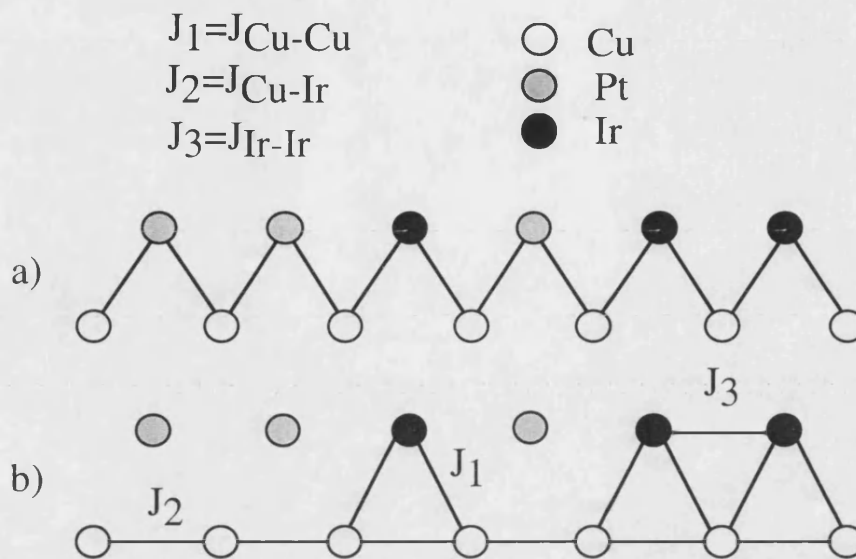


Figura I.88. Inversa de la susceptibilidad para varias componentes de la disolución sólida  $Sr_3CuPt_{1-x}Ir_xO_6$ .

Nguyen *et al.*<sup>70</sup> explicaron el comportamiento de estos sistemas teniendo en cuenta un modelo desarrollado por Furusaki *et al.*<sup>71</sup> para cadenas con interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas aleatorias. Este modelo consigue reproducir la evolución magnética observada en las diferentes disoluciones sólidas de este sistema. Sin embargo, el hecho de considerar una disposición aleatoria de interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas al azar en una cadena lineal no se corresponde con la situación real del presente problema. La situación real es más complicada (e interesante). Si partimos de la cadena con un 100% en Pt, (sistema [CuPt]) el comportamiento magnético muestra la presencia de interacciones antiferromagnética no despreciables entre segundos vecinos  $J_{CuCu}$ . A medida que cambiamos Pr por Ir aparecen interacciones ferromagnéticas entre los primeros vecinos ( $J_{CuIr}$ ) y la posibilidad de interacciones antiferromagnéticas entre segundos vecinos del ion Ir(II), ( $J_{Ir-Ir}$ ). La Figura I.89 muestra el esquema de las interacciones magnéticas dentro de la cadena.

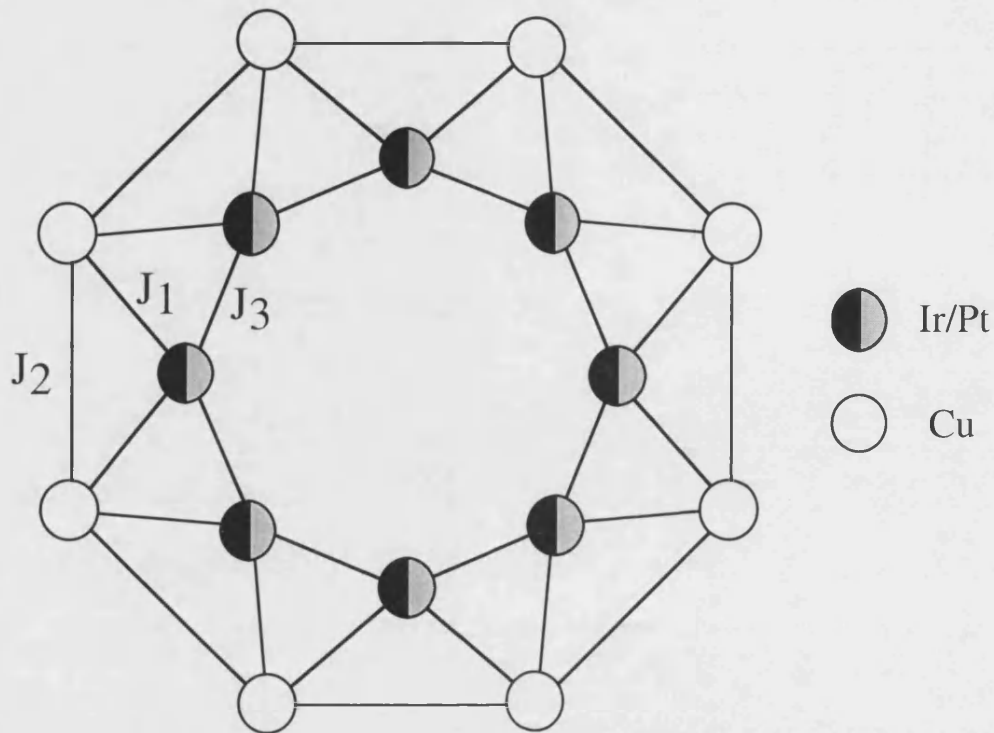
<sup>70</sup> T.N. Nguyen, P.A. Lee, H.C. zur Loye, *Science* **271** (1996) 489.

<sup>71</sup> A. Furusaki, M. Sigrist, P.A. Lee, K. Tanaka, N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 2622.



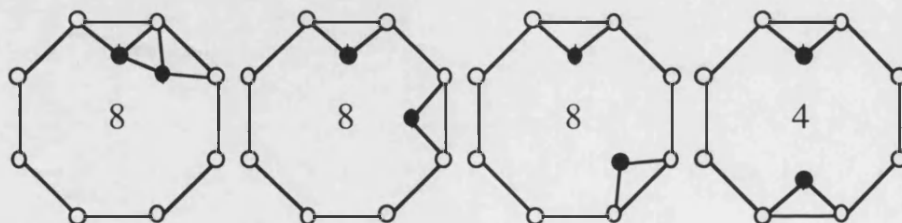
**Figura I.89.** a) Esquema estructural; b) esquema magnético con conexiones entre segundos vecinos.

Nuestro modelo considera el sistema magnético como una cadena doble de triángulos formada por una cadena lineal de Cu y otra de Pt/Ir. Estas dos cadenas interactúan a través de los acoplamientos magnéticos Cu-Ir. La particularidad de este sistema es el carácter magnético de la cadena Pt/Ir puede variar. Esta cadena puede ser no magnética (cuando está formada por Pt(II)) o ser una cadena lineal de spines 1/2 acoplados antiferromagnéticamente (cuando está formada exclusivamente por Ir(II)). Como una situación intermedia, la cadena presenta una disposición aleatoria de posiciones con y sin spin. Para evaluar sus propiedades magnéticas haremos el cálculo sobre una doble cadena cerrada formada por un doble anillo de ocho centros cada uno. La estructura de interacciones de canje sobre la que se va a trabajar se muestra en la Figura I.90.



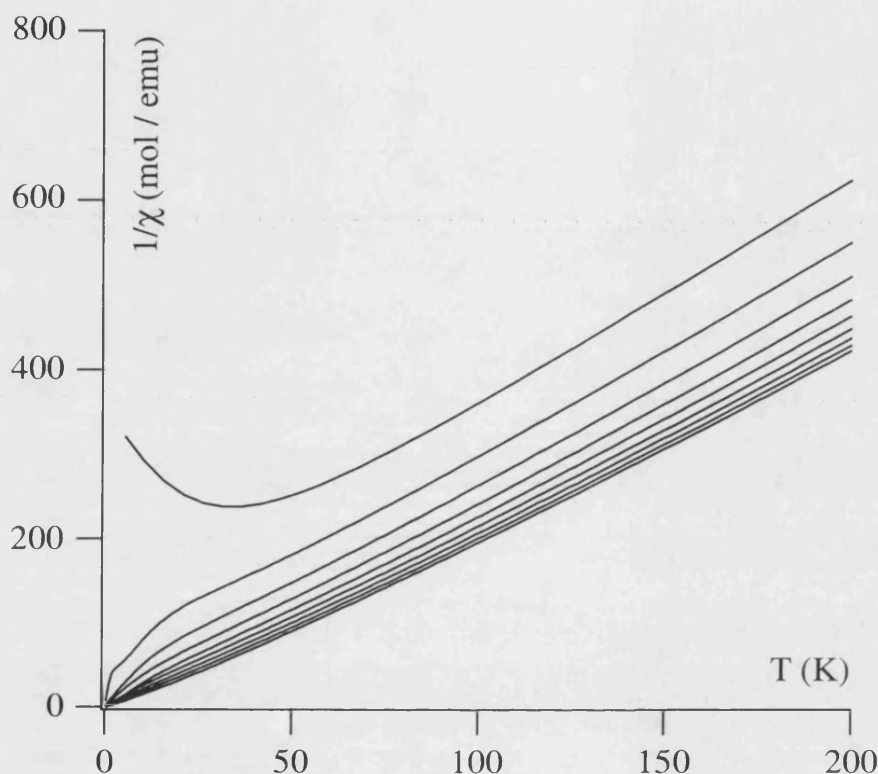
*Figura I.90. Estructura de la cadena doble sobre la que se va a efectuar la modelización de las propiedades magnéticas.*

A la hora de simular la proporción de la cadena de Pt-Ir lo que proponemos es ir llenando esta desde cero a ocho spines  $1/2$ . Así por ejemplo, si introducimos dos spines tendremos una relación  $\text{Cu}/\text{Ir} = 4$ , por lo que la cadena estará dopada al 25% en Ir ( $x = 0.25$ ). Además, se ha tenido en cuenta todas las posibles distribuciones de  $N$  spines sobre las ocho posiciones posibles de la cadena. La susceptibilidad magnética que se quiere determinar será la media ponderada de las susceptibilidades de cada una de estas distribuciones. Por ejemplo, para la cadena de  $x = 0.25$  tendríamos los siguientes casos,



Cada uno tendrá el peso ponderado que se muestra dentro de la figura. Siguiendo este procedimiento se realizó el cálculo para todas las disposiciones posibles y se obtuvieron las

medias ponderadas de la susceptibilidad para cada porcentaje de dopado. El resultado para el juego de parámetros siguientes  $J_2/k = J_3 = -10$  K y  $J_1/|J_2| = 8$  con  $g = 2.00$  se muestra en la Figura I.91.



*Figura I.91. Dependencia de la inversa de la susceptibilidad con la temperatura para las disoluciones sólidas con  $x = 0, 0.125, 0.25, \dots, 0.875$  y  $1$ .*

En ella se puede observar como la tendencia experimental es exactamente reproducida por nuestro modelo. Así, el caso de  $x = 0$  corresponde al de una cadena formada exclusivamente por Cu(II) que implica una interacción AF entre segundos vecinos. Por lo tanto, la representación  $1/\chi$  vs  $T$  presenta un mínimo. Al dopar ligeramente (0.125 y 0.25) la representación muestra una ley de Curie-Weiss a altas temperaturas (con  $\theta < 0$ , que indica un predominio de las interacciones antiferromagnéticas). Alrededor de 20 K estas curvas muestran un cambio de curvatura la cual aumenta para finalmente tender a cero cuando  $T$  se aproxima a 0 K. Cuando el valor  $x$  está alrededor de 0.5 la curva se aproxima a una ley de Curie, y cuando la proporción de Ir es mayoritaria la curva presenta un comportamiento claramente ferromagnético (ley de Curie-Weiss con  $\theta > 0$ ).





## I.4. MODELO TEÓRICO

### I.4.1. Operadores Tensoriales Irreducibles (OTIs)

Los tensores irreducibles<sup>72</sup> ocupan una posición importante en la teoría del momento angular. Bajo las rotaciones del sistema de coordenadas estos tensores se transforman de la misma forma que las funciones de onda del operador momento angular. Esta propiedad nos permite desarrollar métodos muy efectivos de cálculo de los elementos de matriz para diferentes operadores mecano-cuánticos.

Un tensor irreducible  $S^{(k)}$  de orden  $k$  está definido por un conjunto de funciones (o componentes)  $S_q^{(k)}$  con  $q = -k, \dots, k$ , que se transforman entre sí bajo la rotación del sistema de coordenadas. El caso concreto que nos ocupa son los operadores momento angular que son operadores tensoriales irreducibles de orden 1.

El producto tensorial irreducible  $T^{(k)}$  de dos tensores irreducibles  $S^{(k_i)}$  y  $S^{(k_j)}$  de orden  $i$  y  $j$  se define como un tensor irreducible de orden  $k$  cuyos componentes  $T_q^{(k)}$  pueden expresarse en función de las componentes  $S_q^{(k_i)}$  y  $S_q^{(k_j)}$  de acuerdo con,

$$\hat{T}_q^{(k)} \equiv \left\{ \hat{S}^{(k_i)} \otimes \hat{S}^{(k_j)} \right\}_q^{(k)} = \sum_{k_i, k_j} \hat{S}^{(k_i)} \hat{S}^{(k_j)} C_{k_i, q, k_j, q}^{k, q} \quad (14)$$

donde  $C_{k_i, q, k_j, q}^{k, q}$  es un coeficiente de Clebsch-Gordan. Estos coeficientes son los coeficientes de adición de vectores, y pueden calcularse a partir de fórmulas sencillas.

El producto directo de dos tensores irreducibles  $S^{(k_i)}$  y  $S^{(k_j)}$  definen un conjunto de  $(2k_i+1)(2k_j+1)$  componentes del tipo  $S_q^{(k_i)} S_q^{(k_j)}$ . Estas componentes del producto directo son reducibles y pueden expresarse como una combinación lineal de tensores irreducibles  $T_q^{(k)}$ ,

$$S_q^{(k_i)} S_q^{(k_j)} = \sum_{k=|k_i-k_j|}^{k_i+k_j} C_{k_i, q, k_j, q}^{k, q} T_q^{(k)} \quad (15)$$

<sup>72</sup> D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev, V.K. Kherrsonskii, "Quantum Theory of Angular Momentum", World Scientific, Singapur (1988).

El producto escalar de dos tensores irreducibles  $S^{(k_i)}$  y  $S^{(k_j)}$  del mismo orden  $k$  se define como,

$$(S^{(k)} \cdot S^{(k)}) = \sum_q (-1)^{-q} S_q^{(k)} S_{-q}^{(k)} \quad (16)$$

Para evaluar el elemento de matriz de cualquier operador tensorial irreducible  $S^{(k)}$  hacemos uso del teorema de Wigner-Eckart,

$$\langle n'j'm' | \hat{S}_q^{(k)} | njm \rangle = (-1)^{2k} C_{jmkq}^{j'm'} (2j'+1)^{-1/2} \langle n'j' | \hat{S}^{(k)} | nj \rangle \quad (17)$$

donde el sistema cuántico viene caracterizado por el conjunto de números cuánticos  $(njm)$ , donde  $j$  y  $m$  son el momento angular y su proyección, y  $n$  es cualquier otro número cuántico necesario para describir el estado del sistema. El teorema nos indica que la dependencia de cualquier elemento de matriz con respecto a la orientación del sistema de coordenadas respecto de sus proyecciones  $m$ ,  $m'$  y  $q$ , está completamente incluido en el coeficiente de Clebsch-Gordan. Al elemento invariante  $\langle n'j' | \hat{S}^{(k)} | nj \rangle$  se le denomina elemento reducido de matriz.

Si  $\hat{S}_q^{(k)}$  es un operador tensorial irreducible simple, el valor de la matriz reducida viene dado por las siguientes expresiones para los ordenes 0, 1 y 2,

$$\begin{aligned} \langle S' | \hat{S}^{(0)} | S \rangle &= \sqrt{2S+1} \delta_{SS'} \\ \langle S' | \hat{S}^{(1)} | S \rangle &= \sqrt{S(S+1)(2S+1)} \delta_{SS'} \\ \langle S' | \hat{S}^{(2)} | S \rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} \sqrt{(2S+3)(2S+1)(S+1)S(2S-1)} \delta_{SS'} \\ \langle S' | \hat{S}^{(2)} | S \rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}} \sqrt{(2S+3)(2S+1)(S+1)S(2S-1)} \delta_{SS'} \end{aligned} \quad (18)$$

Si por el contrario el operador tensorial irreducible es un producto de tensores irreducibles es necesario un paso previo que desacople los dos tensores irreducibles. La expresión que nos da el desacoplamiento de dos operadores tensoriales irreducibles es la siguiente,

$$\begin{aligned} \langle S'_1 S'_2 S' | \left\{ \hat{S}^{(k_1)} \otimes \hat{S}^{(k_2)} \right\}_q^{(k)} | S_1 S_2 S \rangle &= \sqrt{(2S+1)(2S'+1)(2k+1)} \times \\ &\times \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k \\ S'_1 & S'_2 & S' \\ S_1 & S_2 & S \end{Bmatrix} \langle S'_1 | \hat{S}^{(k_1)} | S_1 \rangle \langle S'_2 | \hat{S}^{(k_2)} | S_2 \rangle \end{aligned} \quad (19)$$

donde  $\left\{ \begin{matrix} \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \end{matrix} \right\}$  es un símbolo 9j. Los símbolos 9j están asociados a los coeficientes de la

transformación unitaria que conecta dos funciones correspondientes a diferentes esquemas de acoplamiento entre cuatro momentos. El valor de estos símbolos está tabulado o puede obtenerse a partir de fórmulas.

### I.4.2. Hamiltoniano Generalizado de Spin

Como hemos visto los operadores tensoriales irreducibles nos ofrecen la posibilidad de calcular eficazmente los elementos de matriz de un sistema cuántico. En este apartado vamos a hacer uso de las propiedades de estos operadores para evaluar los niveles de energía y otras propiedades de un sistema de N spines interaccionando.

Nuestro sistema magnético está definido por N centros y en cada uno de ellos situamos un spin  $S_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ), donde el spin asociado a cada centro en un caso general pueden ser diferente. Para definir nuestras funciones base acoplamos estos spines entre sí de forma sucesiva, en forma de cadena,  $S_1 + S_2 = \tilde{S}_2$ ,  $\tilde{S}_2 + S_3 = \tilde{S}_3, \dots, \tilde{S}_{N-1} + S_N = S$ , donde  $\tilde{S}_2 = S_{12}$ ,  $\tilde{S}_3 = S_{123}$ , etc. son los spines intermedios del sistema, y SM es el spin total y su proyección. Las funciones base se denotan como,

$$\left| S_1 S_2(\tilde{S}_2) S_3(\tilde{S}_3) \dots S_{N-1}(\tilde{S}_{N-1}) S_N M \right\rangle \equiv \left| (\tilde{S}) SM \right\rangle \quad (20)$$

donde  $(\tilde{S})$  representa es conjunto de spines intermedios posibles  $\tilde{S}_k$  con  $k = 2, 3, \dots, N-1$

Cualquier interacción en el sistema se puede expresar en forma de uno de los términos de un hamiltoniano de spin generalizado de la siguiente forma,

$$\hat{H}_S = \sum_{k_1 k_2 \dots k_N} \sum_{\tilde{k}_1 \tilde{k}_2 \dots \tilde{k}_{N-1}} \sum_{kq} C_q^{(k)}(k_1 k_2(\tilde{k}_2) \dots k_{N-1}(\tilde{k}_{N-1}) k_N) \hat{T}_q^{(k)}(k_1 k_2(\tilde{k}_2) \dots k_{N-1}(\tilde{k}_{N-1}) k_N) \quad (21)$$

donde  $\hat{T}_q^{(k)}(k_1 k_2(\tilde{k}_2) \dots k_{N-1}(\tilde{k}_{N-1}) k_N)$  es la componente q del operador tensorial irreducible de orden k que proviene del acoplamiento sucesivo (en el mismo orden que en las funciones base se han acoplado los spin) de los operadores tensoriales irreducibles  $\hat{S}^{(k_i)}(i)$  que actúan sobre el espacio de spin individual de cada centro ( $i = 1, 2, \dots, N$ ),

$$\hat{T}_q^{(k)}(k_1 k_2(\tilde{k}_2) \dots k_{N-1}(\tilde{k}_{N-1}) k_N) = \left\{ \dots \left\{ \hat{S}^{(k_1)}(1) \otimes \tilde{S}^{(k_2)} \right\}^{(\tilde{k}_2)} \dots \otimes \hat{S}^{(k_{N-1})}(N-1) \right\}^{(\tilde{k}_{N-1})} \otimes \hat{S}^{(k_N)}(N) \Bigg\}_q^{(k)} \quad (22)$$

El parámetro  $C_q^{(k)}(k_1 k_2(\tilde{k}_2) \dots k_{N-1}(\tilde{k}_{N-1}) k_N)$  es un coeficiente numérico que más adelante se definirá para cada tipo de interacción.

Aplicando las propiedades de los operadores tensoriales irreducibles vistas en el apartado anterior, en particular el teorema de Wigner-Eckart (eq. (17)) y el proceso de desacoplamiento (eq. (19)), podemos obtener el valor de cualquier elemento de matriz del hamiltoniano de spin generalizado con la siguiente expresión,

$$\left\langle (\tilde{S}) S \right| \hat{T}_q^{(k)}(k_1 k_2(\tilde{k}_2) \dots k_{N-1}(\tilde{k}_{N-1}) k_N) \left| (\tilde{S}) S \right\rangle = (-1)^{2k} C_{jmkq}^{jm'} (2j'+1)^{-1/2} \times \\ \times \left\langle S_N \parallel \hat{S}^{(k)} \parallel S_N \right\rangle \prod_{i=1}^{N-1} \left\{ [\tilde{k}_{i+1}] [\tilde{S}_{i+1}] [\tilde{S}'_{i+1}] \right\}^{1/2} \left\langle S_i \parallel \hat{S}^{(k_i)} \parallel S_i \right\rangle \begin{Bmatrix} \tilde{k}_i & k_{i+1} & \tilde{k}_{i+1} \\ \tilde{S}_i & S_{i+1} & \tilde{S}'_{i+1} \\ \tilde{S} & S_{i+1} & \tilde{S}_{i+1} \end{Bmatrix} \quad (23)$$

El siguiente paso es asociar a cada tipo de interacción un operador tensorial irreducible  $\hat{T}_q^{(k)}$  o una combinación de los mismos, con sus correspondientes coeficientes  $C_q^{(k)}$ . A continuación, iré introduciendo los diferentes términos del hamiltoniano de canje y lo expresaré en función de tensores irreducibles.

#### 1.4.2.1. Término bilineal

La interacción bilineal de HDVV (o canje isótropo) se expresa convencionalmente de la siguiente forma,

$$\hat{H}_O = -2 \sum_{i,f} J_{if} \hat{S}_i \hat{S}_f \quad (24)$$

donde  $\hat{S}_i$  es el operador total de spin del ion  $i$  y  $J_{if}$  es el parámetro de canje multielectrónico entre los centros  $i$  y  $j$ . Este término es aplicable bajo la condición de interacción entre iones con estados de spin no degenerados orbitalmente. Según el modelo de Anderson<sup>73</sup> el

<sup>73</sup> P.W. Anderson, Phys. Rev. **115** (1959) 2; P.W. Anderson, Sol. State Phys. **14** (1963) 99; P.W. Anderson, "Magnetism" Academic Press, Nueva York, (1963).

hamiltoniano HDVV aparece teniendo en cuenta el canje potencial bielectrónico en primer orden de perturbación, mientras que el canje cinético se considera en segundo orden de perturbación.

Como hemos visto antes, el spin total de cada centro se comporta como un tensor irreducible de orden 1, y el producto escalar de dos spines se puede derivar de la expresión (16),

$$\hat{\hat{S}}\hat{S} = -\hat{S}_1^{(1)}\hat{S}_{-1}^{(1)} + \hat{S}_0^{(1)}\hat{S}_0^{(1)} - \hat{S}_{-1}^{(1)}\hat{S}_1^{(1)} \quad (25)$$

Teniendo en cuenta la expresión (14), el producto tensorial de dos tensores irreducibles de orden 1 se puede expresar como,

$$\{\hat{S}^{(1)} \otimes \hat{S}^{(1)}\}_0^{(0)} = (3)^{-1/2} [\hat{S}_1^{(1)}\hat{S}_{-1}^{(1)} - \hat{S}_0^{(1)}\hat{S}_0^{(1)} + \hat{S}_{-1}^{(1)}\hat{S}_1^{(1)}] \quad (26)$$

por lo que el producto escalar difiere del producto tensorial de orden cero en un único factor numérico,

$$\hat{\hat{S}}\hat{S} = -\sqrt{3} \{\hat{S}^{(1)} \otimes \hat{S}^{(1)}\}_0^{(0)} \quad (27)$$

Por tanto, podemos expresar el hamiltoniano asociado al canje isótropo de la siguiente forma,

$$\hat{H}_O = 2\sqrt{3} \sum_{i,f} J_{if} \hat{T}^{(0)}(11|if) \quad (28)$$

donde  $\hat{T}^{(0)}(11|if)$  es una representación simplificada del operador tensorial irreducible  $\hat{T}_q^{(k)}(k_1 k_2(\tilde{k}_2) \dots k_{N-1}(\tilde{k}_{N-1}) k_N)$  que contiene toda la información necesaria para su evaluación. En este caso concreto, nos indica que  $k_i = k_j = 1$ , y el resto de ordenes individuales son cero,  $k_f = 0$ , si  $f \neq i, j$ . El orden del tensor irreducible total es cero,  $k = 0$ . Para obtener el orden de los tensores irreducibles intermedios bastaría con aplicar la regla del triángulo,  $|\tilde{k}_{i-1} - k_i| \leq \tilde{k}_i \leq \tilde{k}_{i-1} + k$ . Por último, se puede ver en la expresión (27) que el coeficiente  $C_q^{(k)}(k_1 k_2(\tilde{k}_2) \dots k_{N-1}(\tilde{k}_{N-1}) k_N)$  en este caso es  $2\sqrt{3}$ .

### 1.4.2.2. Canje bicuadrático

El canje bicuadrático fue introducido por Shrodinger<sup>74</sup> como consecuencia de llevar la perturbación hasta el grado cuarto en la teoría de Anderson. Representa la mezcla del estado fundamental con estados excitados mediante un proceso de doble transferencia. Este término se expresa habitualmente de la forma siguiente,

$$\hat{H}_{BQ} = - \sum_{i,f} j_{if} \left( \hat{S}_i \hat{S}_f \right)^2 \quad (29)$$

donde  $j_{if}$  son los parámetros de canje bicuadrático, y se estima que la magnitud de estos parámetros es alrededor del 1% del parámetro de canje bilineal. Por simplicidad y con el objeto de reducir el número de parámetros semiempíricos solamente las interacciones entre dos spines se tienen en cuenta, las contribuciones con tres spines como  $(S_i S_k)(S_i S_f)$  que aparecen en sistemas con tres o más centros, y las interacciones de cuatro centros como  $(S_i S_k)(S_f S_l)$  (que aparecen en tetrámeros o sistemas de mayor nuclearidad) se omiten en esta evaluación.

Siguiendo el razonamiento utilizado en el caso isótropo, y teniendo en cuenta en este caso la expresión del producto tensorial de dos tensores irreducibles de segundo orden, obtenemos

$$\sqrt{5} \{ S^{(2)}(i) \otimes S^{(2)}(f) \}^{(0)} = \left( \bar{S}_i \bar{S}_f \right)^2 + \frac{1}{2} \left( \bar{S}_i \bar{S}_f \right) - \frac{1}{3} S_0^2 (S_0^2 + 1)^2 \quad (30)$$

donde el último sumando  $\left[ \frac{1}{3} S_0^2 (S_0^2 + 1)^2 \right]$  es una constante que desplaza todos los niveles en la misma cantidad, por lo que lo eliminaremos del hamiltoniano. La expresión final que se obtiene es la siguiente,

$$\hat{H}_{BQ} = \sum_{if} j_{if} \left[ \sqrt{5} \hat{T}^{(0)}(22|if) + \frac{\sqrt{3}}{2} \hat{T}^{(0)}(11|if) \right] \quad (31)$$

Se puede ver que este hamiltoniano tiene una contribución isotrópica del tipo HDVV por lo que podemos definir un parámetro isotrópico efectivo  $\tilde{J}$  expresado como,

$$\tilde{J} = J - \frac{1}{4} j \quad (32)$$

<sup>74</sup> E. Schrödinger, *Proc. R. Irish. Acad.* **47** (1941) 39.

## I.4.2.3. Canje anisótropo

El término de canje anisótropo en su forma más general (triaxial) viene dada por

$$\hat{H}_{AN} = -2 \sum_{i,f} \sum_a J_{if}^a \hat{S}_i^a \hat{S}_f^a \quad (33)$$

donde  $\alpha = x, y, z$ . Su origen es la mezcla de estados excitados degenerados orbitalmente con el estado fundamental a través de un acoplamiento de spin-órbita de tercer orden.

Para expresar los productos  $\hat{S}_i^a \hat{S}_f^a$  en forma de tensores irreducibles necesitamos hacer uso de la equivalencia entre las componentes esféricas de un vector y las componentes de un tensor irreducible de orden 1.

$$\begin{aligned} \hat{S}^x &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{S}_{-1} - \hat{S}_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{S}_{-1}^{(1)} - \hat{S}_1^{(1)}) \\ \hat{S}^y &= \frac{i}{\sqrt{2}} (\hat{S}_{-1} + \hat{S}_1) = \frac{i}{\sqrt{2}} (\hat{S}_{-1}^{(1)} + \hat{S}_1^{(1)}) \\ \hat{S}^z &= \hat{S}_0 = \hat{S}_0^{(1)} \end{aligned} \quad (34)$$

Operando podemos obtener cada uno de los productos  $\hat{S}_i^a \hat{S}_f^a$  en función de las componentes del tensor irreducible de orden 1,

$$\begin{aligned} \hat{S}^x \hat{S}^x &= \frac{1}{2} [\hat{S}_{-1}^{(1)} \hat{S}_{-1}^{(1)} + \hat{S}_1^{(1)} \hat{S}_1^{(1)} - \hat{S}_1^{(1)} \hat{S}_{-1}^{(1)} - \hat{S}_{-1}^{(1)} \hat{S}_1^{(1)}] \\ \hat{S}^y \hat{S}^y &= \frac{1}{2} [\hat{S}_{-1}^{(1)} \hat{S}_{-1}^{(1)} + \hat{S}_1^{(1)} \hat{S}_1^{(1)} + \hat{S}_1^{(1)} \hat{S}_{-1}^{(1)} + \hat{S}_{-1}^{(1)} \hat{S}_1^{(1)}] \\ \hat{S}^z \hat{S}^z &= \hat{S}_0^{(1)} \hat{S}_0^{(1)} \end{aligned} \quad (35)$$

Ahora cada uno de los términos  $\hat{S}_q^{(1)} \hat{S}_q^{(1)}$  no son tensores irreducibles por lo que se les debe aplicar la expresión (15) que los relaciona con una combinación lineal de tensores irreducibles. Estas expresiones son las siguientes,

$$\begin{aligned} \hat{S}_0^{(1)} \hat{S}_0^{(1)} &= -\frac{1}{\sqrt{3}} \{ \hat{S}^{(1)} \otimes \hat{S}^{(1)} \}_0^{(0)} + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \{ \hat{S}^{(1)} \otimes \hat{S}^{(1)} \}_0^{(2)} \\ \hat{S}_1^{(1)} \hat{S}_1^{(1)} &= \{ \hat{S}^{(1)} \otimes \hat{S}^{(1)} \}_2^{(2)} \\ \hat{S}_{-1}^{(1)} \hat{S}_{-1}^{(1)} &= \{ \hat{S}^{(1)} \otimes \hat{S}^{(1)} \}_{-2}^{(2)} \\ \hat{S}_1^{(1)} \hat{S}_{-1}^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \{ \hat{S}^{(1)} \otimes \hat{S}^{(1)} \}_0^{(0)} + \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \hat{S}^{(1)} \otimes \hat{S}^{(1)} \}_0^{(1)} + \frac{1}{\sqrt{6}} \{ \hat{S}^{(1)} \otimes \hat{S}^{(1)} \}_0^{(2)} \\ \hat{S}_{-1}^{(1)} \hat{S}_1^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{3}} \{ \hat{S}^{(1)} \otimes \hat{S}^{(1)} \}_0^{(0)} - \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \hat{S}^{(1)} \otimes \hat{S}^{(1)} \}_0^{(1)} + \frac{1}{\sqrt{6}} \{ \hat{S}^{(1)} \otimes \hat{S}^{(1)} \}_0^{(2)} \end{aligned} \quad (36)$$

Finalmente, substituyendo estas expresiones en (32) y (33) obtenemos la expresión para el canje anisótropo,

$$\hat{H}_{AN} = 2 \sum_{if} J_{if}^a \hat{T}^{(0)}(11|if) + 2 \sum_{if} J_{if}^u \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \hat{T}_2^{(2)}(11|if) + \hat{T}_{-2}^{(2)}(11|if) \right] + 2 \sum_{if} J_{if}^v \hat{T}_0^{(2)}(11|if) \quad (37)$$

donde los parámetros de canje vienen definidos como,

$$\begin{aligned} J_{if}^a &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left( J_{if}^x + J_{if}^y + J_{if}^z \right) \\ J_{if}^u &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( J_{if}^y - J_{if}^x \right) \\ J_{if}^v &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left( J_{if}^x + J_{if}^y - 2J_{if}^z \right) \end{aligned} \quad (38)$$

#### I.4.2.4. Canje antisimétrico

Este término introducido por Dzialoshinski<sup>75</sup> y Moriya<sup>76</sup> tiene su origen en el acoplamiento-spin-órbita, pero en este caso a través de una perturbación de segundo orden. Su principal consecuencia es la aparición del canting entre los spines lo que origina el débil ferromagnetismo observado algunos materiales<sup>77</sup>. Este término se define de la siguiente forma,

$$\hat{H}_{AS} = \sum_{ij} \vec{G}_{ij} \left[ \hat{S}_i \times \hat{S}_j \right] \quad (39)$$

donde  $\vec{G}_{ij}$  es un vector antisimétrico. En este caso el producto vectorial está relacionado con el producto tensorial de orden 1 por la siguiente expresión,

$$\left[ \hat{S}_i \times \hat{S}_j \right] = -\sqrt{2} i \left\{ \hat{S}_i^{(1)} \otimes \hat{S}_j^{(1)} \right\}^{(1)} \quad (40)$$

Por lo que la expresión final es la siguiente,

$$\hat{H}_{AS} = -\sqrt{2} i \sum_{ij} \vec{G}_{ij} T^{(1)}(11|ij) \quad (41)$$

<sup>75</sup> I. Dzialoshinski, *Phys. Chem.* **4** (1958) 241.

<sup>76</sup> T. Moriya, *Phys. Rev.* **117** (1960) 635; T. Moriya, *Phys. Rev.* **120** (1960) 91.

<sup>77</sup> R.L. Carlin, "Magnetochemistry", Springer-Verlag, Berlin (1986).



#### I.4.2.5. Anisotropía local

La forma convencional de expresar este término es la siguiente,

$$\hat{H}_{\text{ZFS}} = \sum_i \left[ D_i \hat{S}^z{}^2 + E_i \left( \hat{S}^x{}^2 - \hat{S}^y{}^2 \right) \right] \quad (42)$$

Usando las expresiones (35) y (36) llegamos a la siguiente expresión,

$$\hat{H}_{\text{ZFS}} = \sum_i D_i \left( -\frac{1}{\sqrt{3}} T_0^{(0)}(1|i) + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} T_0^{(2)}(1|i) \right) + \sum_i E_i \left( T_2^{(2)}(1|i) + T_{-2}^{(2)}(1|i) \right) \quad (43)$$

donde  $\hat{T}_q^{(k)}(1|i)$  es una representación simplificada del operador tensorial irreducible  $\hat{T}_q^{(k)}(k_1 k_2 (\tilde{k}_2) \dots k_{N-1} (\tilde{k}_{N-1}) k_N)$  que contiene toda la información necesaria para su evaluación. En este caso concreto nos indica que  $k_i = 1$ , y el resto de órdenes individuales son cero,  $k_f = 0$ , si  $f \neq i$ . El orden del tensor irreducible total es  $k$ . Los órdenes intermedios se obtienen aplicando la regla del triángulo.

#### I.4.3. Funciones generalizadas del sistema

Una vez calculados los diferentes elementos de matriz para cada interacción, la matriz de energías se diagonaliza obteniendo las funciones y vectores propios del sistema. Cabe en este punto diferenciar entre dos tipos de sistemas: los isótopos que únicamente tienen interacciones isotropas (canje isotópico y bicuadrático) y los anisótopos que además tienen alguno de los otros tipos de interacciones descritas en los apartados anteriores. Si asumimos que nuestro sistema posee interacciones tanto isotrópicas como anisotrópicas, las funciones del sistema deben tener la forma general de combinación lineal de funciones base  $\left| (\tilde{S})SM \right\rangle$ ,

$$|v\rangle = \sum_{(\tilde{S})SM} \left\langle (\tilde{S})SM | v \right\rangle \left| (\tilde{S})SM \right\rangle \quad (44)$$

donde  $\left\langle (\tilde{S})SM | v \right\rangle$  son los coeficientes de la combinación lineal. Estos coeficientes provienen de resolver el problema de vectores propios del hamiltoniano de spin del sistema.

En el caso particular de hamiltonianos que incluyen únicamente términos isótopos los números cuánticos totales SM son válidos y las funciones del sistema tienen la forma general siguiente,

$$|vSM\rangle = \sum_{(\tilde{S})} \langle (\tilde{S})S | vS \rangle |(\tilde{S})SM\rangle \quad (45)$$

donde v enumera los niveles de energía con el mismo número cuántico S y  $\langle (\tilde{S})S | vS \rangle$  son las componentes de los vectores propios de la matriz de canje expresada en la base de funciones descrita en la eq. (20). La suma se realiza sobre todo el conjunto de spines intermedios  $(\tilde{S})$  que pueden dar lugar al spin total S.

#### 1.4.4. Funciones adaptadas por simetría

La dimensión de las matrices a diagonalizar crecen exponencialmente con el incremento de la nuclearidad del sistema, convirtiéndose en el principal problema que restringe la aplicabilidad de este método a sistemas de alta nuclearidad. Una solución para este problema es hacer uso de las propiedades de simetría puntual que posee el sistema<sup>78</sup>. La utilización de la simetría puntual nos permite una clasificación por simetría de las funciones base y por lo tanto una reducción del tamaño de las matrices a diagonalizar.

En sistemas isótopos, la matriz de energías está dispuesta en bloques de acuerdo con el spin total del sistema y su proyección, SM, y por la representación irreducible  $\Gamma$  del grupo puntual de simetría al que pertenece el sistema. El operador del grupo puntual produce un intercambio de posiciones (permutación de los orbitales en los determinantes de Slater) mezclando las funciones  $|(\tilde{S})SM\rangle$  con diferentes  $(\tilde{S})$  pertenecientes al mismo espacio SM:

$$\hat{R}|(\tilde{S})SM\rangle = \sum_{\tilde{S}'} G_{\tilde{S}\tilde{S}'}(\hat{R}) |(\tilde{S}')SM\rangle \quad (46)$$

donde G es la matriz de  $\hat{R}$  en la base de funciones  $\{|(\tilde{S})SM\rangle\}$ ,

$$G_{\tilde{S}\tilde{S}'}(\hat{R}) = \langle (\tilde{S}')SM | \hat{R} |(\tilde{S})SM\rangle \quad (47)$$

<sup>78</sup> B.S. Tsukerblat, "Group theory in chemistry and spectroscopy. A simple guide to advanced usage" Academic Press, Londres (1995).

La función  $\left| \left( \tilde{S} \right) SM \right\rangle$  puede expresarse como una combinación lineal de determinantes de Slater

$$\left| \left( \tilde{S} \right) SM \right\rangle = \sum_{m_1 m_2 \dots m_N} C_{S_1 m_1 S_2 m_2}^{\tilde{S}_2 m_2} C_{S_2 m_2 S_3 m_3}^{\tilde{S}_3 m_3} \dots C_{S_{N-1} m_{N-1} S_N m_N}^{SM} \left| m_1 m_2 \dots m_N \right\rangle \quad (48)$$

Aplicando los operadores de simetría a cada determinante de esta combinación lineal se pueden obtener todos los elementos  $G_{\tilde{S}\tilde{S}}(\hat{R})$  y entonces encontrar el caracter de la representación  $\Gamma_r$ . Por último, descomponiendo  $\Gamma_r$  en sus representaciones irreducibles se encuentran todos los términos  $S\Gamma$ .

Para obtener las funciones base  $\left| S\Gamma M\gamma \right\rangle$  pertenecientes al spin total  $S$  y a la representación irreducible  $\Gamma$ , se aplica el operador proyector del grupo puntual,

$$\hat{P}_{\gamma}^{(\Gamma)} = \frac{f_{\Gamma}}{g} \sum_{R} G_{\gamma}^{(\Gamma)}(\hat{R}) * \hat{R} \quad (49)$$

donde  $f_{\Gamma}$  es la dimensión de la representación irreducible  $\Gamma$ .  $G_{\gamma}^{(\Gamma)}(\hat{R})$  es el elemento de matriz de la matriz de la representación irreducible  $\Gamma$  correspondiente al operador  $\hat{R}$ .

Las funciones base adaptadas por simetría construidas de esta forma son una combinación lineal de las funciones  $\left| \left( \tilde{S} \right) SM \right\rangle$  de la base inicial.

$$\left| S\Gamma M\gamma \right\rangle = \frac{f_{\Gamma}}{g} \sum_{R} G_{\gamma}^{(\Gamma)}(\hat{R}) \sum_{\tilde{S}'} G_{\tilde{S}'\tilde{S}}(\hat{R}) \left| \left( \tilde{S}' \right) SM \right\rangle \quad (50)$$



## I.5. CÁLCULO DE LA SECCIÓN EFICAZ PARA LA ESPECTROSCOPIA DE DIFUSIÓN INELÁSTICA DE NEUTRONES PARA CLUSTERS DE SPIN

La difusión inelástica de neutrones (Inelastic Neutron Scattering, INS) es una técnica fundamental en el estudio de sistemas magnéticos. Los neutrones poseen dos propiedades básicas que hacen posible esta técnica: i) poseen un momento magnético de  $1/2$  por lo que pueden interactuar con los electrones desapareados del sistema, y ii) sus energías pueden ser moduladas para obtener haces de neutrones con longitud de onda del orden de las energías de las excitaciones magnéticas ( $1-100 \text{ cm}^{-1}$ ). Estas dos propiedades hacen que puedan ser observadas las excitaciones magnéticas entre los niveles energéticos resultantes de las interacciones de canje en clusters magnéticos.

Los primeros en aplicar esta técnica a pequeños clusters de iones magnéticos fueron Furrer y Güdel<sup>79</sup> al estudiar un dímero de  $\text{Cr}^{3+}$ . Estos autores derivaron expresiones de la sección eficaz para dímeros con interacciones isotrópicas<sup>80</sup> ( $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ ...) o anisotrópicas<sup>81</sup> ( $\text{Ni}^{2+}-\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}-\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ ...). Además, se han estudiado otros sistemas isotrópicos sencillos como trímeros<sup>82</sup> y tetrámeros<sup>83</sup>. Para clusters de mayor nuclearidad o con anisotropía de canje la evaluación de la sección eficaz resulta complicada e intratable usando las aproximaciones convencionales. Por ello, se ha desarrollado un método general de evaluación de la sección eficaz para clusters magnéticos de alta nuclearidad basado en el uso de operadores tensoriales irreducibles. Este método permite una evaluación fácil y eficaz de los elementos de matriz de cualquier operador de spin, por lo que nos permite evaluar la matriz de energías y posteriormente la sección eficaz. Además, este método permite una fácil programación, por lo que se ha desarrollado un programa FORTRAN que evalúa la sección eficaz para cada transición, así como la dependencia de la intensidad de cada una de las transiciones en función de la transferencia de momento,  $Q$ .

<sup>79</sup> A. Furrer, H.U. Güdel, *J. Phys. C* **10** (1977) L91; H.U. Güdel, A. Furrer, *Mol. Phys.* **33** (1977) 1335.

<sup>80</sup> H.U. Güdel, A. Furrer, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 1021; H.U. Güdel, A. Stebler, A. Furrer, *J. Phys. C* **13** (1980) 3817; H. Blank, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 4081;

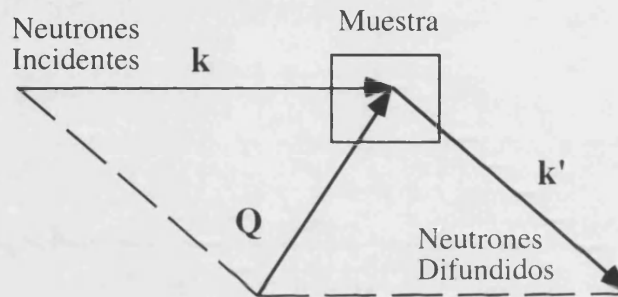
<sup>81</sup> A. Stebler, H.U. Güdel, A. Furrer, J.K. Kjems, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 380; B. Leuenberger, B. Briat, J.C. Canit, A. Furrer, P. Fischer, H.U. Güdel, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2930; A. Furrer, H.U. Güdel, E.R. Krausz, H. Blank, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 68; M.A. Aebersold, H. U. Güdel, A. Hauser, A. Furrer, H. Blank, K. Kahn, *Phys. Rev.* **48** (1993) 12723; M.A. Aebersold, H. U. Güdel, A. Hauser, A. Furrer, H. Blank, *Physica B* **180-181** (1992) 206;

<sup>82</sup> R.P. White, J.A. Stride, S.K. Bollen, N.C. Sa-Ard, G.J. Kearley, U.A. Jayasooriya, R.D. Cannon, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 7778.

<sup>83</sup> H.U. Güdel, U. Hauser, A. Furrer, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 2730;

### 1.5.1. Sección eficaz para la difusión de neutrones

Supongamos que tenemos un neutrón con un vector de onda incidente  $\vec{k}$  en un sistema en un estado cuántico característico  $v$ . Supongamos que el neutrón interactúa con el sistema a través de un potencial  $V$ , y es “desparramado” de tal forma que su vector de onda final es  $\vec{k}'$ , y el estado final del sistema objeto es  $v'$ .  $\vec{Q}$  es el vector de difusión o de transferencia de momento. El número de neutrones desparramados por segundo en un ángulo sólido diferencial,  $\partial\Omega$ , con una energía comprendida entre  $\hbar\omega$  y  $\hbar(\omega + \partial\omega)$  dividido por el flujo de neutrones incidentes es lo que llamamos la sección eficaz diferencial.



Para la evaluación de la sección eficaz diferencial de una transición específica del sistema objeto de estudio desde uno de sus estados cuánticos a otro partiremos de la regla de oro de Fermi,

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \left( \frac{m}{2\pi \hbar^2} \right)^2 \frac{k'}{k} \sum_{v' \sigma'} p_v p_\sigma \left| \langle \vec{k}' \sigma' v' | \hat{H} | \vec{k} \sigma v \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + E_v - E_{v'}) \quad (51)$$

donde  $v$  y  $v'$  denotan los estados inicial y final del sistema objeto con sus energías respectivas  $E_v$  y  $E_{v'}$ ,  $p_v$  es la probabilidad térmica de encontrar al sistema en el estado inicial  $v$ ;  $\sigma$  y  $\sigma'$  son los estados de spin del neutrón incidente y del difundido;  $p_\sigma$  es la probabilidad de distribución de la polarización del neutrón incidente; y  $\hat{H}$  es el hamiltoniano de interacción entre el neutrón incidente y el sistema.

La interacción entre el neutrón y la muestra puede ser descrita como la interacción de un neutrón con un momento magnético  $\vec{\mu}$  en un campo magnético  $\vec{H}$

$$\hat{H} = \hat{\mu} \vec{H} = -\gamma \mu_N \hat{\sigma} \vec{H} \quad (52)$$

donde  $\hat{\mu}$  es el operador momento magnético del neutrón,  $\gamma = 1.91$  es su factor giromagnético,  $\mu_N = 0,505 \cdot 10^{-19} \text{ ergT}^{-1}$  es el magnetón nuclear, y son los operadores de spin de Pauli. El campo magnético debido a un electrón moviéndose con una velocidad  $v_e$  es

$$\vec{H} = \text{curl} \left\{ \frac{\mu_e \times \mathbf{R}}{|\mathbf{R}|^3} \right\} - \frac{e v_e \times \mathbf{R}}{c |\mathbf{R}|^3} \quad (53)$$

donde  $R$  es la distancia desde el electrón al punto donde el campo magnético es medido,  $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  C es la carga elemental, y  $c = 3 \cdot 10^{10}$  cm s<sup>-1</sup> es la velocidad de la luz. El operador momento magnético de un electrón  $\mu_e$  es

$$\hat{\mu}_e = -2\mu_B \hat{S} \quad (54)$$

donde  $\mu_B = 0,927 \cdot 10^{-16}$  ergT<sup>-1</sup> es el magnetón de Bohr y  $\hat{S}$  es el operador de spin del electrón.

La tarea más difícil ahora es la evaluación de los elementos de la matriz de transición, eq (51). Este trabajo fue hecho por primera vez por Halpern y Johnson<sup>84</sup>, y se encuentra recogido en varios libros de texto sobre neutrones<sup>85,86</sup>. Para neutrones no polarizados y sistemas con spin sólo (sin contribución orbital) se obtiene la siguiente fórmula maestra,

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \left( \frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{k'}{k} \exp(-2W(Q)) \sum_{\alpha\beta} \left( \delta_{\alpha\beta} - \frac{Q_\alpha Q_\beta}{Q^2} \right) S^{\alpha\beta}(Q, \omega) \quad (55)$$

donde  $S^{\alpha\beta}(Q, \omega)$  es la función magnética de scattering,

$$S^{\alpha\beta}(Q, \omega) = \sum_{i,j} F_i^*(Q) F_j(Q) \exp(iQR_{ij}) \sum_{vv'} \langle v | \hat{S}_i^\alpha | v' \rangle \langle v' | \hat{S}_j^\beta | v \rangle \delta(\hbar\omega + E_v - E_{v'}) \quad (56)$$

$F(Q)$  es el factor de forma magnético adimensional de cada centro definido como la transformada de Fourier de la densidad de spin normalizada asociada al ion magnético,  $\exp(-2W(Q))$  es el factor de Debye-Waller y  $\hat{S}_i^\alpha$  es el operador de spin que actúa sobre el ion  $i$  situado a una distancia del centro de referencia  $R_i$ . La evaluación de esta función magnética de difusión se desarrollará para diferentes tipos de sistemas en los siguientes puntos.

### 1.5.2. Sección eficaz para la difusión inelástica de neutrones en clusters magnéticos

Las funciones de onda base de nuestro sistema se definen, como ya hemos visto en el apartado 2.3., acoplado sucesivamente en cadena los diferentes spines del cluster. De tal

<sup>84</sup> O. Halpern and M.H. Johnson, *Phys. Rev.* **55** (1939) 898

<sup>85</sup> G.L. Squires, *Thermal Neutron Scattering* (Cambridge University Press, Cambridge, 1978)

<sup>86</sup> W. Marshall and S.W. Lovesey, *Theory of Thermal Neutron Scattering* (Clarendon Press, Oxford, 1971)

forma que para un sistema de N centros con sus respectivos spines ( $S_1, S_2, \dots, S_N$ ), se definen unos spines intermedios de la forma siguiente

$$\tilde{S}_1 = S_1 \quad \tilde{S}_2 = \tilde{S}_1 + S_2 \quad \tilde{S}_3 = \tilde{S}_2 + S_3 \quad \dots \quad \tilde{S}_N = \tilde{S}_{N-1} + S_N \quad (57)$$

y se puede denotar cada una de estas funciones como

$$\left| S_1(\tilde{S}_1) S_2(\tilde{S}_2) S_3(\tilde{S}_3) \dots S_{N-1}(\tilde{S}_{N-1}) S_N SM \right\rangle = \left| (\tilde{S}) SM \right\rangle \quad (58)$$

Los estados  $v$  y  $v'$  del sistema vienen expresados como una combinación lineal de estas funciones de onda base

$$|v\rangle = \sum_{(\tilde{S})SM} \langle (\tilde{S})SM | v \rangle |(\tilde{S})SM\rangle \quad (59)$$

donde  $\langle (\tilde{S})SM | v \rangle$  son los coeficientes de la combinación lineal obtenidos tras la diagonalización de la matriz de energías. Para la correcta evaluación de la sección eficaz debemos sustituir en la expresión (55) las funciones  $v$  y  $v'$  por la combinación adecuada del tipo (59).

Para evaluar los elementos de matriz del tipo  $\langle v | \hat{S}_i^\alpha | v' \rangle$  haremos uso de la correlación entre los operadores de spin  $\hat{S}^\alpha$  y los tensores irreducibles de orden 1,  $\hat{S}_q^{(1)}$ .

$$\begin{aligned} \hat{S}^x(i) &= \left( \hat{S}_{-1}^{(1)}(i) - \hat{S}_1^{(1)}(i) \right) / \sqrt{2} \\ \hat{S}^y(i) &= i \left( \hat{S}_{-1}^{(1)}(i) + \hat{S}_1^{(1)}(i) \right) / \sqrt{2} \\ \hat{S}^z(i) &= \hat{S}_0^{(1)}(i) \end{aligned} \quad (60)$$

Para eliminar las contribuciones imaginarias del tipo  $\exp(i\vec{Q}\vec{R})$  existentes en la fórmula (55), tenemos en cuenta que, para un producto de elementos de matriz del tipo  $\langle (\tilde{S})SM | \hat{S}_q^{(1)}(i) | (\tilde{S}')S'M' \rangle \langle (\tilde{S}'')S''M'' | \hat{S}_{-q}^{(1)}(f) | (\tilde{S}''')S'''M''' \rangle$ , existe siempre otro producto que implica a los mismos centros  $\langle (\tilde{S}''')S'''M''' | \hat{S}_q^{(1)}(f) | (\tilde{S}'')S''M'' \rangle \langle (\tilde{S}')S'M' | \hat{S}_{-q}^{(1)}(i) | (\tilde{S})SM \rangle$  con el mismo valor. Por lo que restringiendo el sumatorio sobre los centros con  $i \leq f$  y haciendo la sustitución  $\exp(i\vec{Q}\vec{R}) + \exp(-i\vec{Q}\vec{R}) = 2\cos(\vec{Q}\vec{R})$ , logramos expresar la sección eficaz únicamente en función de términos reales.

En nuestro caso estamos interesados en la evaluación de la sección eficaz para muestras policristalinas. En este tipo de experimentos la intensidad que obtenemos es la suma de todas las contribuciones originadas por las diferentes orientaciones de sistema respecto a  $Q$ . Por lo tanto, el siguiente paso a seguir a la hora de simplificar la expresión (55) es la integración



sobre todas las direcciones de Q. Para ello sustituimos en la expresión (55) las componentes cartesianas del vector Q en función de coordenadas esféricas.

$$\begin{aligned} Q^z &= Q \cos\theta \\ Q^x &= Q \sin\theta \cos\phi \\ Q^y &= Q \sin\theta \sin\phi \end{aligned} \quad (61)$$

e integramos a todas las direcciones de Q. De esta integración se puede ver que únicamente las combinaciones diagonales xx, yy y zz son diferentes de cero. A continuación muestro el resultado de estas

$$\begin{aligned} \langle A_z \rangle^{R \neq 0} &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (1 - \cos^2 \theta) \cos(QR \cos \theta) \sin \theta \, d\theta \, d\phi = \\ &= -\frac{2 \cos(QR)}{(QR)^2} + \frac{2 \sin(QR)}{(QR)^3} \\ \langle A_z \rangle^{R=0} &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (1 - \cos^2 \theta) \sin \theta \, d\theta \, d\phi = \frac{2}{3} \\ \langle A_{xy} \rangle^{R \neq 0} &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (1 + \cos^2 \theta) \cos(QR \cos \theta) \sin \theta \, d\theta \, d\phi = \\ &= \frac{2 \sin(QR)}{(QR)} + \frac{2 \cos(QR)}{(QR)^2} - \frac{2 \sin(QR)}{(QR)^3} \\ \langle A_{xy} \rangle^{R=0} &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} (1 + \cos^2 \theta) \sin \theta \, d\theta \, d\phi = \frac{4}{3} \end{aligned} \quad (62)$$

Aplicamos el Teorema de Wigner-Eckart que nos permite expresar una serie de elementos de matriz en función de un único elemento reducido de matriz:

$$\langle SM | \hat{S}_q^{(k)}(i) | S'M' \rangle = \frac{(-1)^{2k}}{\sqrt{2S+1}} C_{S'M'kq}^{SM} \langle S || \hat{S}^{(k)} || S' \rangle. \quad (63)$$

Teniendo en cuenta todos los pasos anteriores obtenemos finalmente una expresión general para sistemas anisotrópicos en función de funciones y parámetros conocidos,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} &= A \exp\left\{-\frac{E(v)}{kT}\right\} \sum_{i \leq f} F_i^*(Q) F_f(Q) \times \\
&\times \sum_{\substack{(\tilde{S})SM \\ (\tilde{S}')S'M'}} \sum_{\substack{(\tilde{S}'')S''M'' \\ (\tilde{S}''')S'''M'''}} \langle v | (\tilde{S})SM \rangle \langle (\tilde{S}')S'M' | v \rangle \langle v | (\tilde{S}'')S''M'' \rangle \langle (\tilde{S}''')S'''M''' | v \rangle \times \\
&\times \langle (\tilde{S})S \| \hat{S}^{(1)}(i) \| (\tilde{S}')S' \rangle \langle (\tilde{S}')S' \| \hat{S}^{(1)}(f) \| (\tilde{S}''')S''' \rangle / \sqrt{(2S+1)(2S'+1)} \times \\
&\times \left\{ \left[ \frac{2}{3} \delta_{if} + 2 \left( -\frac{2 \cos(QR_{if})}{(QR_{if})^2} + \frac{2 \sin(QR_{if})}{(QR_{if})^3} \right) (1 - \delta_{if}) \right] C_{SM'10}^{SM} C_{S'''M'''10}^{S''M''} \right. \\
&\left. - \left[ \frac{2}{3} \delta_{if} + \left( \frac{2 \sin(QR_{if})}{(QR_{if})} + \frac{2 \cos(QR_{if})}{(QR_{if})^2} - \frac{2 \sin(QR_{if})}{(QR_{if})^3} \right) (1 - \delta_{if}) \right] \right. \\
&\left. \left( C_{SM'11}^{SM} C_{S'''M'''11}^{S''M''} + C_{SM'1-1}^{SM} C_{S'''M'''1-1}^{S''M''} \right) \right\} \quad (64)
\end{aligned}$$

donde  $A = \frac{\gamma e^2 k'}{m_e c^2 k} \exp(-2W)$ .

En el caso particular de sistemas isótopos debemos extender el sumatorio a todos los estados  $M$  de cada uno de los multipletes de  $S$ . La condición de sistemas isótropo también hace que se cumplan las siguientes igualdades  $S = S''$  y  $S' = S'''$ . Para evaluar el sumatorio sobre  $M$  y  $M'$  haremos uso del teorema de Wigner-Eckart para cada elemento de matriz del sumatorio,

$$\begin{aligned}
\sum_{MM'} \langle SM | \hat{S}^\alpha | S'M' \rangle \langle S'M' | \hat{S}^\beta | SM' \rangle &= \\
= \sum_{MM'} C_{SM'1\alpha}^{SM} C_{SM'1\beta}^{S'M'} \langle S \| \hat{S}^\alpha | S' \rangle \langle S' \| \hat{S}^\beta | S \rangle / \sqrt{(2S+1)(2S'+1)} \quad (65)
\end{aligned}$$

Dentro del sumatorio, tanto los elementos de matriz reducidos como el denominador son independientes de  $M$  y  $M'$ , por lo que pueden salir fuera del sumatorio.

Para evaluar el sumatorio del producto de estos dos coeficientes de Clebsch-Gordan haremos uso de las siguientes relaciones de simetría entre estos símbolos,

$$\begin{aligned}
C_{a\alpha b\beta}^{c\gamma} &= (-1)^{b+\beta} \sqrt{\frac{2c+1}{2a+1}} C_{c-\gamma b\beta}^{a-\alpha} \\
C_{a\alpha b\beta}^{c\gamma} &= (-1)^{a+b-c} C_{a-\alpha b-\beta}^{c-\gamma} \quad (66)
\end{aligned}$$

y de una expresión que implica el sumatorio del producto de dos símbolos Clebsch-Gordan,

$$\sum_{\alpha\beta} C_{\alpha\alpha\beta}^{c\gamma} C_{\alpha\alpha\beta'}^{c\gamma} = \frac{\sqrt{2c+1}}{\sqrt{2b+1}} \delta_{bb'} \delta_{\beta\beta'} \quad (67)$$

El proceso de evaluación de estos coeficientes se muestra a continuación,

$$\begin{aligned} \sum_{MM'} C_{SM'1\alpha}^{SM} C_{SM1\beta}^{SM'} &= \sum_{MM'} (-1)^{1+\alpha} \sqrt{\frac{2S+1}{2S'+1}} C_{S-M1\alpha}^{S-M} C_{SM1\beta}^{SM'} = \\ &= \sum_{MM'} (-1)^{1+\alpha} \sqrt{\frac{2S+1}{2S'+1}} (-1)^{S-S'+1} C_{SM1-\alpha}^{SM'} C_{SM1\beta}^{SM'} = \\ &= (-1)^{S-S'+\alpha} \sqrt{\frac{2S+1}{2S'+1}} \sum_{MM'} C_{SM1-\alpha}^{SM'} C_{SM1\beta}^{SM'} = \\ &= (-1)^{S-S'+\alpha} \sqrt{\frac{2S+1}{2S'+1}} \frac{2S'+1}{3} \delta_{-\alpha\beta} = \frac{(-1)^{S-S'+\alpha}}{3} \sqrt{(2S+1)(2S'+1)} \delta_{-\alpha\beta} \end{aligned} \quad (68)$$

Para las transiciones con  $\Delta M = 0$  y  $\pm 1$ , obtendremos las siguientes expresiones

$$\begin{aligned} \sum_{MM'} C_{SM'10}^{SM} C_{SM10}^{SM'} &= \frac{1}{3} (-1)^{S-S'} \sqrt{(2S+1)(2S'+1)} \\ \sum_{MM'} \left( C_{SM'11}^{SM} C_{SM1-1}^{SM'} + C_{SM'1-1}^{SM} C_{SM11}^{SM'} \right) &= -\frac{2}{3} (-1)^{S-S'} \sqrt{(2S+1)(2S'+1)} \end{aligned} \quad (69)$$

Sustituyendo en la expresión general obtenemos la expresión para sistemas isótropos

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} &= A \frac{2}{3} \exp\left\{-\frac{E(v)}{kT}\right\} \sum_{i < j} F_i^*(Q) F_j(Q) \\ &\sum_{\substack{(\tilde{S})S \\ (\tilde{S}')S'}} \sum_{\substack{(\tilde{S}'')S'' \\ (\tilde{S}''')S'''}} \langle v | (\tilde{S})S \rangle \langle (\tilde{S}')S' | v \rangle \langle v | (\tilde{S}'')S'' \rangle \langle (\tilde{S}''')S''' | v \rangle \times \\ &\left( \delta_{ij} + 2 \frac{\sin(QR)}{QR} (1 - \delta_{ij}) \right) \\ &\times \left\langle (\tilde{S})S \left| \hat{S}^{(1)}(i) \right| (\tilde{S}')S' \right\rangle \left\langle (\tilde{S}'')S'' \left| \hat{S}^{(1)}(j) \right| (\tilde{S}''')S''' \right\rangle \end{aligned} \quad (70)$$

De la expresión (20) se pueden derivar directamente las reglas de selección de esta espectroscopia. Los operadores que actúan en la evaluación de los elementos de matriz son tensores irreducibles de orden 1, por lo que la transición es posible siempre que las dos funciones implicadas en el proceso no se diferencien en su spin total y en su proyección en más de 1. Por lo que las reglas de selección son  $\Delta S = 0, \pm 1$  y  $\Delta M = 0, \pm 1$ . En sistemas anisotrópicos, donde S o M pueden no ser buenos números cuánticos del sistema, estas reglas de selección ya no pueden aplicarse directamente a las funciones propias del sistema.



## I.6.- APROXIMACIÓN COMPUTACIONAL Y DESCRIPCIÓN DEL PROGRAMA DE CÁLCULO

La aproximación presentada en las secciones anteriores permite la evaluación de las matrices de canje para sistemas isótropos y anisótropos con una nuclearidad y topología arbitrarias. Además, dado que cada tipo de interacción puede expresarse como uno o varios OTIs que al evaluarse utilizan una única expresión general, su programación resulta asequible y eficaz. Este tipo de aproximación computacional no se limita a la evaluación de las energías y funciones propias del sistema, sino que también permite tratar las propiedades termodinámicas (susceptibilidad magnética, magnetización, calor específico magnético) y espectroscópicas (resonancias magnéticas, difusión inelástica de neutrones).

A continuación describiré la estructura general del programa de cálculo desarrollado en lenguaje de programación FORTRAN. Cabe destacar que la limitación práctica del programa depende únicamente de la capacidad del ordenador donde se ejecuta, y no de las características propias del sistema en estudio.

El programa presenta dos ficheros principales de entrada donde se introducen los diferentes parámetros que definen nuestro sistema y el tipo de magnitudes a calcular. En uno de ellos se establece la nuclearidad, spin y tamaños de matrices que definen el sistema, así como el tipo de interacciones y magnitudes físicas a calcular y la precisión en la evaluación de cada una de ellas. Un segundo fichero de entrada se centra en la asignación de los spines a cada centro y en el valor de los diferentes parámetros de interacción entre ellos. Además se recojen otros parámetros importantes a la hora de evaluar los problemas de susceptibilidad, magnetización o difusión inelástica de neutrones, como son los tensores  $g$  de cada centro, la temperatura, el campo magnético aplicado o la posición espacial de cada centro, entre otros.

La primera subrutina que entra en juego es la denominada ENERGEN donde se obtiene la base inicial de funciones obtenidas por el acoplamiento sucesivo en forma de cadena. Estas funciones son del tipo de las mostradas en la ecuación (20). Una vez obtenido del conjunto completo de funciones base del sistema se pasa a la evaluación de las matrices de energía. Para ello se realiza la llamada a varias subrutinas ISO, ANL, ANI, ANT donde se evalúan las contribuciones del canje isótropo (bilineal y bicuadrático), anisotropía local, canje anisótropo y antisimétrico, respectivamente. El paso por estas subrutinas es secuencial y cada una de ellas va sumando su contribución a cada uno de los elementos de matriz. En cada una de estas subrutinas se hace uso de funciones externas que se encargan de la evaluación de símbolos  $9-j$  y de los coeficientes Clebsch-Gordan. En la evaluación de los símbolos  $9-j$  y  $6-j$  se ha definido una función para cada tipo específico, de tal forma que su evaluación sea lo más

sencilla posible y que utilice el menor tiempo de cálculo. Este último requisito es muy importante pues, en el tratamiento de sistemas de alta nuclearidad, la optimización de estas funciones supone un ahorro de minutos en la evaluación de las energías.

Una vez tenemos evaluadas todas las contribuciones en la matriz de energía pasamos a una reorganización de la matriz y de las funciones base correspondientes, con el fin de pasar de una matriz dispersa a una matriz en bloques. Esta estructuración de la matriz tiene dos objetivos principales. Primero, la clasificación de las funciones por spin total si el sistema es isótropo, o por su proyección en algunos casos de sistemas anisótropos. De este modo obtendremos una información más clara de las funciones y vectores propios que nos muestre el fichero de salida. Segundo, y más importante, evitar que en sistemas con energías degeneradas se obtengan soluciones en los vectores propios que sean combinaciones lineales de varias de ellas, complicando enormemente el cálculo posterior de otras propiedades que hagan uso de los vectores propios. La reorganización de la matriz en forma de bloques hace que al aplicar una subrutina de diagonalización estándar como es la DESPEV o la ZHPEV de la librería LAPACK (basada en transformar la matriz en tridiagonal), obtengamos unos vectores propios sin combinaciones lineales.

Si nuestro interés a la hora de utilizar el programa es únicamente obtener las energías y vectores propios en la misma subrutina ENERG se genera el fichero de salida con las funciones base, las energías y vectores propios. Por el contrario si el programa se está utilizado en la evaluación de propiedades se hace llamada a las subrutinas correspondientes a cada una de las propiedades deseadas. Así, si se desea evaluar la susceptibilidad o la magnetización, se realiza primeramente la llamada a la subrutina ZEEMAN donde se evalúan las contribuciones Zeeman a cada elemento de matriz. Posteriormente, en las subrutinas SUSCEP y MAGNET se evalúan la susceptibilidad y la magnetización utilizando las ecuaciones termodinámicas correspondientes. Esto requiere una diagonalización de la matriz con los términos Zeeman a cada una de las temperaturas y a cada campo magnético.

Si se está interesado en la evaluación de la sección eficaz de la difusión inelástica de neutrones llama a la subrutina INTEN donde se evalúa la intensidad de cada una de las transiciones magnéticas entre los diferentes niveles de energía así como la dependencia de esta intensidad con la transferencia de momento. Para la evaluación de las matrices reducidas que intervienen en la sección eficaz se utilizan la subrutina MONO y el término de interferencia en la subrutina INTEGRA.

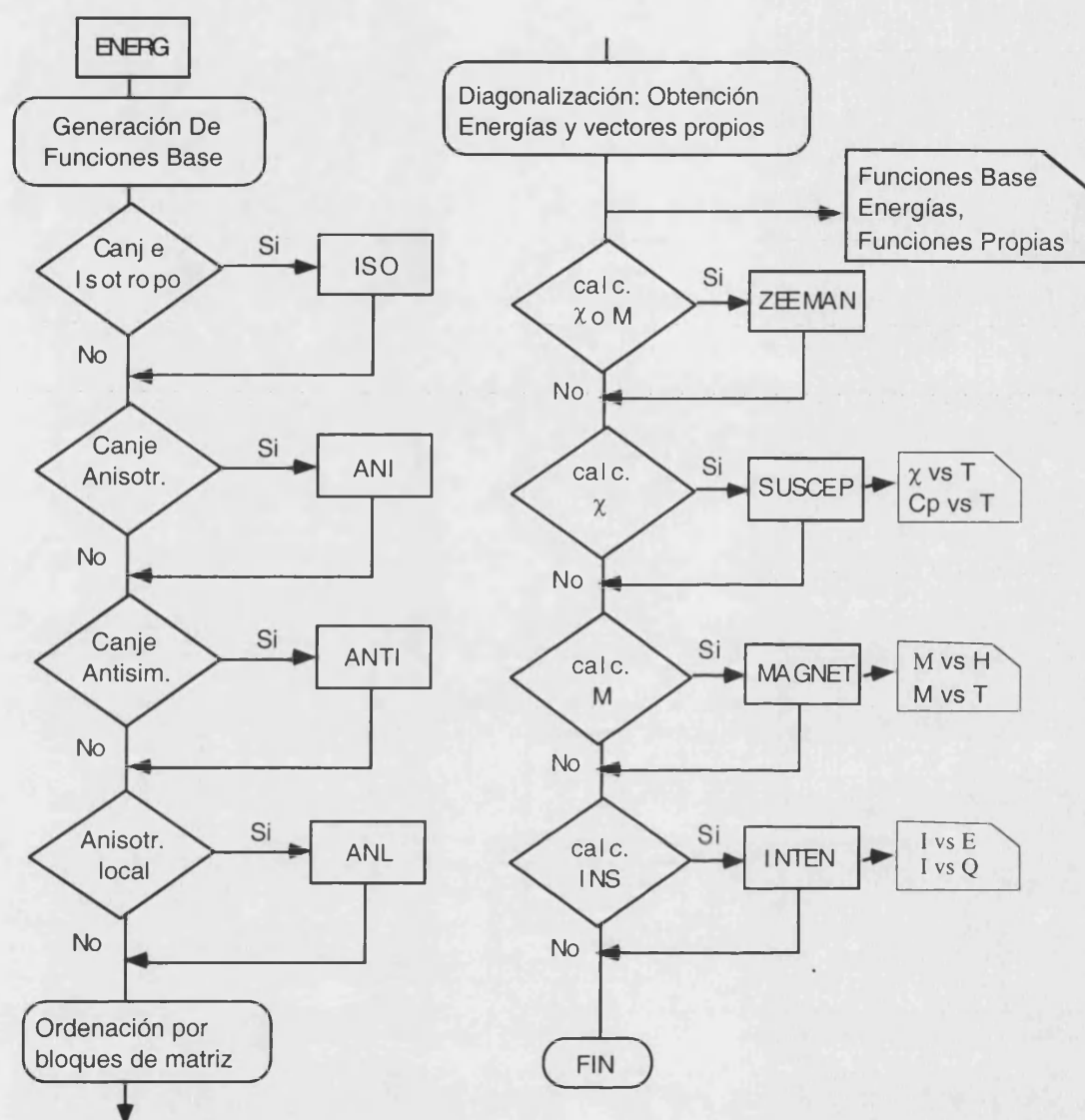


Figura I.92. Organigrama general del programa de cálculo.

Finalmente, debemos indicar que para sistemas isótopos se ha desarrollado un programa similar que utiliza las ventajas de la simetría puntual del sistema. La principal modificación de este programa es introducir en la subrutina principal ENER $G$  una serie de instrucciones y llamadas a subrutinas estándar que generan la clasificación de las funciones base por simetría. Este paso es previo a la llamada a las subrutinas donde se evalúa la matriz de energía, e implica el introducir un nuevo fichero de entrada donde se encuentran la tabla de caracteres del grupo puntual correspondiente, así como los elementos diagonales de la matriz de transformación de cada operador de simetría para cada representación irreducible.

Cabe destacar que la aplicación de esta modificación para la clasificación por simetría de las funciones base supone un coste de tiempo de ejecución muy importante, especialmente si la simetría es muy elevada. Por ello, es imprescindible a la hora de obtener la mayor

rentabilidad de cálculo, realizar un estudio previo donde se sopesa el grado de reducción del tamaño de las matrices al aumentar la simetría frente al aumento del tiempo de ejecución. Una solución que nos permite abordar eficazmente estos problemas sin aumentar el tiempo de cálculo de forma significativa, consiste en considerar un número limitado de los elementos de simetría del grupo (el suficiente para reducir la dimensión de las matrices de manera que sean abordables).



## **ANEXO I.1. POLIOXOMETALATOS**



## ANEXO I.1. POLIOXOMETALATOS

Los polianiones son fragmentos discretos de óxidos metálicos formados por poliedros  $MO_x$  que se ensamblan adoptando estructuras de alta simetría con formas y tamaños bien definidos.

Los polianiones están formados principalmente por un átomo constituyente en estado de oxidación positivo (M). Este átomo debe tener dos características principales: que cambie su coordinación con el oxígeno de 4 a 6 cuando polimeriza al acidificar la disolución, y poseyendo una carga positiva alta, sea lo suficientemente pequeño como para ocupar el hueco octaédrico dejado por los oxígenos. Además, la habilidad para actuar como átomo constituyente se ensalza si es capaz de formar dobles enlaces con los oxígenos terminales de los octaedros por medio de enlaces  $p\pi-d\pi$ . Los átomos constituyentes más habituales son el Mo, el W y el V en sus estados de oxidación mayores; menos frecuentemente podemos encontrar  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$  o  $I^{7+}$ . Si el polianión únicamente contiene el átomo constituyente y los oxígenos recibe el nombre de *isopolianión* que presentan una fórmula general  $[M_mO_y]^{n-}$ . Otro tipo de átomo en estado de oxidación positivo puede encontrarse en menor proporción. A este átomo le denominaremos heteroátomo, y al polianión se le denomina *heteropolianión*, de fórmula general  $[X_xM_mO_y]^{p-}$  ( $x \leq m$ ). Más de 60 elementos, incluyendo no metales y metales de transición, pueden actuar como heteroátomos.

Casi todos los polioxometalatos están gobernados por dos principios estructurales:

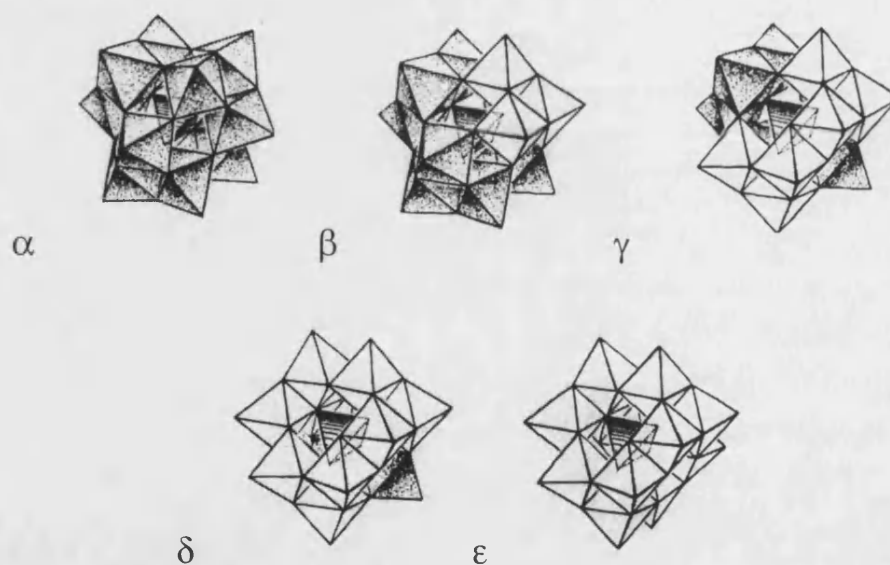
1- Cada átomo metálico ocupa un poliedro de coordinación  $MO_x$  (generalmente octaedros, tetraedros o pirámides de base cuadrada) en el cual el átomo metálico se encuentra desplazado, a causa de los enlaces  $\pi$  M-O, hacia los vértices que forman la superficie de la estructura del anión.

2- Los octaedros se sitúan compartiendo vértices, aristas o caras, de manera que no queden más de dos átomos de oxígeno sin compartir en cada octaedro. Este es el llamado principio de Lipscomb.

## ESTRUCTURA DE KEGGIN

Este anión, formulado como  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ , consta cuatro tríadas de octaedros  $[MO_6]$  compartiendo aristas que se disponen compartiendo vértices alrededor de un hueco tetraédrico que puede ser ocupado por un gran número de heteroátomos (X)<sup>87</sup>. Dependiendo de la orientación de estas cuatro tríadas, podemos tener diferentes isómeros. El más común es el isómero  $\alpha$  que presenta una simetría molecular tetraédrica. Los otros cuatro isómeros, denotados como  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  y  $\epsilon$  (ver Figura I.1.1.), se obtienen según giremos 1, 2, 3 ó 4 tríadas de octaedros un ángulo de  $60^\circ$  alrededor del eje ternario que pasa por el centro de cada tríada y es perpendicular al plano formado por los tres átomos de W o Mo.

Los isómeros  $\delta$  y  $\epsilon$  son muy inestables debido a la ausencia de interacciones  $p\pi$ - $d\pi$  estabilizadoras y a la repulsión coulombiana que surgen debido a la existencia de muchos octaedros compartiendo aristas.



**Figura I.1.1.** Posibles isómeros Baker-Figgis de la estructura de Keggin:  $\alpha(T_d)$ ,  $\beta(C_{3v})$ ,  $\gamma(C_{2v})$ ,  $\delta(C_{3v})$  y  $\epsilon(T_d)$ .

<sup>87</sup> (a) M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag: Berlin, (1983); (b) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **103** (1991) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **30** (1991) 34; (c) M. T. Pope, A. Müller, *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-retroviral activity*, eds. Kluwer Acad. Pub., The Netherlands, (1994).

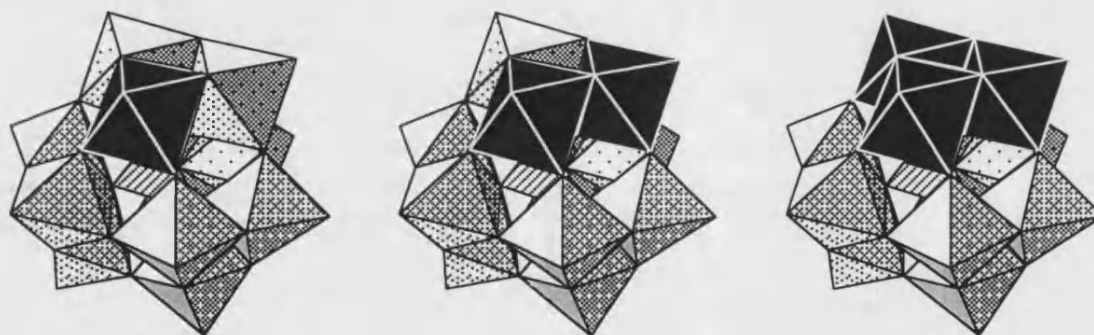
La estructura de Keggin  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  se da en un gran número de polioxometalatos:

-Para  $M = W^{VI}$ :  $X = 2H^+, B^{III}, Al^{III}, Ga^{III}, Si^{IV}, Ge^{IV}, P^V, As^V, V^V, Cr^{III}, Mn^{IV}, Fe^{III}, Co^{III}, Co^{II}, Cu^{II}, Cu^I, Zn^{II}, Se^{IV}, Te^{IV}, Sb^{III}, Bi^{III}$ .

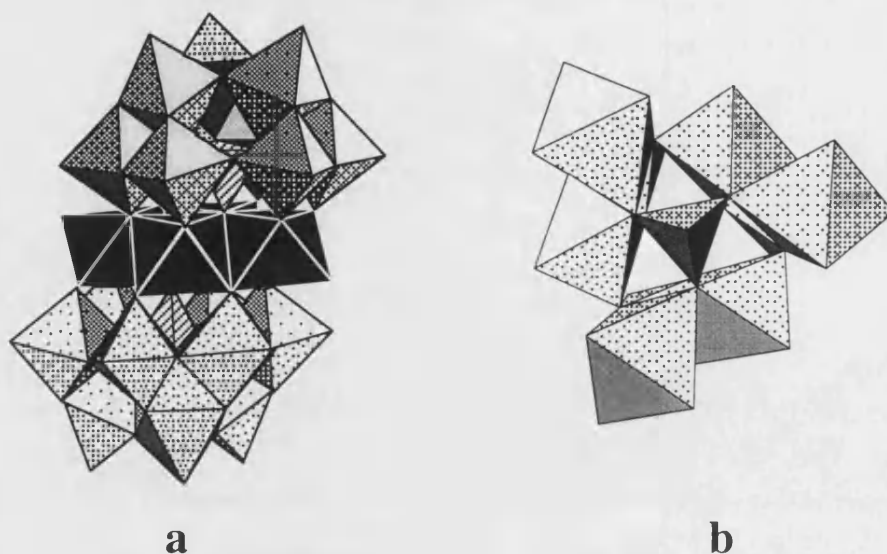
-Para  $M = Mo^{VI}$ :  $X = Si^{IV}, Ge^{IV}, P^V, As^V, V^V, S^{VI}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, In^{III}, H_2$ .

En la estructura de Keggin podemos eliminar octaedros  $MO_6$  y obtener de esta forma las estructuras vacantes siguientes:  $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$ ,  $[XM_{10}O_{36}]^{m-}$  o  $[XM_9O_{34}]^{q-}$ . A partir de estas estructuras vacantes podemos reconstituir el anión de Keggin añadiendo otros átomos sustituyentes o heteroátomos tales como metales de transición ( $Cr^{III}, Fe^{III}, Co^{II}, Cu^{II}, Zn^{II}, \dots$ ) (Figura I.1.2).

El anión de Keggin trivacante puede dar lugar, además del monómero trisustituido, a otro tipo de aniones de mayor nuclearidad mediante la asociación de dos o tres entidades  $[XM_9O_{34}]^{q-}$ , las cuales encapsulan a cuatro y nueve átomos metálicos respectivamente, mostrando así la marcada tendencia del fragmento  $[XM_9O_{34}]^{q-}$  a actuar como ligando (Figura I.1.3).



**Figura I.1.2.** Aniones de Keggin encapsulando a 1, 2 y 3 heteroátomos (en negro).



**Figura I.1.3.** (a) Estructura del complejo  $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  ( $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}$ ); (b) Cluster central del complejo  $[\text{M}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$  ( $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}$ ).

#### ESTRUCTURA DEL ANIÓN DE WELLS-DAWSON<sup>88</sup>

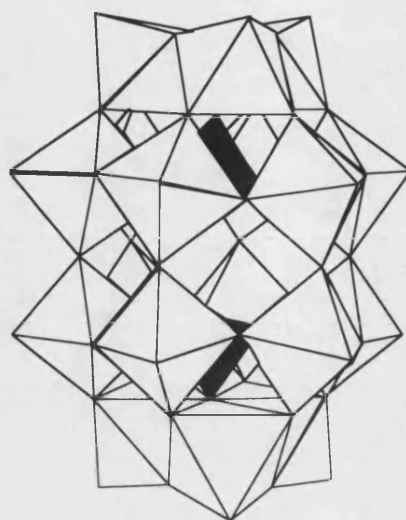
Este anión, de fórmula,  $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$  (donde  $\text{X} = \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}, \text{S}^{\text{VI}}$  y  $\text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}, \text{W}^{\text{VI}}$ ) puede ser considerado como el resultado de la unión de dos entidades trivacantes  $[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{9-}$  que provienen de la eliminación de una tríada de la estructura de Keggin. El anión de Wells-Dawson puede dar lugar a cuatro isómeros distintos:  $\alpha$  (si no giramos ninguna tríada  $\text{M}_3\text{O}_{13}$ ),  $\beta$  (si giramos la tríada  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  de la parte superior un ángulo de  $60^\circ$ )<sup>89</sup>,  $\gamma$  (si giramos las tríadas  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  de la parte superior e inferior un ángulo de  $60^\circ$ )<sup>90</sup> y  $\gamma^*$  (si en el isómero  $\beta$  giramos uno de los anillos ecuatoriales de seis octaedros un ángulo de  $60^\circ$ )<sup>91</sup>.

<sup>88</sup>(a) B. Dawson, *Acta Cryst.* **6** (1953) 113; (b) H. D'amour, *Acta Cryst.* **B32** (1976) 729; (c) E. Van Dalen, M.G. Mellon, *Anal. Chem.* **36** (1963) 1068.

<sup>89</sup>(a) R. Massart, R. Contant, J.M. Fruchart, J. P.; Ciabrini, M.; Fournier, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 2916; (b) R. Acerete, S.P. Harmalkar, C.F. Hammer, M.T. Pope, L.C.W. Baker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1979) 777.

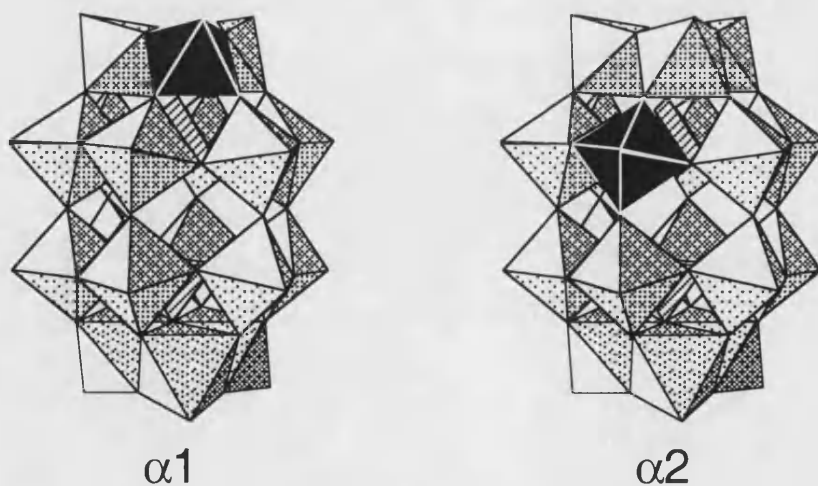
<sup>90</sup>(a) R. Acerete, Tesis Doctoral, Georgetown University, **1981**; (b) R. Acerete, C.F. Hammer, L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5384.

<sup>91</sup> R. Constant, T. Thouvenot, *Inorganica Chimica Acta.* **212** (1993) 41.

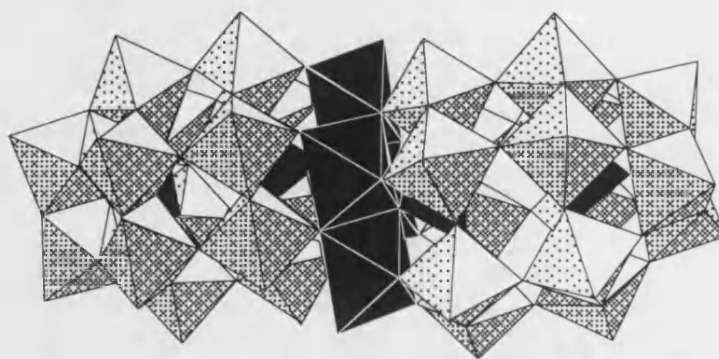


**Figura I.1.4.** Isómero  $\alpha$  del anión de Wells -Dawson  $[X_2M_{18}O_{62}]^{r-}$

Además, como ocurría en la estructura de Keggin, pueden eliminarse octaedros del anión de Wells-Dawson. Cuando se elimina un octaedro se forma el anión monovacante  $[X_2W_{17}O_{61}]^{10-}$  que puede coordinar a un átomo metálico y formar la serie  $[X_2M(H_2O)W_{17}O_{61}]^{n-}$ . Existen dos isómeros de esta serie ( $\alpha 1$  y  $\alpha 2$ ) según el metal sustituyente se sitúe en posición ecuatorial o polar respectivamente (Figura I.1.5). Si se eliminan tres octaedros se forma el anión trivacante  $[X_2W_{15}O_{56}]^{12-}$  el cual da lugar a la serie análoga a la del compuesto de Keggin, en la que dos entidades trivacantes encapsulan a cuatro átomos metálicos (Figura I.1.6).



**Figura I.1.5.** Posibles isómeros de la serie de polianiones  $[X_2M(H_2O)W_{17}O_{61}]^{n-}$

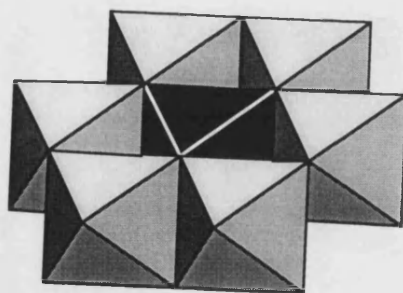


**Figura I.1.6.** Estructura del complejo  $[M_4(H_2O)_2(P_2W_{15}O_{56})_2]^{16-}$  ( $M = Co^{II}, Mn^{II}, Zn^{II}, Cu^{II}, Ni^{II}$ ).

La existencia para este anión de una serie análoga a la de Keggin que englobe nueve centros metálicos ha sido predicha por Weakley<sup>92</sup>.

#### ESTRUCTURA DE ANDERSON<sup>93</sup>

Esta estructura, de fórmula  $[XM_6O_{24}]^{n-}$  ( $M = Mo^{VI}, W^{VI}; X = Co^{III}, Fe^{III}, Cr^{III}, Ni^{II}, \dots$ ) está formada por seis octaedros  $MO_6$  que comparten aristas y que rodean a otro octaedro central que es donde se sitúa el heteroátomo, todos ellos ordenados en un plano (Figura I.1.7).



**Figura I.1.7.** Estructura del anión de Anderson

<sup>92</sup> T.J.R. Weakley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1984) 1406.

<sup>93</sup>a) J.S. Anderson, *Nature* **140** (1937) 850; (b) A. Perloff, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 2228; (c) H.T. Evans, *Acta Cryst.* **B30** (1974) 2095.



## PROPIEDADES DE LOS POLIOXOMETALATOS

Las principales propiedades comunes a la mayoría de los polioxometalatos son:

a) Suelen ser especies solubles en agua y en disolventes orgánicos. En los equilibrios de formación de los polioxometalatos interviene generalmente la acidez/basicidad del medio, por lo que el pH juega un papel determinante en las especies presentes en disolución y en la síntesis de los mismos.

b) Son, generalmente, aniones de gran carga y tamaño, estables térmicamente y frente a agentes oxidantes y la mayor parte de ellos conservan sus estructuras en disolución.

c) La mayoría de los polioxometalatos posee un LUMO de carácter no enlazante debido a la coordinación octaédrica del átomo constituyente  $d^0$  mediante un enlace doble con un oxígeno terminal. La mayoría de polioxometalatos poseen más de un átomo constituyente de este tipo y por ello pueden reducirse fácilmente por varios electrones, dependiendo del pH y del potencial aplicado. Las especies reducidas conservan la estructura de sus especies oxidadas correspondientes y se caracterizan por su intenso color azulado. Por lo que se les conoce como "Heteropoly blues". Los electrones de reducción se encuentran deslocalizados sobre gran parte de la estructura. Estas especies corresponden a la clase II de la clasificación de los compuestos de valencia mixta de Robin-Day. La deslocalización electrónica puede ser activa a través dos mecanismos: 1) Mediante saltos electrónicos activados térmicamente desde un centro al vecino ó 2) mediante un estado fundamental deslocalizado que implica a los diferentes centros metálicos a través de los orbitales de los puentes oxígeno.

d) Poseen gran capacidad para actuar como ligandos. Tienen dos formas de coordinar cationes: utilizando los átomos de oxígeno terminales y puentes situados en la superficie del anión, o bien encerrándolos en las estructuras vacantes. De esta forma se pueden obtener criptatos o clatratos respectivamente.

## APLICACIONES DE LOS POLIOXOMETALATOS

Las aplicaciones de los polioxometalatos se basan en sus propiedades de tamaño, carga, posibilidad de reaccionar con los  $H^+$ , capacidad de almacenamiento de electrones, estructuras que se asemejan a los empaquetamientos compactos de los óxidos, etc. Estas aplicaciones abarcan un gran número de campos entre los que destacan:

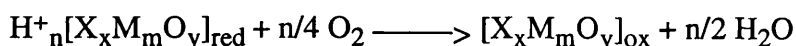
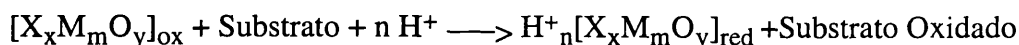
### 1) Química analítica y bioquímica

Los polioxometalatos se han utilizado durante muchos años como reactivos analíticos para la determinación de un gran número de elementos. Tan sólo mediante la formación de polioxomolibdatos se pueden determinar hasta 26 elementos distintos<sup>94</sup>. También han sido ampliamente utilizados para la determinación de Si, Ge, As y, sobre todo de P<sup>95</sup>. Boulin<sup>96</sup> realizó hace algunos años una breve revisión sobre las aplicaciones analíticas de los heteropolianiones.

En el campo de la bioquímica y la farmacología son habitualmente utilizados para la determinación de algunos componentes en muestras biológicas, dada su capacidad como precipitantes y coagulantes de un gran número de proteínas. También han sido utilizados en la preparación de drogas y pesticidas<sup>97</sup> y en microscopia electrónica<sup>98</sup>.

### 2) Catálisis

Los polioxometalatos han sido ampliamente usados como catalizadores tanto en reacciones redox como ácido/base. En las reacciones redox las ecuaciones generales que describen el comportamiento de los polioxometalatos como catalizadores son:



donde  $[X_xM_mO_y]_{ox}$  y  $[X_xM_mO_y]_{red}$  son las formas oxidada y reducida, respectivamente, del polioxometalato. Estos catalizadores han sido utilizados en las reacciones de formación de ácidos carboxílicos a partir de sus correspondientes aldehídos y en la deshidratación de aldehídos, alcoholes y ácidos carboxílicos para formar enlaces dobles C = C y C = O.

En catálisis heterogénea los polioxometalatos también han mostrado gran actividad y sobre el tema han sido publicadas varias revisiones<sup>99</sup>. Actualmente son numerosas las reacciones de interés industrial (redox y ácido/base) en las que se utilizan polioxometalatos como catalizadores tanto en catálisis homogénea como heterogénea, al igual que en

<sup>94</sup> G.A. Parker, "Analytical Chemistry of Molybdenum", Springer, New York, (1983).

<sup>95</sup> F. Osmond, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **47** (1887), 745.

<sup>96</sup> Boulin, *R. Chim. Anal.* **51** (1969) 369.

<sup>97</sup> (a) E. N. Semenovskaya, *Zh. Anal. Khim.* **41** (1986) 1925. (b) E. N. Semenovskaya, *J. Anal. Chem. USSR* **41** (1986) 1339.

<sup>98</sup> (a) J.F.W. Keana, M.D. Ogan, Y. Lü, M. Beer, J. Varkey, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6714. (b) J.F.W. Keana, Y. Wu, G. Wu, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 2571.

<sup>99</sup> (a) M. Misono, *Catal. Rev. Sci. Ing.* **29** (1987) 269. (b) J. Moffat, *B. Chem. Eng. Commun.* **83** (1989) 9. (c) M. Misono, T. Okuhara, M. Mizuno, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **44** (1989) 267.

reacciones de oxidación fotoquímica de substratos orgánicos<sup>100</sup>. También en electrocatalisis se ha comenzado a utilizar los polioxometalatos, mediante la preparación de electrodos catalíticos conductores basados en polímeros conductores como polipirrol<sup>101</sup>, polianilina<sup>102</sup>, politiofeno<sup>103</sup> y poli(3-metiltiofeno)<sup>104</sup>.

### 3) Aplicaciones como conductores electrónicos y protónicos.

Debido a las débiles interacciones entre los cationes y los polioxometalatos, las propiedades que exhiben éstos en disolución suelen observarse también en estado sólido. Esta propiedad hace de los polioxometalatos compuestos útiles para la construcción de sistemas de transferencia electrónica y protónica en estado sólido<sup>105</sup>, así como para la fabricación de resinas de intercambio catiónico<sup>106</sup>.

Por otra parte, algunos polioxometalatos han sido utilizados como aniones para la síntesis de complejos de transferencia de carga con conductores orgánicos<sup>107</sup>.

### 4) Medicina.

Muchos polioxometalatos han mostrado actividades biológicas tales como inhibición selectiva de enzimas<sup>108</sup>, actividad antitumoral<sup>109</sup>, antiviral<sup>110</sup> y frente a los retrovirus,

---

<sup>100</sup> C. L. Hill, D.A. Bouchard, M. Kadkhodayan, M.M. Williamson, J.A. Schmidt, E.F. Hilinski, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5471.

<sup>101</sup> G. Bidan, E.M. Geniès, M. Lapkowski, *J. Electroanal. Chem.* **251** (1988) 297.

<sup>102</sup> (a) G. Bidan, E.M. Geniès, M. Lapkowski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1988) 533; (b) M. Hasik, A. Pron, J.B. Raynor, W. Luzny, *New J. Chem.* **19** (1995) 1155.

<sup>103</sup> M. Lapkowski, G. Bidan, M. Fournier, *Synth. Met.* **41-43** (1991) 407.

<sup>104</sup> (a) G. Bidan, E.M. Geniès, M. Lapkowski, *J. Synth. Met.* **31** (1989) 327; (b) M. Lapkowski, G. Bidan, M. Fournier, *Synth. Met.* **41-43** (1991) 411.

<sup>105</sup> (a) A. Hardwick, P.G. Dickens, R.C.T. Slade, *Solid State Ionics* **13** (1984) 345. (b) M. Tatsumisago, T. Minomi, *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 484.

<sup>106</sup> J. van R. Smith, *Nature* (London) **181** (1958) 1530.

<sup>107</sup> (a) L. Ouahab, M. Bencharif, D. Grandjean, *C.R.Acad. Sci. Paris, Série II* **307** (1988) 749. (b) S. Triki, L. Ouahab, D. Grandjean, J.M. Fabre, *Acta Cryst.* **C47** (1991) 645. (c) S. Triki, L. Ouahab, J. Pandiou, D. Grandjean, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 1068. (d) C. Bellito, D. Attanasio, M. Bonamico, V. Fares, P. Imperatori, S. Patrizio, *Mat. Res. Soc. Proc.* **173** (1990) 143. (e) A. Davidson, K. Boubekour, A. Pénicaud, P. Auban, C. Lenoir, P. Batail, G. Hervé, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 1373.

<sup>108</sup> (a) D. Dormont, B. Spire, F. Barre-Sinoussi, L. Montagnier, J.C. Chermann, *Ann. Inst. Pasteur/Virol.* **136E** (1985) 75. (b) E.G. DeMaster, R.A. Mitchell, *Biochem. Arch.* **3** (1987) 301. (c) R.H. Glew, M.S. Czuczman, W.F. Diven, R.L. Berens, M.T. Pope, D.E. Katsoulis, *Comp. Biochem. Physiol.* **B72** (1982) 581.

<sup>109</sup> T. Yamase, H. Fujita, K. Fukushima, *Inorg. Chim. Acta* **151** (1988) 15.

<sup>110</sup> (a) F. Busserau, M. Picard, J. Blancou, P. Sureau, *Acta Virol.* (Engl. Ed.) **32** (1988) 33. (b) R.H. Kimberlin, C.A. Walker, *Arch. Virol.* **78** (1983) 9.

incluido el HIV, responsable del S.I.D.A.<sup>111</sup>. Asimismo han sido utilizados para el estudio de procesos de transferencia electrónica de interés biológico<sup>112</sup>.

Las razones de la actividad biológica que muestran los polioxometalatos deben buscarse en su gran carga y tamaño, en su estructura superficial, en su capacidad para almacenar y transferir electrones y en su estabilidad a los pH fisiológicos.

Otras aplicaciones abarcan campos muy variados tales como detección de radicales orgánicos en disolución, inhibidores de corrosión, supresores de humos, retardantes de llamas, etc.

---

<sup>111</sup> D. Dormont, B. Spire, F. Barre-Sinoussi, L. Montagnier, J.C. Chermann, *Ann. Inst. Pasteur/Virol.* **136E** (1985) 75.

<sup>112</sup> M.G. Goldfield, R.I. Halitov, S.V. Hangulov, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **85** (1978) 1199.

## **ANEXO I.2. DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES**



## ANEXO I.2. DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES

### ESPECTRÓMETROS DE DIFUSIÓN INELÁSTICA DE NEUTRONES

Podemos clasificar los espectrómetros para el estudio de la difusión inelástica de neutrones en dos tipos según el método que se utiliza para medir la energía del neutrón difundido: el espectrómetro de tiempo de vuelo (TOF) y el espectrómetro de triple eje (3ax). Entre los dos métodos el más extendido para medidas de difusión inelástica sobre muestras en polvo es la técnica de tiempo de vuelo. Esta técnica hace uso de que los neutrones con energías del orden del meV recorren alrededor de un Km por segundo, por lo que son susceptibles de ser medidas sus energías en dispositivos de unos pocos metros midiendo el tiempo que tarda en recorrer una distancia prefijada. En el espectrómetro de tiempo de vuelo el haz de neutrones llega a la muestra en forma de pulsos que se originan en un monocromador formado por una serie de choppers y el parámetro que se mide es el tiempo que tarda el neutrón desde que sale del monocromador hasta el detector. Como la velocidad del neutrón incidente ( $v_0$ ) y las distancias desde el monocromador y desde el detector a la muestra ( $s_0$  y  $s_1$ ) son conocidas, la velocidad del neutrón después de interactuar con la muestra es determinada con la medida del tiempo de vuelo. El otro parámetro interesante en esta técnica, la transferencia de momento, se determina por las velocidades y el ángulo de difusión, que viene determinado por la posición del detector. Como la mayoría de los neutrones se desechan en el proceso de monocromación, se utilizan una batería de detectores que cubren el máximo intervalo de ángulos, con objetivo de detectar la mayor cantidad de neutrones que inciden sobre la muestra. En la Figura I.2.1 se muestra un dispositivo típico de esta clase de espectrómetros.

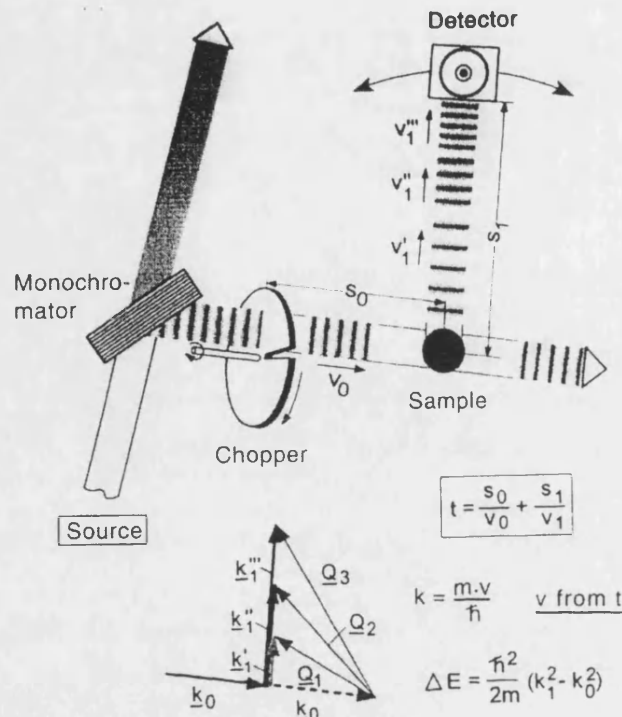


Figura I.2.1. Dispositivo general de un espectrómetro de tiempo de vuelo.

Los espectrómetros utilizados en nuestro estudio de las excitaciones magnéticas en clusters son de este tipo el IN5 y IN6 del Intitut Laue-Langevin.

El IN6 es un espectrómetro de tiempo de vuelo diseñado para difusión elástica o cuasielástica (energías menores de 3 meV en la región de pérdida de energía del neutrón). Las neutrones incidentes pueden tener longitudes de onda entre 4 y 6 Å<sup>-1</sup> (4.1, 4.6, 5.1, 5.9 Å<sup>-1</sup>). El haz de neutrones procedente de la guía se desvía mediante un monocromador de grafito que focaliza el haz sobre la muestra. Las reflexiones de segundo orden del monocromador de grafito son extraídas por un filtro de berilio a temperatura del nitrógeno líquido. Para pulsar el haz de neutrones se utiliza un chopper de Fermi situado 38 cm antes de la muestra. La muestra se sitúa en una cavidad al vacío. Entre la muestra y los detectores se sitúa una caja de 247 cm de radio llena de helio para minimizar el background. La batería de detectores está formada por 337 detectores de <sup>3</sup>He que cubren el intervalo entre 10° y 115°.



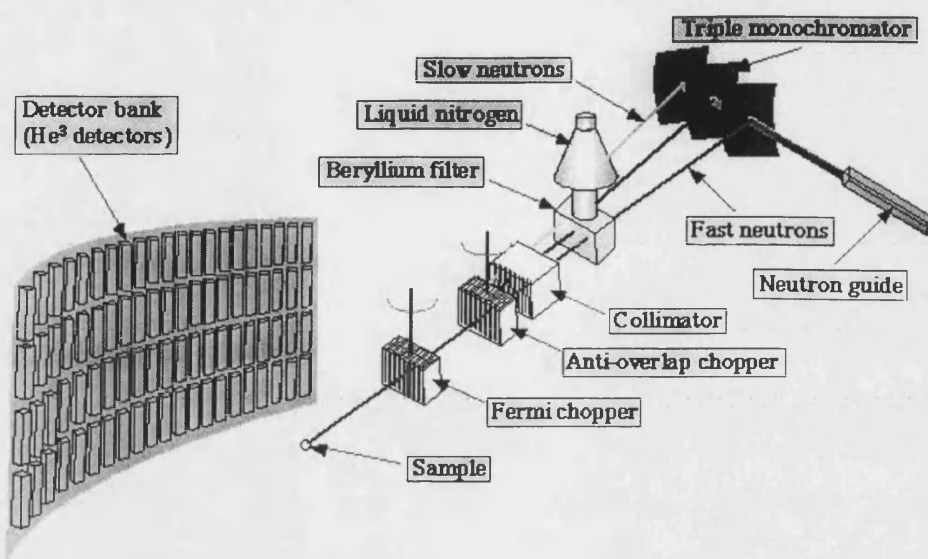


Figura I.2.2. Esquema del espectrómetro de tiempo de vuelo IN6.

El IN5 es también un espectrómetro de tiempo de vuelo diseñado para difusión cuasielástica. Sin embargo, ofrece mayor flexibilidad a la hora de escoger la longitud de onda de los neutrones incidentes ( $1.8 - 16 \text{ \AA}^{-1}$ ). Esto es debido a que utiliza como monocromador un sistema compuesto de cuatro choppers que se ocupan de la monocromación, de producir los pulsos y de eliminar los armónicos. En este caso, los detectores se encuentran a 4 m de la muestra y el espacio que los separa está relleno de argón. La batería de detectores está formada por alrededor de 1000 detectores de  $^3\text{He}$ .

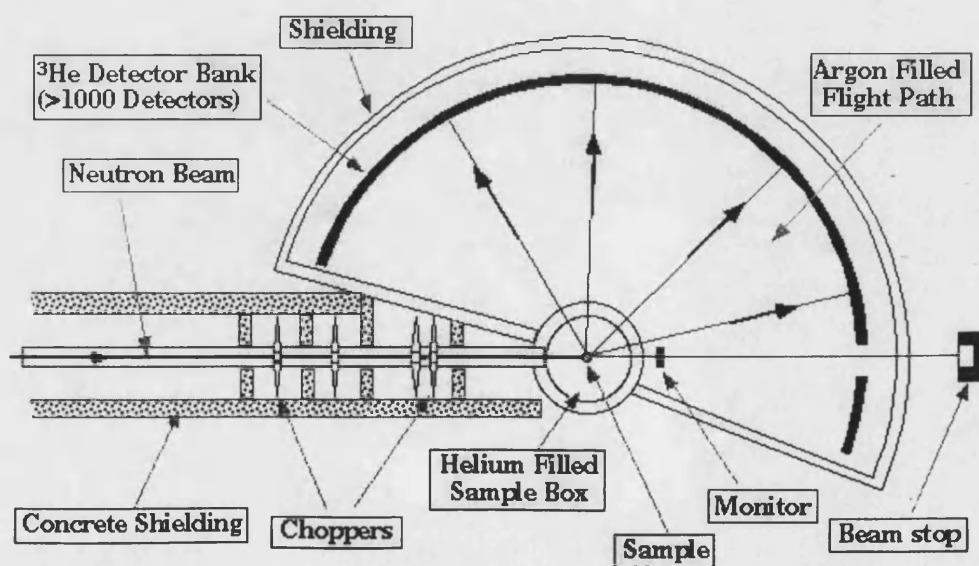


Figura I.2.3. Esquema del espectrómetro de tiempo de vuelo IN5.

Los espectrómetros de triple eje utilizan tanto antes y como después de la muestra un cristal monocromador, por lo que la energía transferida se mide con mucha precisión como la diferencia entre las energías de estos dos monocromadores. La transferencia de momento viene determinada por las energías incidentes y difundida, y por el ángulo de difusión. Un esquema del dispositivo utilizado se muestra en la Figura I.2.2. El espectrómetro IN3 del ILL es un espectrómetro de triple eje clásico que utiliza como monocromador de grafito PG(002) o cobre Cu(111), y como analizador uno de grafito.

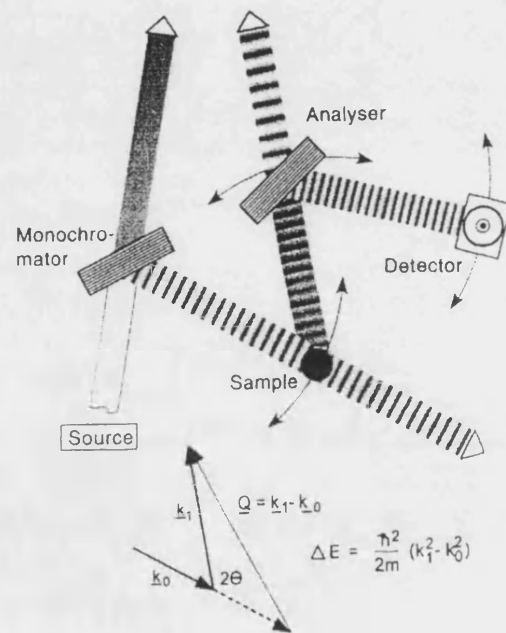


Figura I.2.4. Dispositivo general para un espectrómetro de triple eje.

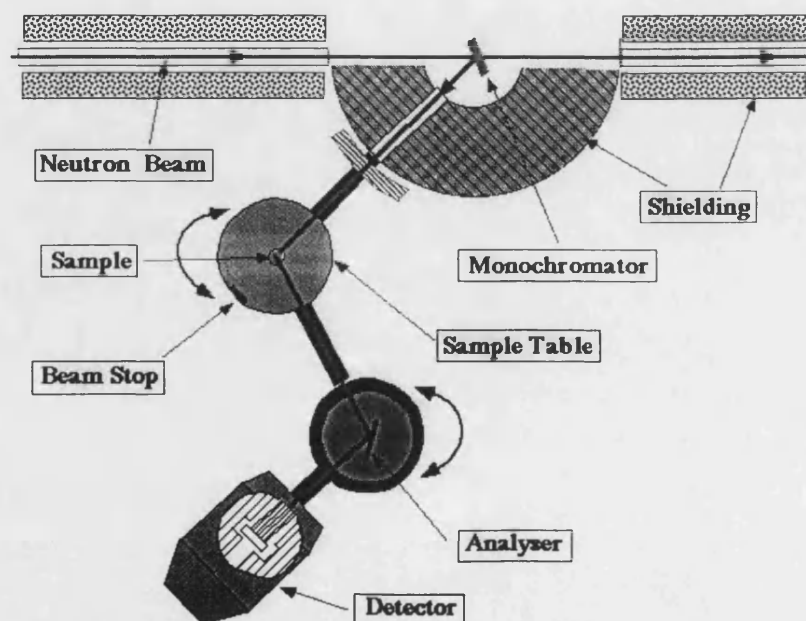


Figura I.2.5. Esquema del espectrómetro triple eje IN3.

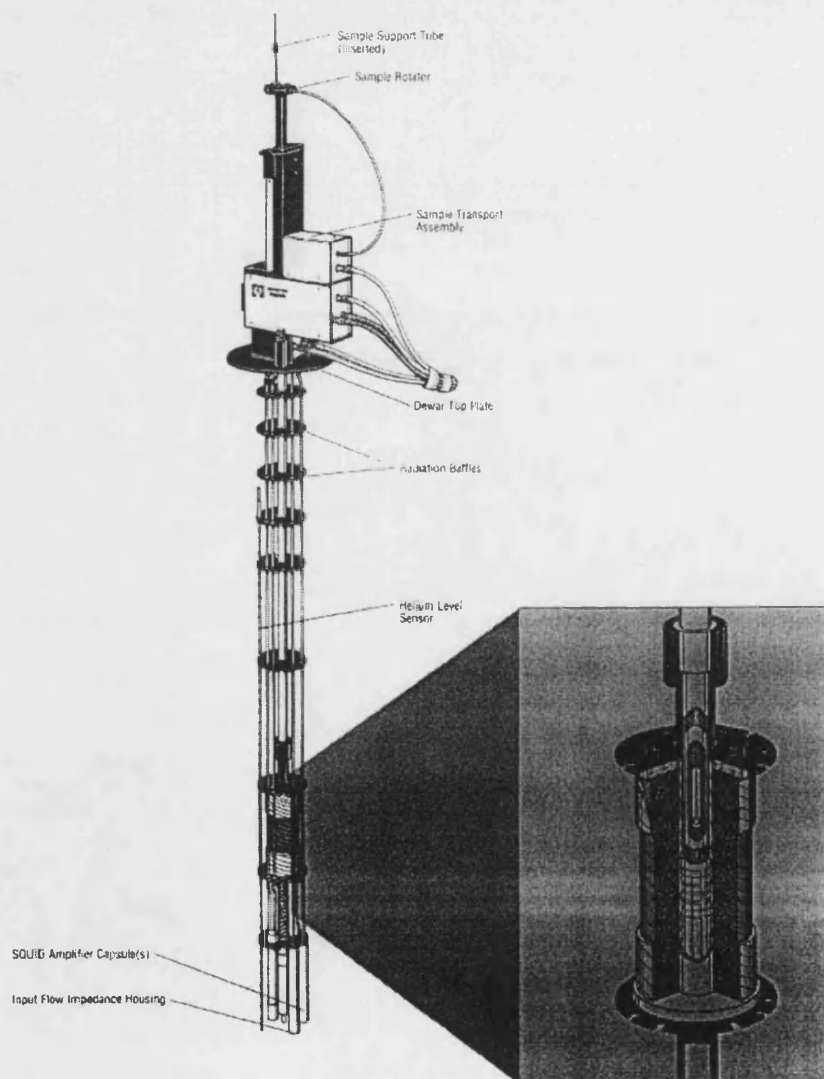
## SUSCEPTÓMETRO MAGNÉTICO

Las medidas de magnetismo estático se realizan generalmente en susceptómetros de tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) (Figura I.2.6). La muestra, de masa conocida, se sitúa en una pequeña cápsula de aluminio o de algún polímero plástico diamagnético que es previamente calibrada en el mismo intervalo de temperaturas y al mismo campo magnético al que van a ser hechas las medidas en la muestra. Esta cápsula se introduce en un tubo de plástico que se sitúa en el interior de la antecámara, que se cierra herméticamente. Tras montar la muestra se hace vacío en el interior de la antecámara y se llena de He gaseoso. Esta operación se repite varias veces para evitar que haya trazas de aire o de humedad en la antecámara. Después se abre la válvula, que comunica la antecámara con la cavidad donde se hacen las medidas. Se desciende la muestra mediante una varilla de aluminio y se la hace pasar de forma cíclica por dos bobinas. Cada vez que la muestra pasa a través de la bobina ésta cambia el flujo magnético en la bobina en una cantidad proporcional al momento magnético de la muestra. Este cambio de flujo produce en el circuito superconductor una corriente inducida,  $\Delta I$ , que se relaciona con la variación del flujo,  $\Delta\Phi$ , y la impedancia del circuito,  $L$ , mediante la expresión:  $\Delta I = \Delta\Phi / L$ .

Esta corriente inducida es detectada por el SQUID, quien, a su vez, genera una diferencia de potencial de salida proporcional a la corriente que circulaba por el circuito superconductor y, por lo tanto, proporcional al momento magnético de la muestra. La corriente de salida generada por el SQUID oscila con el movimiento cíclico de la muestra y es máxima cuando ésta pasa por las bobinas, aunque con polaridad invertida. La diferencia entre los picos correspondientes a cada bobina es la lectura que muestra el instrumento, una vez transformada matemáticamente para expresarla en unidades de  $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$  o bien  $\text{emu}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Este método evita los ruidos de fondo y desviaciones instrumentales. Además, el detector superconductor proporciona dos ventajas importantes frente a los detectores de bobinas convencionales: (i) la intensidad generada es independiente de la velocidad de cambio de flujo del campo magnético; (ii) la sensibilidad para la detección de cambios de flujo es mucho mayor en un detector de tipo SQUID que en uno normal.

El campo magnético es generado mediante un solenoide superconductor que está especialmente compensado para lograr un campo magnético uniforme. Para las medidas de magnetización se mantiene la temperatura constante y se hace variar el campo magnético, generalmente entre 1 y 50 kG ( $G = 1 \text{ Gauss} = 10^{-4} \text{ Tesla}$ ). Esta variación se consigue variando la corriente del solenoide superconductor. Una vez alcanzado el campo deseado se cierra el circuito superconductor y se desconecta el interruptor, quedando así atrapada la

corriente en el solenoide superconductor y, por lo tanto, el campo magnético. Como el imán es superconductor, esta corriente no disminuye ni tampoco el campo magnético. Este sistema elimina ruido de fondo y las oscilaciones de la fuente de alimentación. Asimismo, se disminuye el consumo de He ya que no se disipa calor en el solenoide superconductor. Para atenuar el ruido magnético de fondo en tres órdenes de magnitud se utiliza un escudo superconductor situado entre el imán y la muestra. El otro tipo de experiencias que se suele realizar en un susceptómetro es la medida de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Para ello se fija el campo magnético y se hace variar la temperatura (generalmente entre 2 y 300 K).



*Figura I.2.6. Esquema de un susceptómetro de tipo SQUID.*

La temperatura de la muestra se controla mediante He gaseoso que se obtiene por evaporación de He líquido de un Dewar, y cuyo flujo se controla mediante una válvula de precisión. La temperatura de este He gaseoso se controla mediante un calentador situado debajo de la cámara de medida. Un termómetro que se encuentra muy próximo a la muestra mide continuamente su temperatura. Para conseguir descender hasta temperaturas de 1.7 K, se llena un pequeño depósito de He líquido junto a la muestra (que se encuentra a 4.2 K) y se evapora este He líquido a presión reducida, con lo que se consigue que su temperatura baje unos 2.5 K por debajo de su punto de ebullición.

Por lo general, los susceptómetros nos dan la medida de la imanación,  $M$ , que es proporcional al campo magnético,  $H$ , en un amplio intervalo de éste. El factor de proporcionalidad es la susceptibilidad magnética,  $\chi$ , es decir:  $M = \chi * H$ . Así pues, el cálculo de la susceptibilidad resulta inmediato a partir de la medida de la imanación suministrada por el susceptómetro y del valor del campo magnético al que se ha realizado la medida. Sin embargo, la susceptibilidad así calculada es la que corresponde a la muestra utilizada. Con el fin de poder establecer comparaciones la susceptibilidad se divide entre la masa de la muestra (así obtenemos la llamada susceptibilidad por gramo,  $\chi_g$ ) y se multiplica por el peso molecular de la muestra, para obtener la susceptibilidad molar ( $\chi_m$ ).



**PARTE II:**

**CLUSTERS DE VALENCIA MIXTA. HACIA LAS  
NUCLEARIDADES ELEVADAS**





## PARTE II

# CLUSTERS DE VALENCIA MIXTA. HACIA LAS NUCLEARIDADES ELEVADAS

### II.1. INTRODUCCIÓN

La deslocalización electrónica y las interacciones magnéticas juegan un papel muy importante en diversas áreas científicas como la Ciencia de Materiales<sup>1</sup> (superconductores, materiales con magnetorresistencia colosal), la Biología<sup>2</sup> (ferredoxinas de hierro-azufre, fotosistema II) o en Química Inorgánica (polioxometalatos, complejos de valencia mixta). Tradicionalmente en el ámbito de la Química Inorgánica, el estudio de estos dos procesos electrónicos se han abordado por separado. Así, la deslocalización electrónica se ha investigado en dímeros<sup>3</sup> de valencia mixta, como el complejo de Creutz-Taube  $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}(\text{pirazina})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$  en el cual un electrón está deslocalizado sobre las dos posiciones metálicas formalmente diamagnéticas. Este sistema constituye un sistema modelo para el estudio de la transferencia electrónica. Su simplicidad permite tratar a escala molecular el acoplamiento de los movimientos electrónico y vibracional, que es inherente a los problemas de valencia mixta ya que el movimiento del electrón itinerante produce deformaciones en las esferas de coordinación de los centros metálicos. La teoría vibrónica para los dímeros de valencia mixta fue formulada por Piepho, Krausz y Schatz, y se la conoce como el modelo PKS<sup>4</sup>.

Las interacciones magnéticas de canje fueron inicialmente investigadas en el dímero del acetato de cobre. La explicación del comportamiento magnético, entonces anómalo, en estos

---

<sup>1</sup> J.B. Goodenough, *Prog. Solid State Chem.* **5** (1971) 145.

<sup>2</sup> G. Blondin, J.J. Girerd, *Chem. Rev.* **90** (1989) 1359.

<sup>3</sup> *Mixed Valence Compounds* (1979), D. B. Brown (Ed.), NATO ASI Series, D. Riedel Publ. Comp.

<sup>4</sup> S.B. Piepho, E.R. Krausz, P.N. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2996.

complejos de coordinación fue dada por Bleaney y Bowers<sup>5</sup> en los años 50, constituyendo el inicio de la magnetoquímica moderna. Posteriormente, se han obtenido y estudiado gran variedad de sistemas de mayor complejidad magnética tanto en lo referente a su nuclearidad, topología o dimensionalidad. En este tipo de sistemas el spin está completamente localizado en cada uno de los centros magnéticos.

Sin embargo, se conocen compuestos en los cuales un sistema electrónico deslocalizado coexiste con un sistema acoplado magnéticamente. En estos casos, los electrones itinerantes y los momentos magnéticos localizados pueden interactuar. El principal interés de estos sistemas en el magnetismo molecular radica en la posibilidad de estabilizar fuertemente un estado de spin ferromagnético entre los centros magnéticos a través de los electrones itinerantes. El principal efecto de la deslocalización es acoplar los momentos localizados a través de una interacción de canje denominada *doble canje*. Como en el proceso de transferencia el electrón itinerante mantiene su estado de spin, el proceso de doble canje produce una fuerte polarización de los spines localizados sobre los centros magnéticos, lo que favorece el acoplamiento ferromagnético entre ellos. Zener<sup>6</sup> fue el primero en introducir este mecanismo para explicar el ferromagnetismo observado en perovskitas de manganeso de valencia mixta de gran interés actual por sus magnetorresistencias colosales<sup>7</sup>. Posteriormente, Anderson y Hasegawa<sup>8</sup> lo reformularon y propusieron una solución general para los dímeros de valencia mixta.

El estudio del esquema de niveles de energía producido bajo el efecto de la interacción de doble canje se ha restringido a la deslocalización en sistemas sencillos, como dímeros, trímeros o tetrámeros. En los dímeros<sup>9</sup>, la transferencia electrónica siempre da lugar a un estado fundamental ferromagnético independientemente del signo del parámetro de transferencia electrónica,  $t$ . Las energías de los diferentes estados de spin de un dímero de valencia mixta, caracterizados por la deslocalización de un electrón entre dos centros magnéticos con spin  $S_0$ , vienen dados por la expresión,  $E(S) = \pm t (S+1/2)/(2S_0+1)$ . De acuerdo con esta expresión, el desdoblamiento de los niveles de energía debido a la interacción de

<sup>5</sup> B. Bleaney, K.D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* **214** (1952) 451.

<sup>6</sup> C. Zener, *Phys. Rev.* **82** (1951) 403.

<sup>7</sup> A. Asamitsu, Y. Maritono, Y. Tomioka, T. Arima, Y. Tokura, *Nature* **373** (1995) 407.

<sup>8</sup> P.W. Anderson, H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100** (1955) 675.

<sup>9</sup> M. Drillon, G. Pourroy, J. Darriet, *Chem. Phys.* **88** (1984) 27; J.J. Girerd, V. Papaefthymiou, K.K. Surerus, F. Münck, *Pure Appl. Chem.* **61** (1989) 805; M.I. Belinskii, B.S. Tsukerblat, N.V. Górbelú, *Sov. Phys. Solid State* **25** (1983) 497; S.A. Borshch, *Sov. Phys. Solid State* **26** (1984) 1142; G. Blondin, J.J. Girerd, *Chem. Rev.* **90** (1990) 1359; J.J. Girerd, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 1766; L. Noodelman, E.J. Baerends, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2316; M.I. Belinskii, V.Ya. Gamurar, B.S. Tsukerblat, *Phys. Stat. Sol. (b)* **135** (1986) 189; **135** (1986) 555; B.S. Tsukerblat, A.V. Pali, H.M. Kishinevskii, V.Ya. Gamurar, A.S. Berengolts, *Phys. Lett.* **158** (1991) 341; B.S. Tsukerblat, A.V. Pali, H.M. Kishinevskii, V.Ya. Gamurar, A.S. Berengolts, *Mol. Phys.* **76** (1992) 1103; G. Blondin, S. Borshch, J.J. Girerd, *Comments. Inorg. Chem.* **12** (1992) 315, y referencias que contienen.

doble canje depende del spin del nivel siendo directamente proporcional a  $(S+1/2)$ . Por lo tanto, el estado fundamental de mayor spin (estado ferromagnético) será el que experimente una mayor estabilización como podemos ver para el dímero de valencia mixta  $d^1-d^2$  (con spines  $S_A = 1/2$  y  $S_B = 1$ ) (Figura II.1).

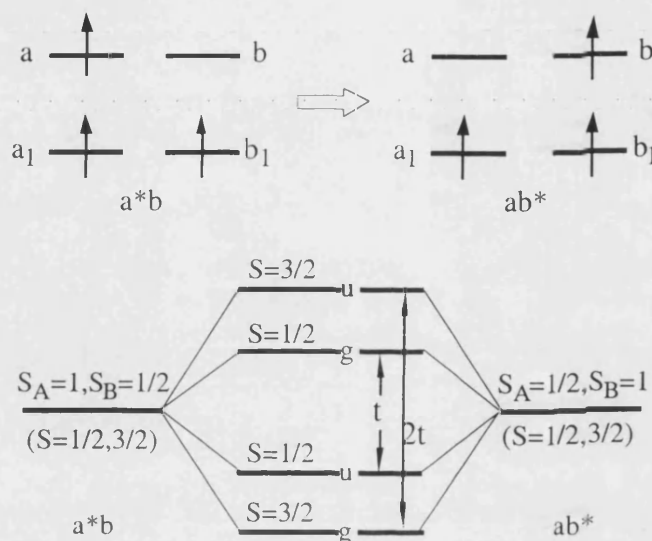


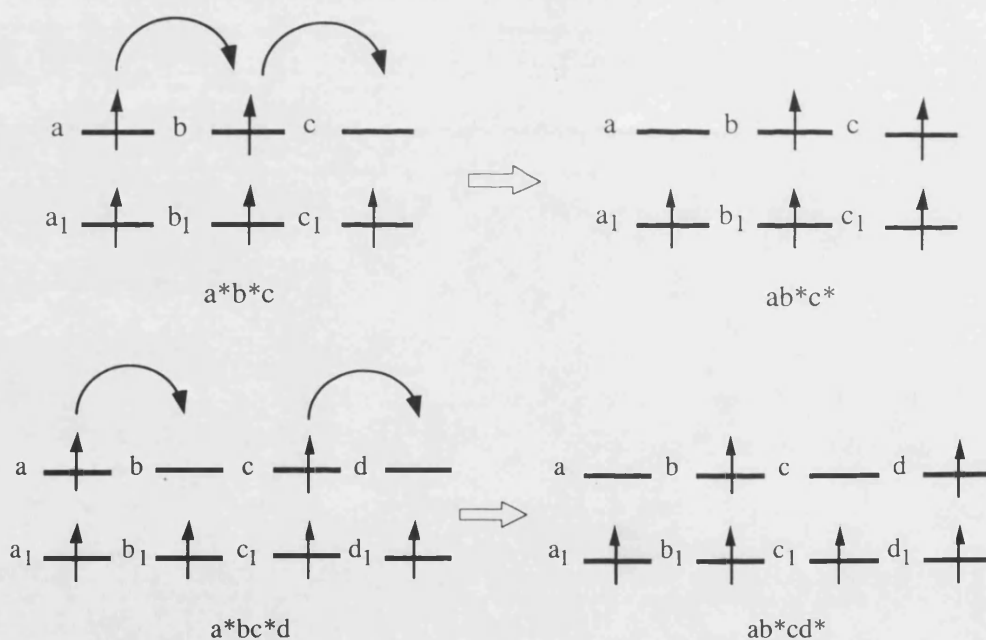
Figura II.1. Esquema del proceso de doble canje y niveles de energía en el dímero de valencia mixta  $d^1-d^2$ .

Sin embargo, el estudio de trímeros<sup>10</sup> o tetrámeros<sup>11</sup> muestra que este resultado no es extensible a sistemas de mayor nuclearidad, y el spin del estado fundamental depende de la magnitud y signo de los parámetros de transferencia electrónica y de la topología del sistema.

<sup>10</sup> G. Pourroy, E. Coronado, M. Drillon, R. Georges, *Chem. Phys.* **104** (1986) 73; M.I. Belinskii, *Mol. Phys.* **60** (1987) 793; C.J. Gómez-García, E. Coronado, G. Pourroy, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 5992; C.J. Gómez-García, E. Coronado, R. Georges, G. Pourroy, *Physica B.* **182** (1992) 18; J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *Chem. Phys.* **177** (1993) 1; S.A. Borshch, E.L. Bominaar, G. Blondin, J.J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 5155; S.A. Borshch, L.F. Chibotaru, *Chem. Phys.* **135** (1989) 375; V. Papaefthymiou, J.J. Girerd, L. Moura, J.J.G. Moura, E. Munck, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4703; M.I. Belinskii, *Soviet. Phys. Solid State* **27** (1985) 1761; S.I. Boldirev, V.Ya. Gamurar, B.S. Tsukerblat, A.V. Palii, *Mol. Phys.* **81** (1994) 621; J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, H.M. Kishinevskii, B.S. Tsukerblat, *Chem. Phys. Lett.* **217** (1994) 525.

<sup>11</sup> J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, R. Georges, C.J. Gómez-García, *Chem. Phys.* **166** (1992) 139; L. Noodleman, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 3677; J. Jordanov, E.K.H. Roth, P.H. Fries, L. Noodleman, *Inorg. Chem.* **29** (1990) 4288; L. Noodleman, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 246, 256; L. Banci, I. Bertini, F. Briganti, C. Luchinat, A. Scozzafava, M.V. Oliver, *Inorg. Chem.* **30** (1991) 4517; M.I. Belinskii, B.S. Tsukerblat, S.A. Zaitsev, I.S. Belinskaya, *New J. Chem.* **16** (1992) 791; M.I. Belinskii, B.S. Tsukerblat, S.A. Zaitsev, I.S. Belinskaya, *Izv. Acad. Nauk. Rep. Moldova* **3** (1987) 58; A.V. Palii, S.M. Ostrovsky, B.S. Tsukerblat, *New J. Chem.* **16** (1992) 943; S.A. Borshch, E.L. Bominaar, J.J. Girerd, *New J. Chem.* **17** (1993) 39; A.J. Marks, K. Prassides, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 4805; M.I. Belinskii, *Chem. Phys.* **173** (1993) 27; M.I. Belinskii, *Chem. Phys.* **176** (1993) 15; J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, R. Georges, B.S. Tsukerblat, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **274** (1995) 193.

Otra diferencia importante entre dímeros y sistemas del mayor nuclearidad es la aparición de nuevos procesos electrónicos que implican más de dos centros, como pueden ser el *exchange-transfer* que implica tres centros o la doble transferencia que implica cuatro centros (ver Figura II.2). En el primer caso el *exchange-transfer* implica un proceso en dos etapas en el que la transferencia electrónica entre dos centros se da a través de un tercero. Además, este proceso transcurre mediante un estado excitado del sistema situado a una energía  $J_0$  que no cumple la regla de Hund (canje intratómico). Este proceso tendrá un orden de magnitud  $t^2/J_0$  según la teoría de perturbaciones de segundo orden. Por lo tanto, es del orden de las interacciones de canje magnético, por lo que debe tenerse en cuenta para una correcta evaluación de los niveles fundamentales en sistemas de alta nuclearidad. Por último, en los sistemas con más de un electrón deslocalizado, las transferencias dobles pueden ser importantes a la hora de deslocalizar un estado fundamental degenerado y cuando los procesos de transferencia simple impliquen un incremento de la energía de Coulomb del sistema.



**Figura II.2.** Esquemas de las contribuciones del *exchange-transfer* y de la doble transferencia.

El objetivo de esta segunda parte es el estudio de las interacciones electrónicas en sistemas de valencia mixta de alta nuclearidad. Trataremos dos tipos de ejemplos como son las especies reducidas de los polioxometalatos y el anión del fullereno,  $C_{60}^{2-}$ . Su alta nuclearidad sitúa a estos sistemas entre los sistemas simples tradicionales de la química molecular y los sistemas extendidos de la química del estado sólido, por lo que su estudio

---

puede ayudarnos a entender el papel que juegan estos procesos electrónicos en los sistemas extendidos. Los sistemas que abordaremos no presentan momentos localizados. Por ello, no podremos sacar conclusiones sobre el doble canje, pero si que nos van a permitir entender como el proceso de transferencia electrónica puede conducir a acoplamientos magnéticos entre spines deslocalizados incluso cuando éstos se sitúan a distancias elevadas para minimizar la repulsión Coulombiana. Una ventaja importante de estos sistemas es su alta simetría, lo que facilita la obtención de expresiones analíticas de las energías explotando al máximo los principios de la Teoría de Grupos.



## II.2. DESLOCALIZACIÓN ELECTRÓNICA EN POLIOXOMETALATOS

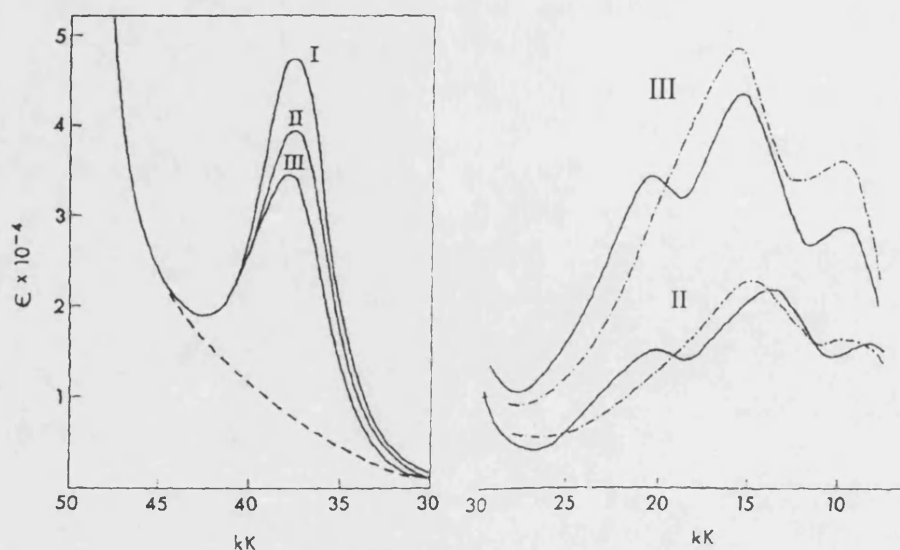
### II.2.1. Evidencias experimentales de la deslocalización electrónica en polioxometalatos

Los polioxometalatos tienen la capacidad de reducirse reversiblemente aceptando uno o varios electrones (por ejemplo, en el caso del anión de Keggin, éste puede aceptar hasta cuatro electrones sin descomponerse). Estas especies reducidas presentan un intenso color azul oscuro debido a las transiciones de transferencia de carga de intervalencia, por lo que son conocidos también como *heteropoly blues*. Los electrones aceptados están deslocalizados sobre gran número de centros del cluster por lo que son unos sistemas ideales para el estudio y desarrollo de modelos para sistemas de valencia mixta de nuclearidad elevada.

Los primeros estudios sobre las especies reducidas de los polioxoaniones de Keggin y Wells-Dawson fueron realizados por M.T. Pope *et al.*<sup>12</sup>. Las especies oxidadas de Keggin presentan en su espectro de absorción una banda característica intensa a 38 kK, mientras que sus especies reducidas muestran dos (y a veces tres) nuevas bandas anchas en la región del visible e infrarrojo cercano. La posición y forma de estas bandas no varía con el número de electrones de reducción, pero sus intensidades sí que dependen proporcionalmente de ese número. Así, la banda característica de la especie oxidada se reduce en intensidad proporcionalmente al número de electrones aceptados, (ver Figura II.3) mientras que las bandas de las especies reducidas aumentan en intensidad. La no modificación de la estructura de la banda de las especies reducidas y la proporcionalidad de su intensidad con el número de electrones demuestra que la adición de un electrón no influye significativamente sobre los otros electrones de reducción, por lo que cabe pensar que cada uno de estos electrones se sitúa en wolframios diferentes. Las especies con la estructura del anión de Wells-Dawson presentan un espectro similar en forma e intensidad.

---

<sup>12</sup> M.T. Pope, G.M. Vargas, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1249; M.T. Pope, E. Papaconstantinou, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 1147; E. Papaconstantinou, M.T. Pope, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 1152; G.M. Vargas, E. Papaconstantinou, M.T. Pope, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 662; E. Papaconstantinou, M.T. Pope, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 667.



**Figura II.3.** Variación del espectro de absorción para el anión de Keggin  $[PW_{12}O_{40}]^{n-}$ :  
 I especie oxidada, II especie reducida por un electrón y III especie reducida por dos  
 electrones (tomado de la referencia 12).

El estudio por espectroscopía de RSE de la especie monorreducida a 77 K presenta una señal similar a la que presenta el complejo  $WOBr_5^{2-}$  en el que el wolframio tiene también una simetría tetragonal. En los complejos de W(V) es difícil ver su estructura hiperfina debido a la gran anchura de banda por un efecto del acoplamiento spin-orbita sobre los fenómenos de relajación. En estos sistemas la señal es incluso todavía más ancha y con una gran dependencia de la temperatura. Este hecho no se presenta en el monómero lo que puede ser atribuido a una rápida transferencia electrónica interatómica. En las especies de Wells-Dawson el tiempo de relajación se incrementa y a 77 K la señal se estrecha, por lo que los electrones deben ser atrapados en algunas posiciones especiales. Estas podrían ser las posiciones ecuatoriales que no presentan una estructura similar a la del Keggin. Cuando se reducen estas especies con un electrón adicional mas, formándose la especie birreducida, la señal reduce considerablemente su intensidad. De las medidas magnéticas se ve que la susceptibilidad tiende a cero a bajas temperaturas por lo que el estado fundamental es diamagnético. Hasta la fecha se ha atribuido este acoplamiento antiferromagnético a un supercanje. Las conclusiones de Pope *et al.* fueron que estos sistemas presentaban un comportamiento de sistemas de valencia mixta de clase II en la clasificación de Robin y



Day<sup>13</sup> (ver Anexo II.1.). Esto significa que la deslocalización de los electrones está activada térmicamente entre los diferentes centros del cluster.

Estudios posteriores de J.P. Launay *et al.*<sup>14</sup> de RSE en función de la temperatura dieron mayor luz sobre el proceso de localización de este electrón a bajas temperaturas. Tal y como se ve en la Figura II.4 en el caso del compuesto  $(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})^{7-}$  con estructura del anión de Keggin a bajas temperaturas (10 K) el espectro en disolución congelada presenta la forma típica de un ion W(V) en un campo ortorrómbico. Al aumentar la temperatura, a partir de 35 K empieza a ensancharse la señal y se convierte en un espectro completamente isotrópico a los 85 K. A partir de esta temperatura la señal se hace muy ancha. La evolución de la anchura de señal de pico a pico se muestra en la Figura II.4. En el caso de los derivados de Wells-Dawson la situación es similar observándose la misma evolución desde la situación ortorrómbica hasta la isotrópica que se alcanza a 115 K. Con estos datos parece claro que el electrón se encuentra localizado sobre uno de los wolframios a temperaturas suficientemente bajas. La deslocalización electrónica activada térmicamente se manifiesta en las variaciones de la forma y anchura de la señal de RSE. El análisis exhaustivo de esta señal nos permite calcular la energía de activación térmica del salto electrónico. La anchura de banda de pico a pico puede descomponerse en dos contribuciones, una independiente de la temperatura  $\Delta H_{pp(0)}$  debida, entre otros factores, a la estructura hiperfina no resuelta que se puede obtener extrapolando el valor a 0 K en la curva  $\Delta H_{pp(T)} = f(T)$ , y una segunda parte dependiente de la temperatura  $\delta H_{pp(T)}$  que se relaciona con la relajación spin-red inducida por el salto electrónico. Se puede relacionar la parte dependiente de la temperatura con la frecuencia de salto mediante una relación de proporcionalidad,  $\delta H_{pp(T)} = C\nu_h$ . Según la expresión de Mott<sup>15</sup>, la frecuencia de salto se relaciona con la energía de activación térmica  $E_{th}$  por una ley de tipo Arrhenius,

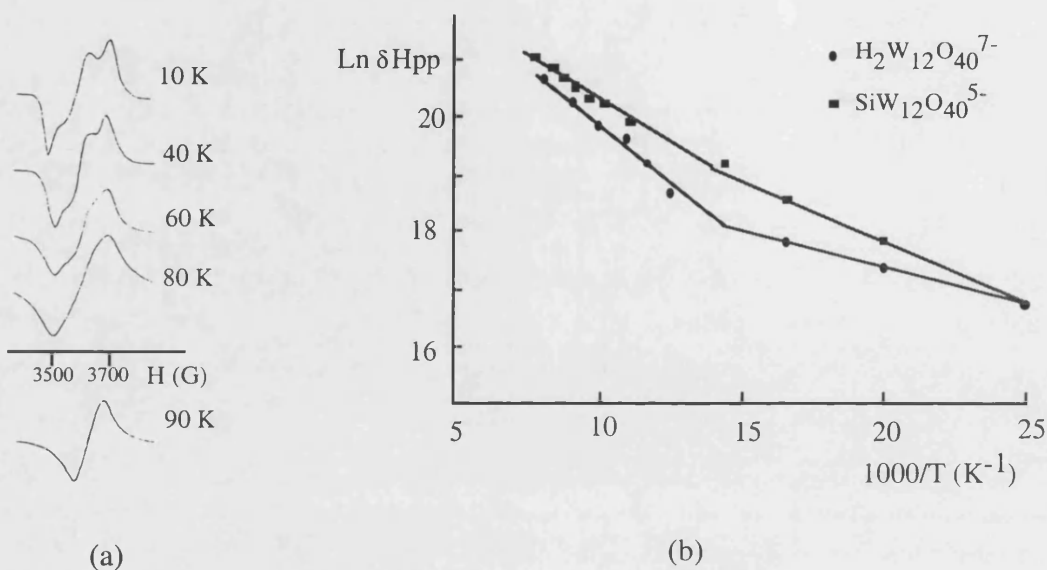
$$\nu_h = \nu_0 \exp(-E_{th}/kT)$$

La pendiente de la curva  $\text{Ln}(\delta H_{pp(T)})$  vs  $T^{-1}$  a altas temperaturas es la energía térmica de activación. La energía de activación de los sistemas estudiados con estructura de los aniones Keggin y Wells-Dawson no se diferencian apreciablemente (0.035 y 0.040 eV, respectivamente).

<sup>13</sup> M.B. Robin y P. Day, *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* **10** (1967) 248.

<sup>14</sup> C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier, Y. Jeannin, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3194; C. Sanchez, J. Livage, J.P. Launay, M. Fournier, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6817.

<sup>15</sup> I.G. Austin, N.F. Mott, *Adv. Phys.* **18** (1969) 41.

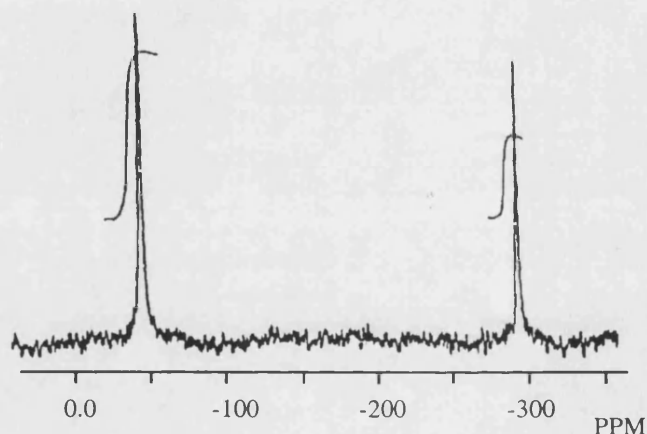


**Figura II.4.** a) Espectros de RSE para el compuesto  $(H_2W_{12}O_{40})^{7-}$  con estructura del anión de Keggin reducido por un electrón. b) Dependencia de la anchura de banda en función de la inversa de la temperatura (tomados de la referencia 14).

Baker *et al.*<sup>16</sup> determinaron directamente por la técnica de RMN de  $^{183}W$  la localización de los dos electrones añadidos a los polioxometalatos de Keggin y Wells-Dawson. Estas especies birreducidas al ser diamagnéticas no pueden ser estudiadas por la espectroscopía de RSE. El espectro recogido de la especie de Keggin  $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$  a la temperatura ambiente presenta una única señal de resonancia (Figura II.5), lo cual nos indica que los dos electrones están deslocalizados por igual sobre los 12 átomos de W. Además, la señal presenta con respecto a su forma no reducida un desplazamiento a campos menores de 60 ppm y una gran reducción del tiempo de relajación. Las especies de Wells-Dawson birreducidas presentan dos señales de áreas relativas 2:1 correspondientes a los wolframios de los anillos de 6 y 3 miembros, respectivamente. La señal correspondiente a los anillos de 6 W se ha desplazado a campos menores en 122 ppm, y la de los anillos de 3 W a campos mayores en -172 ppm, siendo la reducción del tiempo de relajación mucho mayor para los W de los anillos de 6 que para los de 3. Todo esto indica que los electrones añadidos están deslocalizados sobre los dos anillos de 6 miembros que presentan el mismo comportamiento que el compuesto de Keggin al ser reducido por dos electrones. El desplazamiento químico puede entenderse como consecuencia de dos contribuciones principales. Una contribución

<sup>16</sup> M. Kozik, C.F. Mammmer, L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2748; M. Kozik, C.F. Mammmer, L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7627; M. Kozik, L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3159; M. Kozik, N. Casañ-Pastor, C.F. Mammmer, L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7697; M. Kozik, L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **112**(1990) 7604; N. Casañ-Pastor, L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10384.

hacia campos mayores para todos los átomos de W por el simple hecho de un mayor efecto de apantallamiento nuclear al introducir dos nuevos electrones en el sistema. Esta contribución sería la observada para los anillos de tres miembros en la estructura de Wells-Dawson. Por otra parte, los átomos que participan en la deslocalización de los dos electrones deben tener una contribución de signo opuesto hacia campos menores debido a la señal correspondiente a un W(V) que ocurriría a +477 ppm. Debido al rápido salto electrónico, las señales de los W(VI) y W(V) se funden en una única señal. La estimación del desplazamiento de esta señal se podría hacer tomando un promedio de la señal correspondiente al W(VI) y W(V) con una relación 2:12 y añadiendo la debida al apantallamiento nuclear,  $[(1477-72) \times 2 - 172 \times 10] / 12 = +74$  ppm. Este valor está próximo al desplazamiento experimental observado en la estructura de Keggin que es de +60 ppm.



**Figura II.5.** Espectro de RMN de  $^{183}\text{W}$  para el anión  $(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})^{8-}$  con estructura de Wells-Dawson reducido por dos electrones (tomado de la referencia 16).

Estos autores también hicieron un estudio de la susceptibilidad de las especies reducidas por dos electrones que confirmaron su diamagnetismo. Estas especies birreducidas eran incluso más diamagnéticas que sus correspondientes especies oxidadas. Este exceso de diamagnetismo se puede explicar por el campo inducido por la circulación electrónica de los electrones, el cual se opone al campo aplicado. De acuerdo con la ecuación de Langevin la susceptibilidad diamagnética es proporcional al cuadrado del radio orbital medio. El hecho que los dos electrones estén deslocalizados sobre las doce posiciones del Keggin hace que se generen anillos de corrientes de radios elevados (del orden de  $5 \text{ \AA}$ ), y que la contribución diamagnética sea considerable. El hecho que estos compuestos presenten diamagnetismo incluso a temperatura ambiente hace pensar que el tipo de interacción entre los electrones tenga que ver con el proceso de deslocalización y no con el clásico canje ferro o antiferromagnético vía un mecanismo de supercanje.

En los próximos apartados nuestro objetivo es intentar dilucidar el papel de la deslocalización electrónica en la estructura electrónica y las propiedades magnéticas de estos clusters de alta nuclearidad con estructura de Keggin y Wells-Dawson. Se ha demostrado que es posible obtener una gran estabilización del estado singlete de spin en clusters de valencia mixta que contienen un par de electrones deslocalizados entre cuatro centros en una topología cuadrado plana<sup>17</sup>.

Muy recientemente se ha mostrado que un modelo que considera únicamente transferencias simples permite explicar el apareamiento de spines en la estructura de Keggin<sup>18</sup>. En nuestro caso proponemos un modelo más general que tenga en cuenta no solamente los efectos de la transferencia simple, sino también la repulsión de Coulomb entre los dos electrones deslocalizados y los procesos de doble transferencia. Además, en el caso de la estructura de Keggin abordaremos también el problema vibrónico con el fin de comprender el proceso de localización-deslocalización en los clusters de valencia mixta de alta nuclearidad.

### II.2.2. Deslocalización electrónica en el anión de Keggin. Aproximación de simetría local<sup>19</sup>

La estructura del isómero  $\alpha$  de Keggin se puede describir como integrada por cuatro triadas de octaedros  $MO_6$  compartiendo aristas que se organizan alrededor de un heteroátomo central compartiendo sus vértices, por lo que la simetría resultante de la especie es tetraédrica (Figura II.6). En la Figura II.7 se presenta una estructura idealizada de la red metálica. Se puede ver como cada una de las cuatro triadas es perpendicular a un eje  $C_3$  del tetraedro regular  $abcd$ . Una vista de la estructura desde uno de sus ejes ternarios nos muestra como la estructura de Keggin se puede describir como un anillo de 6 metales entre dos anillos de 3 metales. Uno de los anillos de 3 miembros está formado por octaedros compartiendo aristas y el otro por octaedros compartiendo vértices, mientras que en el anillo de 6 miembros hay una alternancia en la compartición de aristas y vértices.

<sup>17</sup> J.J. Girerd, J.P. Launay, *Chem. Phys.* **74** (1983) 217.

<sup>18</sup> S.A. Borshch, B. Bigot, *Chem. Phys. Lett.* **212** (1993) 398.

<sup>19</sup> J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *Chem. Phys.* **195** (1995) 1.

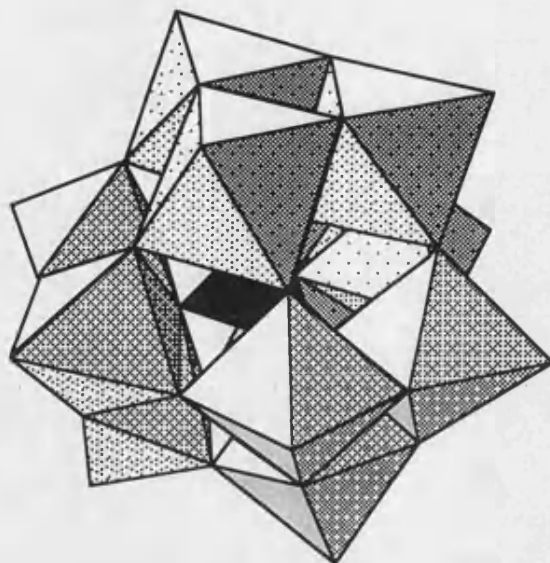


Figura II.6. Estructura del anión de Keggin  $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ .

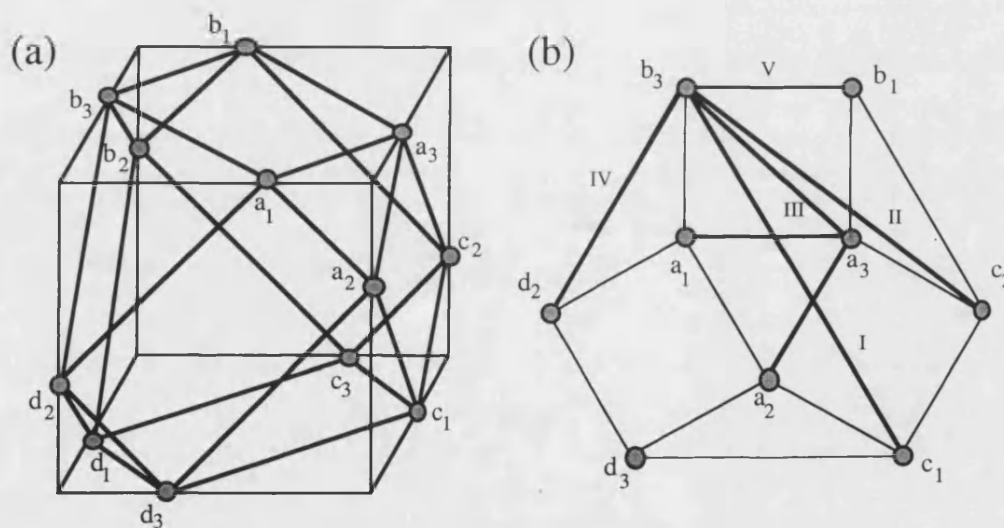


Figura II.7. a) Red idealizada de las posiciones metálicas en la estructura de Keggin, b) Los cinco tipos de pares electrónicos en la estructura de Keggin vista desde uno de sus ejes ternarios.

Tomando este esquema de posiciones metálicas se pueden distinguir hasta cinco distancias intermetálicas que se muestran en la Tabla II.1. La distancia más larga, que se denota como I, corresponde a dos iones metálicos del mismo anillo de 6 miembros separados por otros dos miembros del anillo. La siguiente distancia más larga es la que une dos metales del anillo de 6 separados por otra posición metálica. La tercera distancia une dos metales pertenecientes uno al anillo de 6 miembros y el otro a uno de 3 que están en la misma cara del tetraedro y que no son primeros vecinos. Las dos distancias más cortas corresponden a las

distancias entre centros metálicos vecinos, siendo la más corta la distancia entre las posiciones cuyos octaedros comparten aristas.

**Tabla II.1.** Distancias intermetálicas para los diferentes tipo de pares electrónicos.

Par	d (Å)	E (cm <sup>-1</sup> )
I	6.997	0
II	6.063	2522
III	4.956	6745
IV	3.702	14579
V	3.295	18400

Dado que las posiciones metálicas octaédricas poseen un grado de distorsión ortorrómbica muy grande hemos supuesto que cada ion posee un estado fundamental no degenerado orbitalmente. Por la misma razón asumimos que la interacción spin-órbita para el ion W(V) es despreciable y por ello tampoco se ha tenido en cuenta en el modelo. Esta última consideración no puede ser justificada rigurosamente, pues las especies monorreducidas se comportan de acuerdo con un ley de Curie, siendo su momento magnético menor que el correspondiente al valor del spin solo. Bajo esta consideración, los dos electrones compartidos por los doce orbitales de cada centro, dan lugar a 66 disposiciones diferentes del par electrónico para cada uno de sus estados de spin singlete,  $S = 0$ , y triplete,  $S = 1$ .

Las cinco distancias diferentes que separan el par electrónico hacen que estas 66 disposiciones del par electrónico no sean degeneradas en energía debido a sus diferentes repulsiones coulómbicas. Así se obtiene un esquema energético con cinco niveles de energías que pueden ser estimadas a grandes rasgos asumiendo un modelo de cargas puntuales. En la Tabla II.1 se muestra este esquema energético donde se puede ver que la separación de energía entre los diferentes niveles es del orden de miles de cm<sup>-1</sup>, por lo que la magnitud de estas separaciones es del orden de los parámetros de transferencia, o incluso mayor.

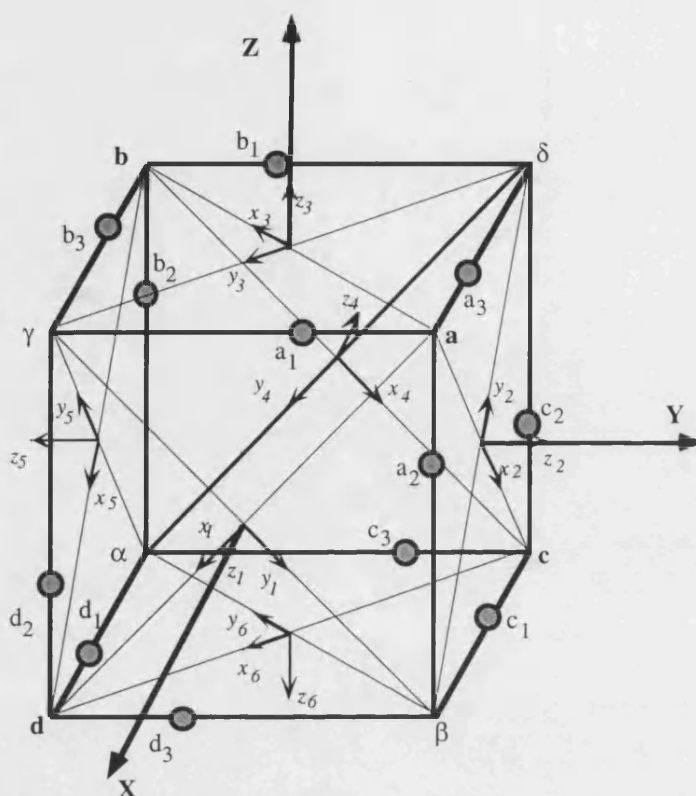
Con todo ello podemos considerar en la primera etapa del cálculo que los estados electrónicos asociados a cada distancia forman un grupo de niveles separados de los otros por la energía de Coulomb. Los procesos de transferencia electrónica y de canje hacen que estos estados interactúen entre sí, rompiéndose la degeneración energética impuesta por la repulsión electrónica. Para la evaluación de los procesos de transferencia electrónica hacemos uso de la

teoría microscópica que nos permite explotar al máximo las ventajas de la simetría del sistema.

### II.2.2.1. Obtención de las funciones deslocalizadas de pares electrónicos

Hemos utilizado la aproximación de simetría local para la clasificación por Teoría de Grupos de los estados electrónicos correspondientes a los pares de spines. La simetría local de un átomo en una molécula viene determinada por su grupo local  $G_a$ , cuyos elementos son los del grupo de simetría total  $G$  de la molécula que, cuando actúan sobre la molécula, dejan a ese átomo en la misma posición inicial. La simetría local  $G_a$  es un subgrupo del grupo de simetría total de la molécula,  $G$ . Por ejemplo, en un tetraedro  $AB_4$  el grupo local del átomo B es  $C_{3v}$ , mientras que para el átomo A es  $T_d$ .

Una adecuada definición de la simetría local de los pares hace posible una buena clasificación de los estados electrónicos, y por tanto, un cálculo eficiente de la matriz de transferencia electrónica. Cabe distinguir que, en lugar de determinar la simetría local de un átomo en una molécula tetraédrica, determinamos la simetría local de un par electrónico como cada una de las aristas del tetraedro  $abcd$ . En lugar de hacer referencia a la arista del tetraedro  $abcd$  haremos referencia a cada una de las caras del cubo en el cual está inscrito el tetraedro regular, tal y como se ve en la Figura II.8. Cada una de las caras de este cubo tiene una simetría local  $C_{2v}$  y podemos asignar seis sistemas de referencia locales, cada uno de los cuales orienta su eje  $z_i$  a lo largo del eje  $C_2$  del grupo  $C_{2v}$ . La numeración de las posiciones del par electrónico puede especificarse con el número de la cara del cubo  $k$  ( $k=1, 2, \dots, 6$ ), o bien como la arista del tetraedro ( $ab, ac, \dots, cd$ ).



**Figura II.8.** Numeración de las posiciones metálicas del cluster, así como, los ejes de coordenadas moleculares y de locales.

Las funciones de onda de los pares del tipo I pertenecen a una representación irreducible del grupo  $C_{2v}$ . La notación que usaremos será la siguiente,  $\Psi_I([a_2b_2]S_p m_p) = \Psi_I([a_2b_2]S_p)$  ( $S_p = 0, 1$ ;  $m_p = S_p$ ) para las funciones de onda del tipo I:

$$\Psi_I([a_2b_2]1) = |a_2b_2|,$$

$$\Psi_I([a_2\bar{b}_2]0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a_2\bar{b}_2| - |\bar{a}_2b_2|) \equiv |\widetilde{a_2b_2}| \quad (1)$$

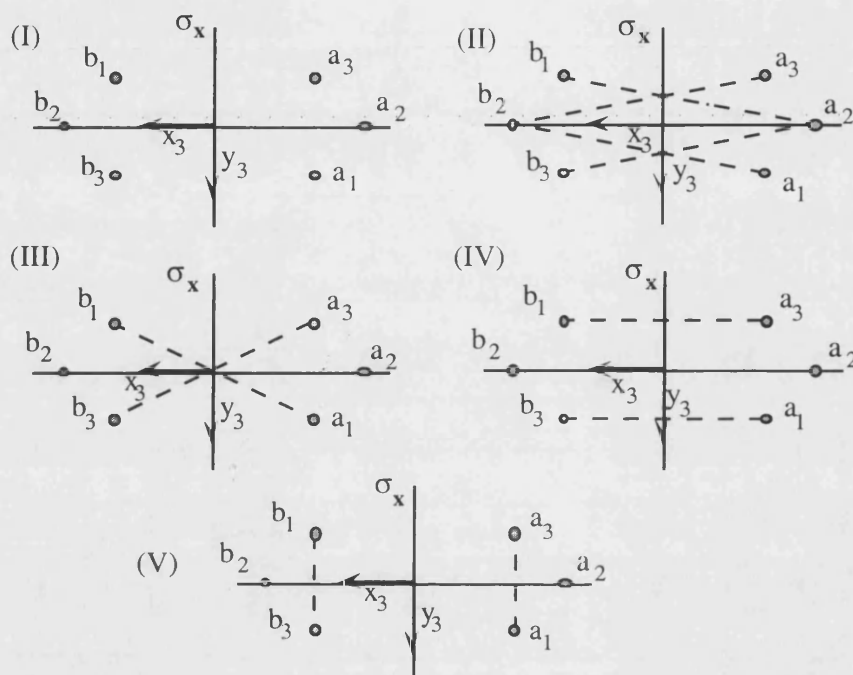
donde  $|\dots|$  es el símbolo del determinante de Slater. Se utiliza la nomenclatura aceptada normalmente para los orbitales de spin ( $a_2 \equiv a_2(\vec{r})\alpha$ ,  $\bar{a}_2 \equiv a_2(\vec{r})\beta$ , etc, donde  $\alpha$  y  $\beta$  son las funciones de spin con  $m_S = 1/2$  y  $m_S = -1/2$ , respectivamente); el determinante  $|a_2b_2|$  es antisimétrico con respecto a la permutación de los orbitales  $a_2$  y  $b_2$ , mientras que  $|\widetilde{a_2b_2}|$  es simétrico. Por ello, la función  $\Psi_I([a_2b_2]1)$  es antisimétrica con respecto a la operación de reflexión sobre  $\sigma_x$  ( $\sigma_x \perp x$ ) del grupo  $C_{2v}$  y simétrica con respecto a la reflexión sobre  $\sigma_y$  (Figura II.9). Esta función pertenece por tanto a la representación irreducible  $B_1$  del grupo  $C_{2v}$ .

$$\Psi([a_2b_2]1) \equiv \Psi_I(^3B_1) \quad (2)$$



La función  $\Psi([a_2b_2]0)$  es invariante con respecto a todas las operaciones de simetría del grupo  $C_{2v}$ :

$$\Psi([a_2b_2]0) \equiv \Psi_I(^1A_1) \quad (3)$$



**Figura II.9.** Sistemas de coordenadas locales y representación de los diferentes pares electrónicos asociados a la arista  $ab$ .

En el caso de los pares localizados de tipo II, ninguno de ellos por separado pertenece al grupo de simetría  $C_{2v}$ , pero combinaciones lineales de los cuatro pares localizados del tipo II asociados a cada posición sí que pertenecen a alguna de las representaciones irreducibles del grupo local  $C_{2v}$ . Este mismo método es aplicado a los pares del tipo II-V. Las representaciones irreducibles resultantes, tanto para singletes como tripletes, así como sus funciones asociadas a la arista  $ab$  del tetraedro se muestran en la Tabla II.2.

Aplicando las operaciones de simetría del grupo de simetría total  $T_d$  a cada una de estas funciones pertenecientes a una de las representaciones irreducibles  $\Gamma_0$  del grupo local  $C_{2v}$ , se pueden generar las representaciones reducibles totales del sistema  $\Gamma_f$  de simetría  $T_d$ . Descomponiendo  $\Gamma_0$  en sus representaciones irreducibles se pueden clasificar las funciones deslocalizadas de los pares de acuerdo con las representaciones irreducibles  $\Gamma$  del grupo  $T_d$ . Este proceso permite obtener una correspondencia entre las representaciones irreducibles del grupo local y las del grupo de simetría total del sistema. Esta correspondencia se muestra en la Tabla II.3.

**Tabla II.2.** Términos adaptados a la simetría local para el par electrónico en la estructura de Keggin (para la arista ab o la cara k=3 del cubo).

Tipo de par	Término $S\Gamma_0(C_{2v})$	Función de onda de la posición (ab)
(I)	${}^3B_1$	$ a_2b_2 $
	${}^1A_1$	$ \overline{a_2b_2} $
(II)	${}^3A_1$	$( a_1b_2  +  a_3b_2  -  a_2b_1  -  a_2b_3 )/2$
	${}^3A_2$	$( a_1b_2  -  a_3b_2  -  a_2b_1  +  a_2b_3 )/2$
	${}^3B_1$	$( a_1b_2  +  a_3b_2  +  a_2b_1  +  a_2b_3 )/2$
	${}^3B_2$	$( a_1b_2  -  a_3b_2  +  a_2b_1  -  a_2b_3 )/2$
	${}^1A_1$	$( \overline{a_1b_2}  +  \overline{a_3b_2}  +  \overline{a_2b_1}  +  \overline{a_2b_3} )/2$
	${}^1A_2$	$( \overline{a_1b_2}  -  \overline{a_3b_2}  +  \overline{a_2b_1}  -  \overline{a_2b_3} )/2$
	${}^1B_1$	$( \overline{a_1b_2}  +  \overline{a_3b_2}  -  \overline{a_2b_1}  -  \overline{a_2b_3} )/2$
	${}^1B_2$	$( \overline{a_1b_2}  -  \overline{a_3b_2}  -  \overline{a_2b_1}  +  \overline{a_2b_3} )/2$
(III)	${}^3B_1$	$( a_1b_1  +  a_3b_3 )/\sqrt{2}$
	${}^3B_2$	$( a_1b_1  -  a_3b_3 )/\sqrt{2}$
	${}^1A_1$	$( \overline{a_1b_1}  +  \overline{a_3b_3} )/\sqrt{2}$
	${}^1A_2$	$( \overline{a_1b_1}  -  \overline{a_3b_3} )/\sqrt{2}$
(IV)	${}^3A_2$	$( a_3b_1  -  a_1b_3 )/\sqrt{2}$
	${}^3B_1$	$( a_3b_1  +  a_1b_3 )/\sqrt{2}$
	${}^1A_1$	$( \overline{a_3b_1}  +  \overline{a_1b_3} )/\sqrt{2}$
	${}^1B_2$	$( \overline{a_3b_1}  -  \overline{a_1b_3} )/\sqrt{2}$
(V)	${}^3B_2$	$( a_1a_3  -  b_1b_3 )/\sqrt{2}$
	${}^3A_2$	$( a_1a_3  +  b_1b_3 )/\sqrt{2}$
	${}^3A_1$	$( b_1b_2  +  a_1a_2  -  b_2b_3  -  a_2a_3 )/2$
	${}^3A_2$	$( b_1b_2  +  a_1a_2  +  b_2b_3  +  a_2a_3 )/2$
	${}^3B_1$	$( b_1b_2  -  a_1a_2  -  b_2b_3  +  a_2a_3 )/2$
	${}^3B_2$	$( b_1b_2  -  a_1a_2  +  b_2b_3  +  a_2a_3 )/2$
	${}^1A_1$	$( \overline{a_1a_3}  +  \overline{b_3b_1} )/\sqrt{2}$
	${}^1B_1$	$( \overline{a_1a_3}  -  \overline{b_3b_1} )/\sqrt{2}$
	${}^1A_1$	$( \overline{b_1b_3}  +  \overline{a_1a_3}  +  \overline{b_2b_3}  +  \overline{a_2a_3} )/2$
	${}^1A_2$	$( \overline{b_1b_3}  +  \overline{a_1a_3}  -  \overline{b_2b_3}  -  \overline{a_2a_3} )/2$
	${}^1B_1$	$( \overline{b_1b_3}  -  \overline{a_1a_3}  +  \overline{b_2b_3}  -  \overline{a_2a_3} )/2$
	${}^1B_2$	$( \overline{b_1b_3}  -  \overline{a_1a_3}  -  \overline{b_2b_3}  +  \overline{a_2a_3} )/2$

**Tabla II.3.** Correlación entre las representaciones irreducibles  $\Gamma_0$  del grupo local  $C_{2v}$  y  $\Gamma$  del grupo total  $T_d$ .

$\Gamma_0(C_{2v})$	$\hat{E}$	$8\hat{C}_3$	$3\hat{C}_2$	$6\hat{S}_4$	$6\hat{\sigma}_d$	$\Gamma(T_d)$
$A_1(z)$	6	0	2	0	2	$A_1+E+T_2$
$A_2(L_z)$	6	0	2	0	-2	$A_2+E+T_1$
$B_1(x)$	6	0	-2	0	0	$T_1+T_2$
$B_2(y)$	6	0	-2	0	0	$T_1+T_2$

Finalmente, teniendo en cuenta la interrelación entre las funciones de spin y las representaciones irreducibles locales (Tabla II.2) y la correspondencia entre estas representaciones irreducibles locales y las del grupo total de simetría (Tabla II.3), podemos encontrar todos los términos  $S\Gamma$  para los estados deslocalizados (ver Tabla II.4).

**Tabla II.4.** Múltiple  $es-S\Gamma$  para los cinco tipos de pares electrónicos en la estructura de Keggin (el número de combinaciones se muestra entre paréntesis).

Tipo de par	I(6)	II(24)	III(12)	IV(12)	V(12)
Tripletes	$^3T_1, ^3T_2$	$^3A_1, ^3A_2, 2^3E, 3^3T_1, 3^3T_2$	$2^3T_1, 2^3T_2$	$^3A_2, ^3E, 2^3T_1, 3^3T_2$	$^3A_2, ^3E, 2^3T_1, 3^3T_2$
Singletes	$^1A_1, ^1E, ^1T_2$	$^1A_1, ^1A_2, 2^1E, 3^1T_1, 3^1T_2$	$^1A_1, ^1A_2, 2^1E, ^1T_1, ^1T_2$	$^1A_1, ^1E, ^1T_1, 2^1T_2$	$^1A_1, ^1E, ^1T_1, 2^1T_2$

La notación empleada para estas funciones deslocalizadas de pares electrónicos es la siguiente,

$$|(\lambda)(S\Gamma_0)S\Gamma M\gamma\rangle \tag{4}$$

donde  $\lambda$  hace referencia al tipo de par ( $\lambda = I, II, \dots, V$ );  $(S\Gamma_0)$  es el término asociado a la simetría local asociado al par  $\lambda$ ;  $S\Gamma$  es el término de simetría total asociado al estado deslocalizado, y  $\gamma$  es la componente de  $\Gamma$ .

Estas funciones deslocalizadas pueden ser expresadas como una combinación lineal de las funciones localizadas sobre cada posición de simetría local según:

$$|(\lambda)(S\Gamma_0)S\Gamma M\gamma\rangle = \sum_{k=1}^6 C_k(\Gamma_0\Gamma\gamma)|(\lambda)(k)S\Gamma_0M\rangle \tag{5}$$

donde  $k$  es el número de la cara del cubo que denota la posición de simetría local del par electrónico y  $C_k$  es un coeficiente dependiente de  $\Gamma_0$  y  $\Gamma\gamma$ . Como la parte orbital de los

términos de simetría local están asociados con la base de representaciones irreducibles del grupo  $C_{2v}$ , los coeficientes  $C_i$  pueden obtenerse de la misma forma cuando se aplica el operador de proyección a los vectores unitarios  $\mathbf{x}_k$ ,  $\mathbf{y}_k$ ,  $\mathbf{z}_k$  y al vector axial  $\mathbf{l}_{zk}$  a lo largo del eje  $z_k$ , los cuales pueden expresarse en términos de las representaciones irreducibles del grupo local de simetría. Por tanto podemos reformular la expresión anterior en términos de los vectores unitarios, lo que da lugar a la siguiente expresión:

$$|(\Gamma_0)\Gamma_Y\rangle = \sum_{k=1}^6 C_k |(\Gamma_0\Gamma_Y)(k)\Gamma_0\rangle \quad (6)$$

El resultado de aplicar la ecuación (6) se muestra en la Tabla II.5.

**Tabla II.5.** Funciones deslocalizadas del par electrónico en función de los vectores unitarios definidos sobre el sistema de coordenadas locales.

$C_{2v}$	$T_d$	
$A_1(z_k)$	$ A_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(z_1 + z_2 + z_3 + z_4 + z_5 + z_6)$	$ T_2\xi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_1 - z_4)$
	$ E_u\rangle = \frac{1}{2\sqrt{3}}(z_1 + z_2 - 2z_3 + z_4 + z_5 - 2z_6)$	$ T_2\eta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_2 - z_5)$
	$ E_v\rangle = \frac{1}{2}(z_1 - z_2 + z_4 - z_5)$	$ T_2\zeta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_3 - z_6)$
$B_1(x_k)$	$ T_1x\rangle = \frac{1}{2}(x_2 - x_3 - x_5 + x_6)$	$ T_2\xi\rangle = \frac{1}{2}(x_2 + x_3 - x_5 - x_6)$
	$ T_1y\rangle = \frac{1}{2}(x_1 - x_3 - x_4 - x_6)$	$ T_2\eta\rangle = \frac{1}{2}(x_1 + x_3 - x_4 + x_6)$
	$ T_1z\rangle = \frac{1}{2}(x_1 - x_2 + x_4 - x_5)$	$ T_2\zeta\rangle = \frac{1}{2}(x_1 + x_2 + x_4 + x_5)$
$B_2(y_k)$	$ T_1x\rangle = \frac{1}{2}(y_2 + y_3 - y_5 - y_6)$	$ T_2\xi\rangle = \frac{1}{2}(y_2 - y_3 - y_5 + y_6)$
	$ T_1y\rangle = \frac{1}{2}(y_1 + y_3 - y_4 + y_6)$	$ T_2\eta\rangle = \frac{1}{2}(y_1 - y_3 - y_4 - y_6)$
	$ T_1z\rangle = \frac{1}{2}(y_1 + y_2 + y_4 + y_5)$	$ T_2\zeta\rangle = \frac{1}{2}(y_1 - y_2 + y_4 - y_5)$
$A_2(l_{zk})$	$ A_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(l_1 + l_2 + l_3 + l_4 + l_5 + l_6)$	$ T_1x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(l_1 - l_4)$
	$ E_u\rangle = \frac{1}{2}(l_1 - l_2 + l_4 - l_5)$	$ T_1y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(l_2 - l_5)$
	$ E_v\rangle = \frac{1}{2\sqrt{3}}(l_1 + l_2 - 2l_3 + l_4 + l_5 - 2l_6)$	$ T_1x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(l_3 - l_6)$

## II.2.2.2. Obtención de los elementos de matriz

Para evaluar las matrices de energía introducimos el siguiente hamiltoniano,

$$\hat{H} = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{g}_{12} \quad (7)$$

donde  $\hat{h}_i$  son las partes monoeléctricas del hamiltoniano, y  $\hat{g}_{12}$  corresponde a la interacción interelectrónica. Teniendo en cuenta las transformaciones de las funciones deslocalizadas en las localizadas, los elementos de matriz del hamiltoniano completo pueden expresarse de la siguiente manera en función de las funciones localizadas:

$$\begin{aligned} \langle (\lambda')(\text{S}\Gamma'_0)\text{S}\Gamma\text{M}\gamma | \mathbf{H} | (\lambda)(\text{S}\Gamma_0)\text{S}\Gamma\text{M}\gamma \rangle = \\ = \sum_{k_1=1}^6 \sum_{k_2=1}^6 C_{k_2}(\Gamma'_0\Gamma\gamma) C_{k_1}(\Gamma_0\Gamma\gamma) \langle (\lambda')(k_2)\text{S}\Gamma'_0\text{M} | \mathbf{H} | (\lambda)(k_1)\text{S}\Gamma_0\text{M} \rangle \end{aligned} \quad (8)$$

Estos elementos de matriz pueden expresarse simbólicamente en términos de una representación vectorial de funciones de onda,

$$\langle (\Gamma'_0)\Gamma | (\Gamma_0)\Gamma \rangle = \sum_{k_1, k_2=1}^6 C_{k_2}(\Gamma'_0\Gamma) C_{k_1}(\Gamma_0\Gamma) \langle (k_2)\Gamma'_0 | (k_1)\Gamma_0 \rangle \quad (9)$$

Los resultados de esta expresión se recopilan en la Tabla II.6. Es importante destacar que del sumatorio de la expresión anterior sólo es necesario evaluar tres elementos. Uno diagonal con respecto a la deslocalización, es decir, dos funciones localizadas que pertenezcan a la misma cara ( $k_1 = k_2$ ); un segundo concerniente a dos caras vecinas del cubo, por ejemplo  $k_1 = 1$  y  $k_2 = 3$ , finalmente, un elemento que implique dos caras opuestas en el cubo como pueden ser  $k_1 = 1$  y  $k_2 = 4$ . La evaluación de cada uno de estos elementos de matriz localizados se efectúa sustituyendo la función por sus correspondientes determinantes de Slater.

**Tabla II.6.** Elementos de matriz en términos de la representación vectorial de las funciones base.

$$\begin{aligned}
 \Gamma = A_1 \quad & \langle (A_1)A_1 | (A_1)A_1 \rangle = \langle z_3 | z_3 \rangle + 4\langle z_3 | z_2 \rangle + \langle z_3 | z_6 \rangle \\
 \Gamma = A_2 \quad & \langle (A_2)A_2 | (A_2)A_2 \rangle = \langle l_{z_3} | l_{z_3} \rangle + 4\langle l_{z_3} | l_{z_2} \rangle + \langle l_{z_3} | l_{z_6} \rangle \\
 \Gamma = E \quad & \langle (A_1)E | (A_1)E \rangle_{u,v} = \langle z_3 | z_3 \rangle - 2\langle z_3 | z_2 \rangle + \langle z_3 | z_6 \rangle \\
 & \langle (A_2)E | (A_2)E \rangle_{u,v} = \langle l_{z_3} | l_{z_3} \rangle - 2\langle l_{z_3} | l_{z_2} \rangle + \langle l_{z_3} | l_{z_6} \rangle \\
 & \langle (A_1)E | (A_2)E \rangle_u = \sqrt{12} \langle z_3 | l_{z_2} \rangle \\
 & \langle (A_1)E | (A_2)E \rangle_v = -\sqrt{12} \langle z_3 | l_{z_2} \rangle \\
 \Gamma = T_2 \quad & \langle (A_1)T_2 | (A_1)T_2 \rangle_{\xi,\eta,\zeta} = \langle z_3 | z_3 \rangle - \langle z_3 | z_6 \rangle \\
 & \langle (B_2)T_2 | (B_2)T_2 \rangle_{\xi,\eta,\zeta} = \langle y_3 | y_3 \rangle - 2\langle y_3 | y_2 \rangle \\
 & \langle (B_1)T_2 | (B_1)T_2 \rangle_{\xi,\eta,\zeta} = \langle x_3 | x_3 \rangle + 2\langle x_3 | x_2 \rangle \\
 & \langle (B_1)T_2 | (A_1)T_2 \rangle_{\xi,\eta,\zeta} = 2\sqrt{2} \langle x_3 | z_2 \rangle \\
 & \langle (B_2)T_2 | (A_1)T_2 \rangle_{\xi,\zeta} = 2\sqrt{2} \langle y_3 | z_2 \rangle \\
 & \langle (B_2)T_2 | (A_1)T_2 \rangle_{\eta} = -2\sqrt{2} \langle y_3 | z_2 \rangle \\
 & \langle (B_1)T_2 | (B_2)T_2 \rangle_{\xi,\zeta} = 2\langle x_3 | y_2 \rangle + \langle x_3 | y_6 \rangle \\
 & \langle (B_1)T_2 | (B_2)T_2 \rangle_{\eta} = -2\langle x_3 | y_2 \rangle - \langle x_3 | y_6 \rangle \\
 \Gamma = T_1 \quad & \langle (B_1)T_1 | (B_1)T_1 \rangle_{x,y,z} = \langle x_3 | x_3 \rangle - 2\langle x_3 | x_2 \rangle \\
 & \langle (B_2)T_1 | (B_2)T_1 \rangle_{x,y,z} = \langle y_3 | y_3 \rangle + 2\langle y_3 | y_2 \rangle \\
 & \langle (A_2)T_1 | (A_2)T_1 \rangle_{x,y,z} = \langle l_{z_3} | l_{z_3} \rangle - \langle l_{z_3} | l_{z_6} \rangle \\
 & \langle (B_1)T_1 | (A_2)T_1 \rangle_{x,z} = 2\sqrt{2} \langle x_3 | l_{z_2} \rangle \\
 & \langle (B_1)T_1 | (A_2)T_1 \rangle_y = -2\sqrt{2} \langle x_3 | l_{z_2} \rangle \\
 & \langle (B_1)T_1 | (B_2)T_1 \rangle_{x,z} = -2\langle x_3 | y_2 \rangle + \langle x_3 | y_6 \rangle \\
 & \langle (B_1)T_1 | (B_2)T_1 \rangle_y = 2\langle x_3 | y_2 \rangle - \langle x_3 | y_6 \rangle \\
 & \langle (B_2)T_1 | (A_2)T_1 \rangle_{x,y,z} = 2\sqrt{2} \langle y_3 | l_{z_2} \rangle
 \end{aligned}$$

## II.2.2.3. Procesos de transferencia electrónica

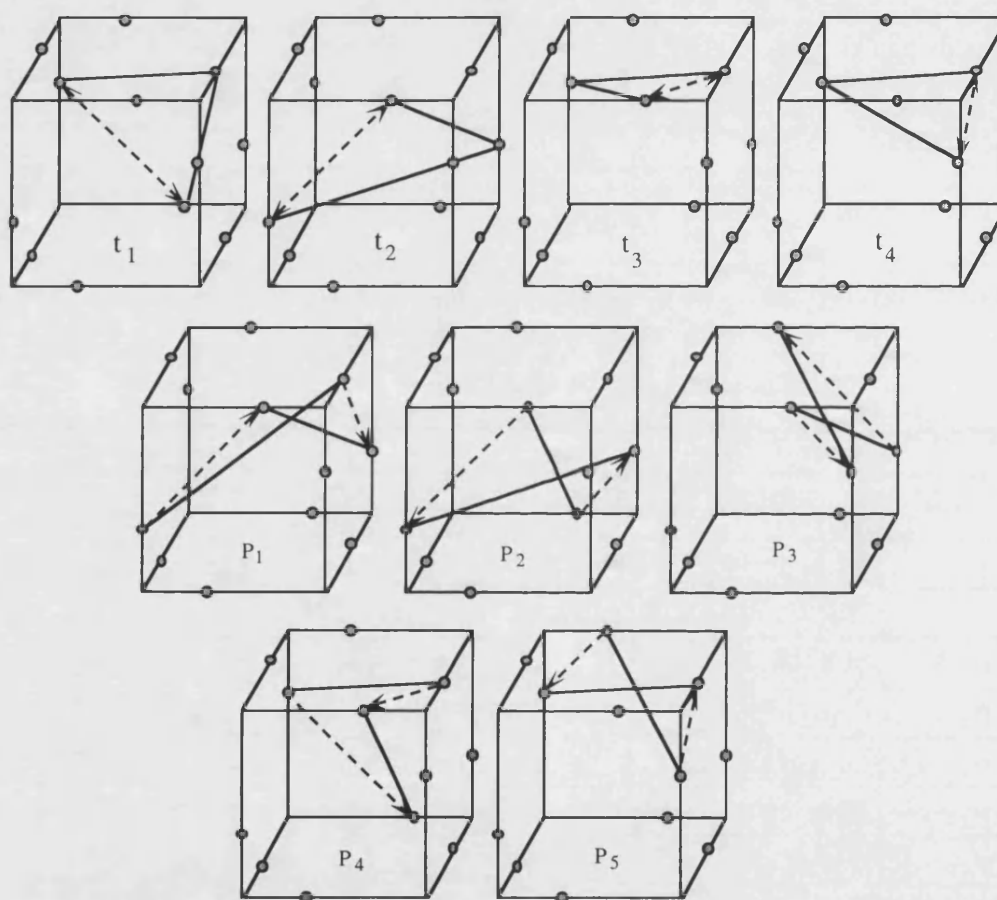
A la hora de describir los procesos de transferencia electrónica debe destacarse que se ha restringido el cálculo sólo a los pares de tipo I y II, pues estos niveles están bastante separados energéticamente de los estados más excitados III-V. Así, simplificamos el análisis de los resultados pues sólo tenemos un parámetro de repulsión electrónica  $U$  entre los pares de tipo I y II. Para evaluar los procesos de transferencia electrónica se han considerado todos los procesos en los que uno o dos electrones son transferidos entre posiciones vecinas unidas por puentes oxigenados. La Tabla II.7 recopila todos estos parámetros de transferencia;  $t_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) y  $P_i$  ( $i = 1, \dots, 5$ ) hacen referencia a los procesos de simple y doble transferencia, respectivamente.

**Tabla II.7.** Procesos de transferencia que operan en el espacio de los estados pertenecientes a los pares de tipo I y II.

Notación	Parámetro de transferencia	Proceso, camino de transferencia
$t_1$	$\langle b_2 \  c_3 \rangle + \langle a_3 b_2 \  a_3 c_3 \rangle$	deslocaliza. II, vértice
$t_2$	$\langle d_2 \  a_1 \rangle + \langle d_2 c_2 \  a_1 c_2 \rangle$	mezcla $I \leftrightarrow II$ , vértice
$t_3$	$\langle a_3 \  a_1 \rangle + \langle a_3 b_2 \  a_1 b_2 \rangle$	desl. II, arista
$t_4$	$\langle a_3 \  a_2 \rangle + \langle a_3 b_2 \  a_2 b_2 \rangle$	mezcla $I \leftrightarrow II$ , arista
$P_1$	$\langle a_1 c_2 \  d_2 a_3 \rangle$	desl. II, vértice-vértice
$P_2$	$\langle c_2 d_2 \  c_3 a_1 \rangle$	desl. I, vértice-arista
$P_3$	$\langle a_2 b_1 \  a_1 c_2 \rangle$	desl. II, vértice-arista
$P_4$	$\langle a_1 c_3 \  a_3 b_2 \rangle$	mezcla $I \leftrightarrow II$ , vértice-arista
$P_5$	$\langle a_3 b_2 \  a_2 b_1 \rangle$	desl. II, arista-arista

Los parámetros de transferencia simple contienen contribuciones de uno o dos electrones, provenientes de la parte monoeléctrica y bielectrónica del hamiltoniano. Por ejemplo, la transferencia entre  $b_2$  y  $c_3$ , llamada  $t_1$ , puede expresarse como  $t_1 = \langle b_2 \| c_3 \rangle + \langle a_3 b_2 \| a_3 c_3 \rangle$  donde  $\langle b_2 \| c_3 \rangle = \langle b_2 | \hat{h} | c_3 \rangle$  y  $\langle a_3 b_2 \| a_3 c_3 \rangle = \langle a_3 b_2 | \hat{g} | a_3 c_3 \rangle$ . Los procesos de transferencia simple están representados esquemáticamente en la Figura II.8. En cada proceso se representa con línea continua la posición de los pares localizados, y con trazo discontinuo el camino de transferencia. Como puede verse en estos procesos un electrón se queda localizado, mientras que el otro electrón del par salta de una posición a otra. De acuerdo con la estructura del polioxometalato y los dos tipos de conexiones entre octaedros,

cabe distinguir dos tipos de parámetros de transferencia simple: aquellos en los que el salto se produce a través de dos octaedros que comparten vértices y aquellos que se producen entre octaedros que comparten aristas. De los cuatro procesos de transferencia simple que se pueden distinguir, ninguno de ellos implica la deslocalización de pares de tipo I en primer orden de aproximación. Esta deslocalización se produce a través de su transformación en pares de tipo II por los procesos  $t_2$  y  $t_4$ .



**Figura II.8.** Representación de los procesos de transferencia entre los pares I y II para la estructura de Keggin.

En los procesos de transferencia doble ( $P_i$ ) los dos electrones del par saltan simultáneamente, por lo que se pueden distinguir tres tipos de parámetros según impliquen transferencias vértice-vértice, arista-arista o vértice-arista. Podemos ver que en este caso si que existe un proceso de doble transferencia, el  $P_2$ , que promueve la deslocalización de los pares de tipo I y por tanto el desdoblamiento de sus niveles en primer orden de aproximación.



Las matrices de energía en el conjunto de funciones base pertenecientes a los grupos de pares I y II se muestran en la Tabla II.9 en función de los parámetros de transferencia más relevantes.

**Tabla II.9.** Matrices de energía para los pares electrónicos deslocalizados en la estructura de Keggin.

 ${}^3A_1$ 

$$\frac{(\text{II}, {}^3A_1) {}^3A_1}{U + t_1 + t_3 - 2P_1 + 4P_3 - 2P_5}$$

 ${}^3A_2$ 

$$\frac{(\text{II}, {}^3A_2) {}^3A_2}{U - t_1 - t_3}$$

 ${}^3E$ 

$(\text{II}, {}^3A_1) {}^3E$	$(\text{II}, {}^3A_2) {}^3E$
$U - (1/2)t_1 + t_3 - (1/2)P_1 - 2P_3 - 2P_5$	$(\sqrt{3}/2)t_1 - (\sqrt{3}/2)P_1 - \sqrt{3}P_3$
	$U + (1/2)t_1 - t_3 - (3/2)P_1$

 ${}^3T_1$ 

$(\text{I}, {}^3B_1) {}^3T_1$	$(\text{II}, {}^3B_1) {}^3T_1$	$(\text{II}, {}^3A_2) {}^3T_1$	$(\text{II}, {}^3B_2) {}^3T_1$
$-2P_2$	$-t_2 + 2t_4 - P_4$	$-\sqrt{2}t_2 + \sqrt{2}P_4$	$t_2 - P_4$
	$U - (1/2)t_1 + t_3 + (1/2)P_1 - 2P_3 + 2P_5$	$(1/\sqrt{2})t_1 + (1/\sqrt{2})P_1$	$-(1/2)t_1 - (1/2)P_1 + P_3$
		$U - t_3 + P_1$	$-(1/\sqrt{2})t_1 - (1/\sqrt{2})P_1 + \sqrt{2}P_3$
			$U - (1/2)t_1 - t_3 + (1/2)P_1$

 ${}^3T_2$ 

$(\text{I}, {}^3B_1) {}^3T_2$	$(\text{II}, {}^3B_1) {}^3T_2$	$(\text{II}, {}^3A_1) {}^3T_2$	$(\text{II}, {}^3B_2) {}^3T_2$
$2P_2$	$t_2 + 2t_4 + P_4$	$\sqrt{2}t_2 + \sqrt{2}P_4$	$-t_2 + P_4$
	$U + (1/2)t_1 + t_3 - (1/2)P_1 + 2P_3 + 2P_5$	$(1/\sqrt{2})t_1 + (1/\sqrt{2})P_1 + \sqrt{2}P_3$	$(1/2)t_1 - (3/2)P_1 - P_3$
		$U + t_3 + P_1 - 2P_5$	$-(1/\sqrt{2})t_1 - (1/\sqrt{2})P_1$
			$U + (1/2)t_1 - t_3 - (1/2)P_1$

${}^1A_1$ 

$(I, {}^1A_1) {}^1A_1$	$(II, {}^1A_1) {}^1A_1$
$4P_2$	$2t_2 + 2t_4 + 2P_4$
	$U + t_1 + t_3 + 2P_1 + 4P_3 + 2P_5$

 ${}^1A_2$ 

$(II, {}^1A_2) {}^1A_2$
$U - t_1 - t_3$

 ${}^1E$ 

$(I, {}^1A_1) {}^1E$	$(II, {}^1A_1) {}^1E$	$(II, {}^1A_2) {}^1E$
$-2P_2$	$-t_2 + 2t_4 - P_4$	$-\sqrt{3}t_2 + \sqrt{3}P_4$
	$U - (1/2)t_1 + t_3 + (1/2)P_1 - 2P_3 + 2P_5$	$(\sqrt{3}/2)t_1 + (\sqrt{3}/2)P_1 - \sqrt{3}P_3$
		$U + (1/2)t_1 - t_3 + (3/2)P_1$

 ${}^1T_1$ 

$(II, {}^1A_2) {}^1T_1$	$(II, {}^1B_1) {}^1T_1$	$(II, {}^1B_2) {}^1T_1$
$U - t_3 - P_1$	$(1/\sqrt{2})t_1 - (1/\sqrt{2})P_1$	$-(1/\sqrt{2})t_1 + (1/\sqrt{2})P_1 + \sqrt{2}P_3$
	$U - (1/2)t_1 + t_3 - (1/2)P_1 - 2P_3 - 2P_5$	$-(1/2)t_1 + (1/2)P_1 + P_3$
		$U - (1/2)t_1 - t_3 - (1/2)P_1$

 ${}^1T_2$ 

$(I, {}^1A_1) {}^1T_2$	$(II, {}^1A_1) {}^1T_2$	$(II, {}^1B_1) {}^1T_2$	$(II, {}^1B_2) {}^1T_2$
0	$2t_4$	$-\sqrt{2}t_2 + \sqrt{2}P_4$	$-\sqrt{2}t_2 - \sqrt{2}P_4$
	$U + t_3 - P_1 + 2P_5$	$(1/\sqrt{2})t_1 - (1/\sqrt{2})P_1 + \sqrt{2}P_3$	$-(1/\sqrt{2})t_1 + (1/\sqrt{2})P_1$
		$U + (1/2)t_1 + t_3 + (1/2)P_1 + 2P_3 - 2P_5$	$(1/2)t_1 + (3/2)P_1 - P_3$
			$U + (1/2)t_1 - t_3 + (1/2)P_1$

#### II.2.2.4. Discusión y conclusiones

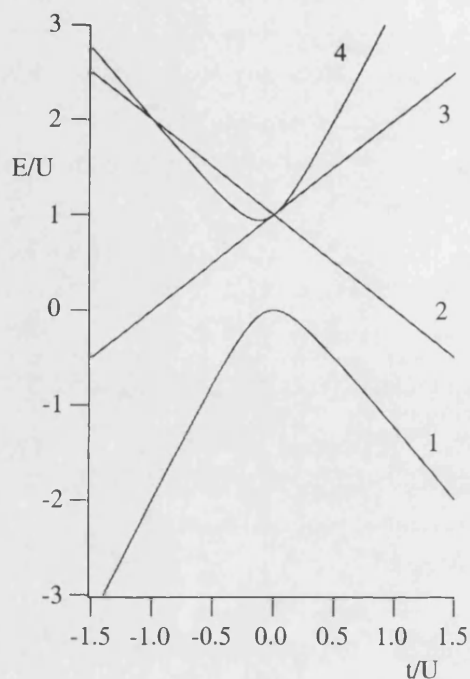
##### a) Influencia de los parámetros de transferencia simple.

Debido a la sobrep parametrización del problema es necesario reducir el número de parámetros independientes del sistema. Los cuatro tipos de transferencias simples se pueden reducir a dos si no consideramos las diferencias que provienen de las contribuciones bielectrónicas. Esto significa que la velocidad de salto del electrón deslocalizado es independiente de la posición que ocupa el otro electrón del par, por lo que cabe distinguir dos tipos de caminos de transferencia entre octaedros  $MO_6$  vecinos:  $t_1 = t_2 = t$  (transferencia a

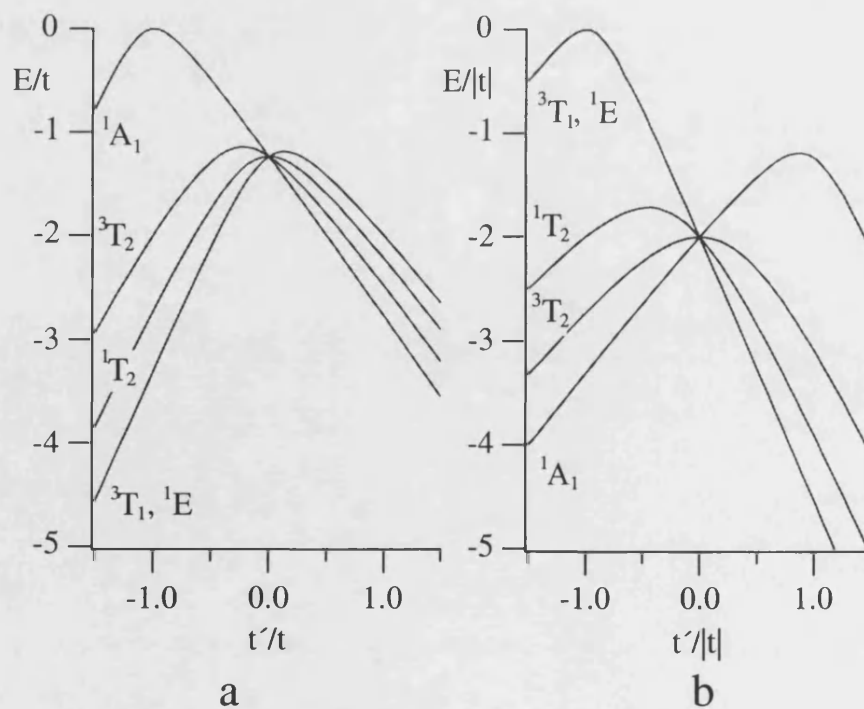
través de vértices) y  $t_3 = t_4 = t'$  (transferencia a través de aristas). Es de esperar que el parámetro  $t$  sea mayor que  $t'$  debido a que la transferencia a través de aristas implica ángulos M-O-M próximos a la ortogonalidad (del orden de 90-100°), que son desfavorables a la transferencia electrónica (proporcional al solapamiento orbital).

En la Figura II.11 se muestra la evolución de los niveles de energía en función de la relación  $t/U$  ( $t'$  se ha fijado a cero). En este caso particular la deslocalización electrónica está restringida a cada una de las cuatro triadas de octaedros unidos por vértices de la estructura de Keggin. Se puede ver que la curva es no simétrica con respecto al signo de  $t$ . Además, los niveles del grupo II se dividen en tres tipos, pero el grupo I de niveles se mantiene degenerado. Esto es debido a que el proceso que implica el parámetro  $t$  es capaz de transformar un par de tipo I en II, pero no es capaz de deslocalizar el par I transformándolo en otro par I.

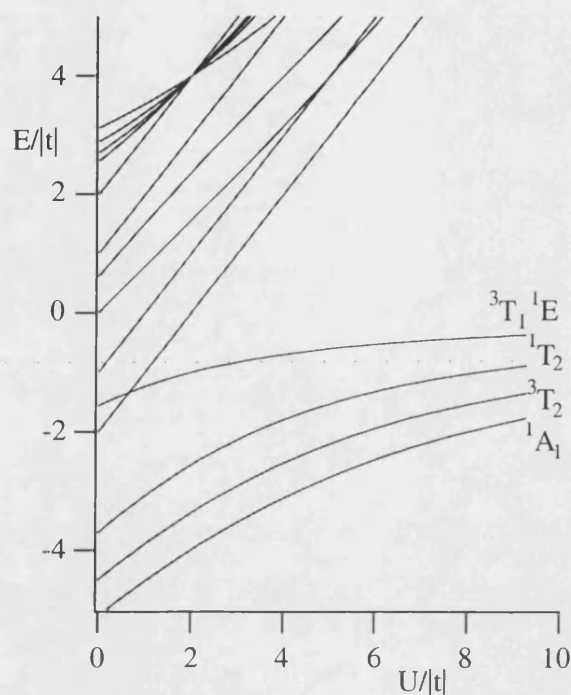
Cuando los dos parámetros de transferencia entran en juego, es decir hacemos  $t'$  diferente de cero, el grupo I de niveles se divide en cuatro niveles ( $^1A_1$ ,  $^3T_2$ ,  $^1T_2$ , y [ $^1E$ ,  $^3T_1$ ]) como se muestra en la Figura II.12. Dependiendo del signo de la relación  $t'/t$  el estado fundamental es un singlete  $^1A_1$  en el caso de relaciones positivas, o un par singlete-triplete degenerados [ $^1E$ ,  $^3T_1$ ] si es negativa. Por otra parte, la separación entre el estado fundamental y los excitados aumenta a medida que la relación  $t'/t$  se incrementa de 0 a 1. El desdoblamiento es no simétrico con respecto al signo de la relación  $t'/t$ . La separación entre el estado fundamental  $^1A_1$  y el primer excitado es mínima para el caso de  $t$  y  $t'$  positivos, para la relación particular  $t'/t = 1$  la separación es de 0.3t, mientras que para el caso de ambos parámetros negativos esta separación es de 0.6t.



**Figura II.11.**-Diagrama de energías en función de la relación  $t/U$  para el sistema con  $t \neq 0$  y  $t' = 0$ . Las etiquetas 1 y 4 son  $A_1$ ,  ${}^1E$ ,  ${}^1T_2$ ,  ${}^3T_1$ ,  ${}^3T_2$ , y 2 son  ${}^1A_2$ ,  ${}^3A_2$ ,  ${}^1E$ ,  ${}^3E$ ,  ${}^1T_2$ ,  ${}^3T_2$ ,  ${}^3T_1(2)$ ,  ${}^1T_1(2)$  y 3 son  ${}^3A_1$ ,  ${}^3E$ ,  ${}^1T_2$ ,  ${}^1T_1$ ,  ${}^3T_2$ .



**Figura II.12.** Evolución de los niveles energéticos del grupo I para  $U = 1$  en función de las relaciones a)  $t'/t$  con  $t > 0$  y b)  $t'/|t|$  con  $t < 0$ .



**Figura II.13.** Diagrama de energías en función del parámetro  $U$  para el caso particular de  $t'/t=1$  y  $t<0$ .

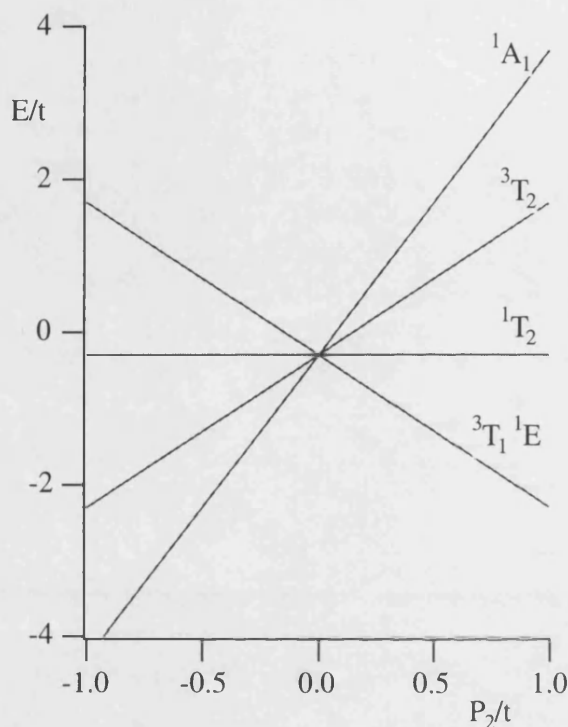
En la Figura II.13 mostramos para el caso particular de  $t = t' < 0$  la evolución de los niveles energéticos en función de la relación  $U/|t|$ . Se puede ver que el desdoblamiento del grupo I es poco dependiente del valor de  $U$ , por lo que incluso al hacer  $U=0$  los niveles provenientes del grupo I siguen siendo el grupo fundamental. Por tanto, el desdoblamiento singlete-triplete viene controlado por la relación entre los parámetros de transferencia  $t$  y  $t'$ .

b) Influencia de los parámetros de transferencia doble.

En este caso un proceso de transferencia doble,  $P_2$ , tiene la particularidad de desdoblar en primer orden de magnitud a los niveles del grupo I, por lo que aún sabiendo que la magnitud de los parámetros asociados a la transferencia doble es menor que la asociada a los parámetros de transferencia simple, sus efectos pueden ser del mismo orden de magnitud (ya que los procesos de transferencia simple desdoblan el grupo fundamental sólo en segundo orden). Restringiremos la discusión al parámetro  $P_2$  por ser el único que opera en primer orden separando los niveles del grupo fundamental, mientras que otros parámetros actúan sobre el grupo excitado II ( $P_1$ ,  $P_3$  y  $P_5$ ) o bien mezclan ambos grupos I y II ( $P_4$ ).

La influencia del parámetro  $P_2$  en el grupo de niveles fundamentales se muestra en la Figura II.14. Se puede ver un gran desdoblamiento prácticamente lineal de los niveles con la relación  $P_2/t$ . Cuando  $P_2$  es negativo, el singlete  ${}^1A_1$  se convierte en el estado fundamental

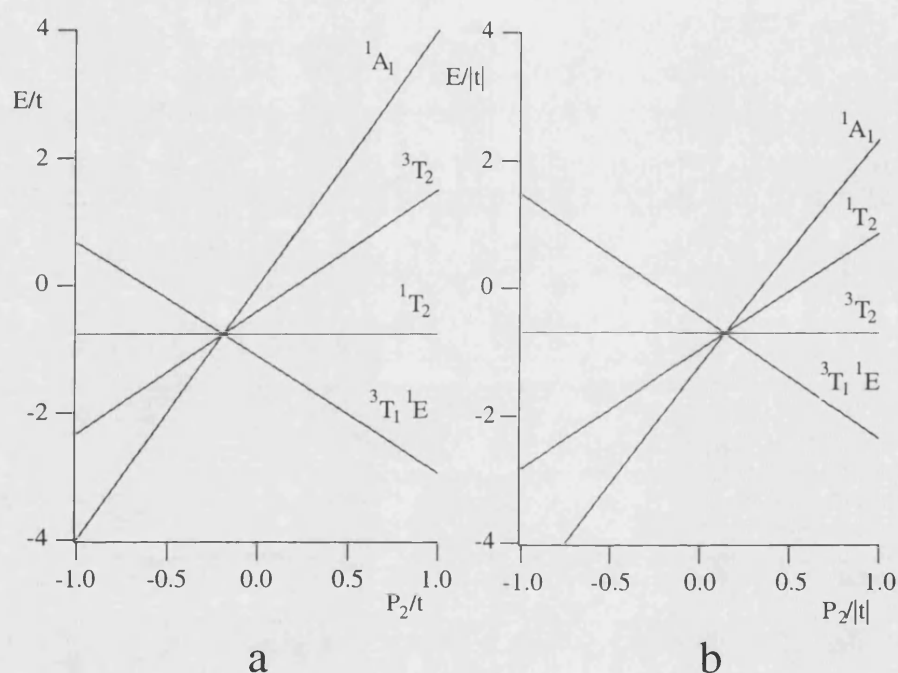
independientemente del signo de  $t$ , mientras que cuando toma valores positivos el estado fundamental está formado por la mezcla de niveles [ $^1E$ ,  $^3T_1$ ].



*Figura II.14. Diagrama de energía es función de la relación  $P_2/t$ .*

Para determinar la importancia relativa entre los parámetros de transferencia doble y simple es conveniente comparar el signo y la magnitud de ambos. Por la definición del parámetro de transferencia doble, en primera aproximación, se puede ver que debe ser proporcional al producto de los dos procesos de transferencia simple que están implicados en todo proceso de transferencia doble. La constante de proporcionalidad es, a grandes rasgos, del orden de  $1/U_0$  donde  $U_0$  es la repulsión coulombica entre el par electrónico considerado. En el caso de  $P_2$ , como están implicados los dos tipos de transferencia simple entre aristas y vértices, será proporcional a  $tt'/U_0$ . Esta relación es similar a la encontrada para la interacción de canje, con la diferencia de que para el canje  $U_0$  representa la repulsión intratómica. Por lo tanto, es de esperar que la magnitud de la transferencia doble sea mayor que la asociada a las interacciones de canje (ya que la repulsión intratómica es mucho mayor que la repulsión entre el par electrónico deslocalizado en un cluster de gran tamaño). Esto hace que los parámetros de transferencia doble puedan ser incluso del mismo orden que los de transferencia simple. Por ello su influencia sobre el estado fundamental no puede ser despreciada. Además, en este caso todavía es más importante su aportación, pues sólo el parámetro de doble transferencia actúa en primer orden sobre el desdoblamiento de los niveles

fundamentales, por lo que se convierte en el parámetro principal. Su signo debe ser el resultante del producto de los signos de los parámetros simples. En este caso  $P_2$  debe ser positivo si hacemos caso únicamente de los resultados de los procesos simples para la estabilización del singlete de spin. Sin embargo, como se ve en la Figura II.14, la estabilización del singlete se produce cuando  $P_2$  es negativo. Hay por tanto una competición entre ambos tipos de parámetros a la hora de estabilizar el singlete. Esta tendencia opuesta se pone de manifiesto en la Figura II.15, donde la zona del dominio del singlete  $^1A_1$  gana o pierde terreno cuando la relación  $t'/t$  es positiva o negativa, respectivamente.



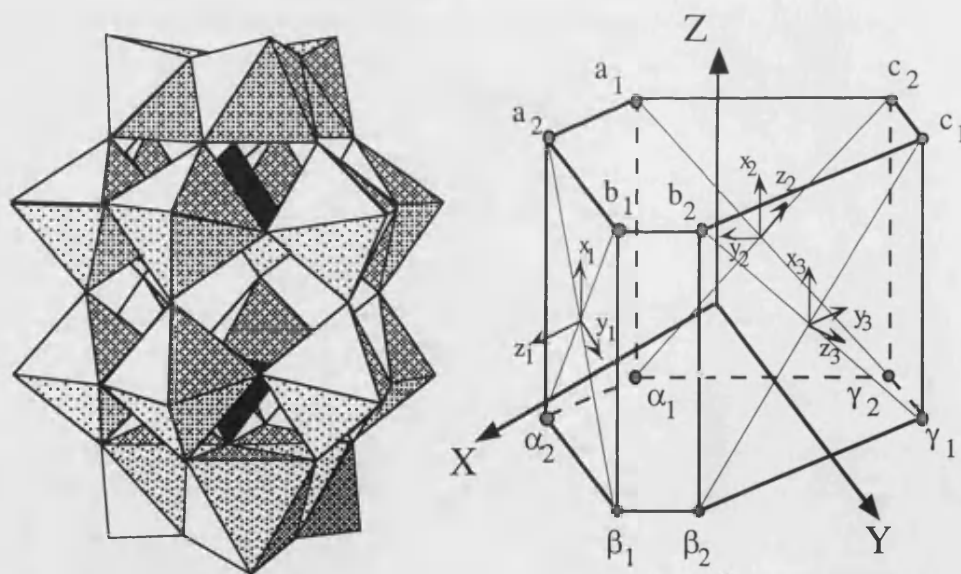
**Figura II.15.** Diagrama de energía en función de la relación  $P_2/t$  para las relaciones a)  $t'/t=1$  y b)  $t'/t=-1$  ( $t < 0$ ).

Los procesos electrónicos de transferencia simple y doble, aunque presenten tendencias opuestas, pueden estabilizar el estado singlete de spin, incluso cuando como ocurre en la estructura de Keggin los dos electrones están ampliamente separados para minimizar la repulsión electrónica. Este hecho, hace que la posibilidad de apareamiento de spines vía supercanje, que implica interacciones antiferromagnéticas extremadamente fuertes, pueda ser desechada o, si existe, su contribución no sea importante. Más adelante introduciré la interacción vibrónica en este sistema que reducirá el efecto de la deslocalización electrónica.

### II.2.3. Deslocalización electrónica en el anión de Wells-Dawson<sup>20</sup>

En este apartado describimos la contribución de los procesos de transferencia electrónica a la deslocalización del par electrónico en el anión de Wells-Dawson. La metodología seguida es equivalente a la descrita en el apartado anterior para el anión de Keggin, por lo que en este caso me centraré principalmente en los resultados y discusión, obviando gran parte de la construcción de funciones y elementos de matriz mediante la aproximación de simetría local.

El isómero  $\alpha$  del anión de Wells-Dawson<sup>21</sup> se formula como  $[X_2M_{18}O_{62}]^{6-}$  (Figura II.16a), y puede ser descrita como la unión de dos estructuras de Keggin a las que se les a quitado una de sus triadas de octaedros unidos por vértices. El anión presenta una simetría  $D_{3h}$  y, vista la estructura desde el eje ternario, se puede describir como formada por dos anillos centrales de seis miembros donde alternan octaedros unidos por vértices y por aristas, y dos anillos periféricos de tres miembros unidos por aristas.



**Figura II.16.** a) Estructura del anión de Wells-Dawson, b) Estructura idealizada de los doce centros implicados en la deslocalización electrónica donde se muestran los sistemas de coordenadas moleculares y locales.

<sup>20</sup> J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *Chem. Phys.* **195** (1995) 17.

<sup>21</sup> A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 1<sup>st</sup> Ed. (Oxford University Press, 1945) p. 344; B. Dawson, *Acta Crystallogr.* **6** (1953) 113; H. d'Amour, *Acta Cryst.* **B32** (1976) 729.



Como se comentó en la introducción experimental, los datos de RMN de las especies birreducidas muestran que la deslocalización del par electrónico está restringido a los dos anillos de seis miembros<sup>22</sup>. A temperatura ambiente los dos spines se encuentran completamente apareados<sup>23</sup> y los dos electrones saltan rápidamente entre las diferentes posiciones. Aunque la constante de velocidad del salto sea tres veces menor que en el caso del anión de Keggin, esta diferencia no impide la validez de la aplicación del modelo descrito.

Al igual que para la estructura de Keggin, el primer factor electrónico introducido en el cálculo ha sido la repulsión electrónica. Para ello se determinaron las diferentes distancias interelectrónicas y se calcularon sus energías relativas según el modelo de cargas puntuales. De los siete tipos de pares (Tabla II.9) los tres primeros están lo suficientemente separados en energía del resto como para reducir el problema a estos tres tipos.

**Tabla II.9.** Distancias y energías para los diferentes tipos de pares electrónicos.

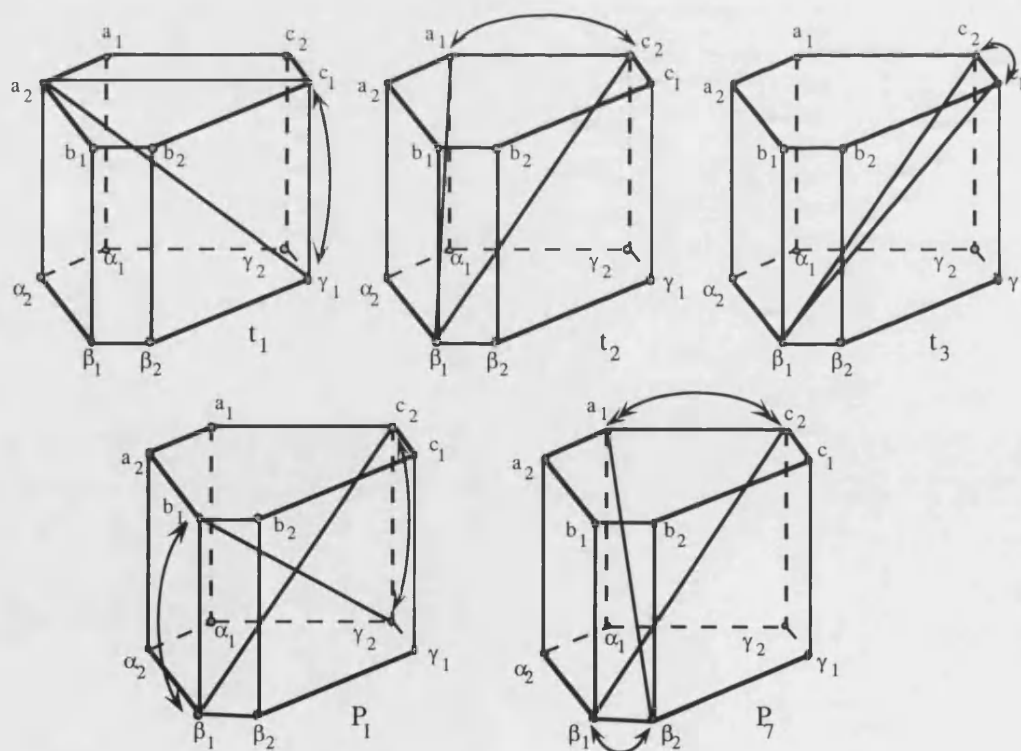
Par	d(Å)	Energía (cm-1)
I	8.0	0
III	7.0	1654
II	7.2	1961
IV	6.1	4543
V	5.2	7861
VI	5.0	8661
VII	3.7	16844

Para aplicar el modelo de simetría local se tomó como simetría total el grupo puntual  $D_{3h}$ , y como grupo local el  $C_{2v}$ . Cada posición de simetría local se identifica con una de las caras formadas por los octaedros situados en los dos anillos de seis miembros. Estas caras son perpendiculares a los ejes binarios del grupo  $D_{3h}$  y sobre ellas se sitúan los sistemas locales de coordenadas (Figura II.16b). Con estas bases, el método operativo es el mismo que en el caso descrito para el anión de Keggin: 1) construcción de las funciones locales o localizadas mediante el grupo de simetría local, 2) determinación de las correspondencias entre las representaciones del grupo local y puntual, y finalmente, 3) determinación de las funciones totales o deslocalizadas.

<sup>22</sup> M. Kozik, C.F. Hammer, L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2748.

<sup>23</sup> M. Kozik, N. Casan-Pastor, C.F. Hammer, L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7697.

A la hora de determinar los diferentes procesos de transferencia electrónica, el anión de Wells-Dawson presenta mayor dificultad que el caso del de Keggin ya que tenemos dos tipos de transferencia a través de vértices donde el ángulo M-O-M que forman dos octaedros unidos por vértices dentro del anillo y entre anillos no es equivalente. Por ello, debemos considerar tres tipos de transferencias simples diferentes:  $t_1$  transferencia entre octaedros unidos por vértices de diferentes hexágonos,  $t_2$  transferencia entre octaedros unidos por vértices dentro del mismo hexágono, y finalmente,  $t_3$  transferencia entre octaedros unidos por aristas dentro del mismo hexágono. El proceso  $t_1$  transforma el par de tipo I en II, y los procesos de tipo  $t_2$  y  $t_3$  lo transforman en pares de tipo II. Ello hace que, al igual que ocurría para la estructura de Keggin, todos los procesos de transferencia simple mezclen el tipo de par fundamental con los excitados. Por ello, estos procesos no contribuyen a la deslocalización del par en primer orden de aproximación. Este papel lo vuelven a jugar los procesos de doble transferencia. En este caso hay dos tipos diferentes de procesos de doble transferencia que deslocalizan al par de tipo I: el  $P_1$ , que implica dos transferencias simultáneas vía  $t_1$ , y el  $P_7$ , donde las dos transferencias son del tipo  $t_2$  y  $t_3$ . Los diferentes tipos de transferencias que implican a los pares de tipo I se muestran en la Figura II.17.



**Figura II.17.** Representación de los procesos de transferencia simple y doble que implican la deslocalización de los pares de tipo I.

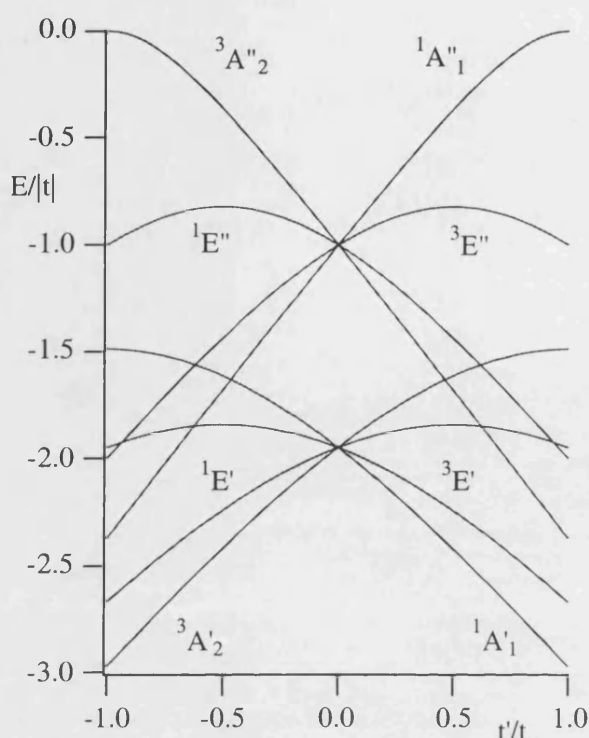
La discusión sobre los niveles electrónicos fundamentales para la estructura de Wells-Dawson con dos electrones deslocalizados se va a realizar en función de un único parámetro

de repulsión electrónica  $U$  ( $U_1=0$ ,  $U_2=1.2U$  y  $U_3=U$ ), tres parámetros de transferencia simple ( $t_1$ ,  $t_2$  y  $t_3$ ) y dos parámetros de transferencia doble ( $P_1$  y  $P_7$ ). El procedimiento seguido será de nuevo similar al seguido en el caso anterior; mostraremos el efecto de cada uno de estos parámetros sobre el desdoblamiento en energía de los pares de tipo I inicialmente degenerados, y mostraremos también las condiciones necesarias para estabilizar el singlete de spin.

#### a) Influencia de los parámetros de transferencia simple

Los parámetros  $t_1$  y  $t_2$  que implican transferencias a través de vértices, deben de ser mayores que los que implican aristas con transferencia del tipo  $t_3$ . La razón radica en el mayor solapamiento de los orbitales implicados cuando el ángulo está cercano a  $180^\circ$ , como ocurre en el caso de octaedros unidos por vértices. Asumiremos que la diferencia entre los ángulos que implican la transferencias  $t_1$  y  $t_2$  hace que éstos sean ligeramente diferentes en magnitud pero que no puedan tener diferente signo. En primera aproximación podemos tomarlos como iguales  $t_1 = t_2 = t$ , y por tanto definiremos  $t_3 = t'$ . Esta simplificación, aunque no muy rigurosa, nos ayuda a reducir el número de casos necesarios para entender el comportamiento del sistema, sin modificar la tendencia general de ambos parámetros por separado.

En la Figura II.18 se muestran los niveles energéticos fundamentales en función de la relación  $t'/t$  para  $U/t=1$ . Cuando  $t'$  es cero los niveles de tipo I se agrupan en dos conjuntos separados por un intervalo de energía  $t$ . Estos dos conjuntos de niveles presentan degeneración de singletes y tripletes, y sólo cuando  $t'$  entra en juego se produce una separación neta entre singletes y tripletes. Así, cuando ambos parámetros son positivos el estado fundamental es el singlete  $^1A'_1$ , mientras que en el caso de que la relación sea negativa el fundamental es un triplete  $^3A'_2$ . Vemos además que el esquema de niveles es completamente simétrico con respecto al signo de la relación  $t'/t$  y sólo cambia el tipo de multiplicidad del spin; si para relaciones positivas tenemos un singlete, para las negativas tendremos un triplete. Por tanto el singlete de spin como nivel fundamental se consigue cuando ambos procesos  $t$  y  $t'$  poseen el mismo signo.



**Figura II.18.** Dependencia de los niveles electrónicos fundamentales con la relación  $t'/t$ .

#### b) Influencia de los parámetros de doble transferencia

Como se ha comentado anteriormente, los procesos de doble transferencia asociados a  $P_1$  y  $P_7$  actúan deslocalizando un par de tipo I en primer orden de aproximación, por lo que ejercerán un desdoblamiento lineal de los niveles asociados a este par y dejarán intactos los pertenecientes a los pares II y III. Sobre la magnitud relativa de ambos procesos, cabe esperar que  $P_1$  sea mayor que  $P_7$  pues implica dos transferencias a través de vértices, mientras que  $P_7$  implica sólo una a través de vértices, y la otra a través de aristas. Empezaremos el estudio introduciendo únicamente estos dos procesos de doble transferencia, y posteriormente, implicaremos los procesos de simple transferencia.

En la Figura II.19 se muestra la evolución de los niveles de energía de los pares de tipo I para diferentes relaciones de  $P_7/P_1$ . En ambos casos, las curvas son completamente simétricas con respecto a cualquier combinación de signos, lo único que cambia son las etiquetas de simetría de estas curvas. Lo primero que salta a la vista es la división entre funciones simétricas y antisimétricas con respecto al plano horizontal de grupo  $D_{3h}$ . Esta división está asociada al parámetro  $P_1$  que implica el doble salto electrónico entre los hexágonos. Por la definición de  $P_1$ , al implicar dos procesos de tipo  $t_1$ , su signo debe ser positivo, por lo que estabilizará las funciones antisimétricas. Al hacer  $P_7$  diferente de cero, los grupos de funciones simétricas y antisimétricas rompen su degeneración, estabilizándose el singlete de

spin cuando ambos parámetros poseen el mismo signo. Comparando las Figuras 18 y 19, puede verse que, cuando los procesos de transferencia simple estabilizan el singlete  $^1A'_1$ , los procesos de doble transferencia estabilizan el singlete opuesto  $^1A''_1$ , por que volvemos a tener una competencia entre los dos tipos de procesos a la hora de estabilizar un singlete u otro.

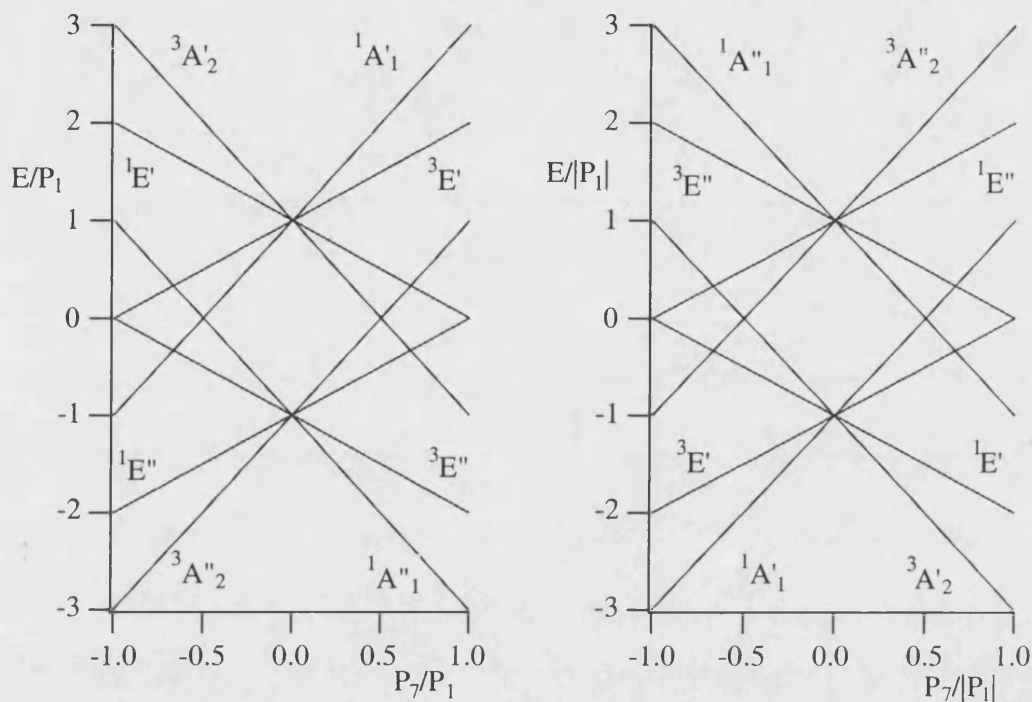


Figura II.19. Dependencia de los niveles de energía de los pares de tipo I en función de la relación entre los dos procesos de transferencia doble.

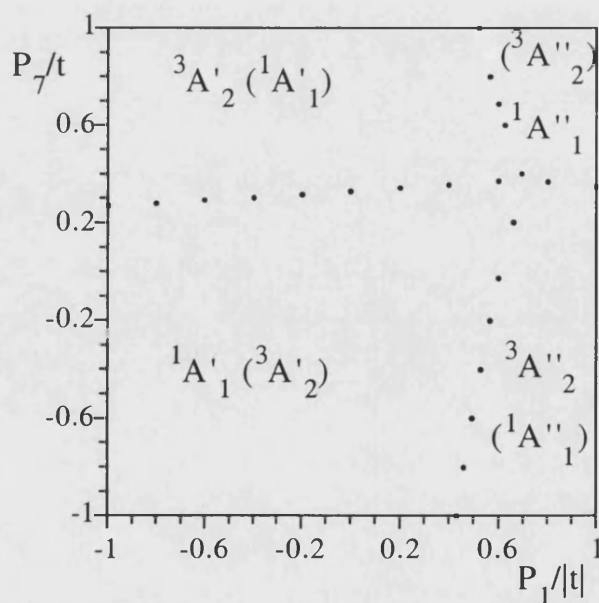


Figura II.20. Distribución de los estados fundamentales en función de  $P_1$  y  $P_7$  para las relaciones  $t'/t=0.5$  y  $t>0$ , y  $t'/t=-0.5$  y  $t<0$  (entre paréntesis).

El efecto de combinar los efectos de los parámetros de transferencia simple y doble para unas relaciones determinadas de  $t'/t$  se muestran en la Figura II.20 mediante la representación del estado fundamental para cada posición del plano  $P_1$ - $P_7$ . En esta figura se observa claramente la diferente tendencia de estabilización de los procesos simples y dobles. Si tomamos la relación  $t'/t$  positiva, vemos que el estado singlete domina en casi todo el plano. Únicamente para relaciones positivas elevadas de  $P_1/|t|$  y  $P_7/|t|$  se estabilizan los tripletes. Estas relaciones elevadas parecen demasiado grandes comparadas con las esperadas, por lo que existe una zona importante donde el singlete es el estado fundamental. Si por el contrario la relación  $t'/t$  es negativa, para conseguir el singlete fundamental debemos tener relaciones positivas grandes de  $P_1/|t|$  y valores moderados tanto positivos como negativos de  $P_7/|t|$ .

Como conclusión se puede ver que es posible la estabilización del singlete de spin teniendo en cuenta los procesos de transferencia electrónica, incluso cuando los dos electrones están ampliamente separados en el sistema para reducir la repulsión electrónica. La estabilización del singlete implica que el parámetro dominante, para relaciones positivas de  $t'/t$ , es  $t$ , mientras que para relaciones negativas es el parámetro  $P_1$ , en ambos casos estos parámetros favorecen la deslocalización electrónica entre hexágonos y no dentro de cada uno de ellos. Este hecho está de acuerdo con las características estructurales del polioxometalato, pues los anillos de seis miembros implican transferencias entre aristas que dificultan la deslocalización electrónica.

## II.2.4. Acoplamiento vibrónico en el anión de Keggin reducido con dos electrones<sup>24</sup>

### II.2.4.1. Introducción

Los factores más importantes para el estudio de los sistemas de valencia mixta que hemos tenido en cuenta hasta ahora han sido la repulsión electrónica y la transferencia electrónica. Sin embargo el movimiento de los electrones en los sistemas de valencia mixta produce una deformación de los entornos locales de los centros metálicos, por lo que la interacción vibrónica se debe considerar como un problema intrínseco a estos sistemas<sup>25</sup>. A diferencia de los procesos electrónicos que tienden a deslocalizar los electrones, las interacciones vibrónicas juegan un papel localizador de los mismos.

<sup>24</sup> J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *Chem. Phys.* **195** (1995) 29.

<sup>25</sup> K.Y. Wong, P.N. Schatz, *Prog. Inorg. Chem.* **28** (1981) 369.

Los principales estudios vibrónicos en sistemas de valencia mixta se han centrado en las propiedades magnéticas y los tipos de deslocalización de dímeros<sup>26</sup>, trímeros<sup>27</sup> y tetrámeros<sup>28</sup> con un electrón deslocalizado<sup>29</sup>. Los sistemas de polioxometalatos de valencia mixta representan estructuras mucho más complejas. Desde el punto de vista vibrónico, la complicación viene del hecho de combinar interacciones de Jahn-Teller (JT) y de pseudo-JT entre varios de los niveles electrónicos del sistema. A continuación abordamos el problema vibrónico de la deslocalización de un par electrónico sobre la estructura del anión de Keggin. El objetivo es conocer la influencia de las interacciones electrónicas y vibrónicas sobre la naturaleza magnética del estado fundamental y el tipo de deslocalización del par electrónico.

#### II.2.4.2. Interacción vibrónica para pares electrónicos

Para el estudio de las interacciones vibrónicas hemos empleado el modelo de Piepho-Krausz-Shatz (PKS)<sup>30</sup> (ver Anexo II.1.), pero adaptado al problema de la deslocalización de pares electrónicos. En concreto, sólo se ha considerado el caso estático o cálculo de los potenciales adiabáticos. El modelo PKS considera: i) que cada centro es vibrónicamente independiente, y ii) que el electrón extra sobre un centro interacciona con el desplazamiento totalmente simétrico del entorno local de ese mismo centro. Se definen las coordenadas adimensionales completamente simétricas de cada uno de los doce centros, y se denotan como  $q(n_i)$  con  $n=a, b, c, d$  y  $i=1, 2, 3$ , siguiendo la notación empleada en la definición del sistema utilizada para el cálculo de la parte electrónica (ver Figura II.8).

<sup>26</sup> K. Prassides, P.N. Shatz, K.Y. Wong, P. Day, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 5588; B.S. Tsukerblat, M.I. Belinskii, *Fiz. Tverd. Tela.* **25** (1983) 3512; M. I. Belinskii, V.Ya. Gamurar, B.S. Tsukerblat, *Phys. Stat. Sol. (b)* **135** (1986) 189; B.S. Tsukerblat, A.V. Palii, V.Ya. Gamurar, A.S. Berengolts, H.M. Kishinevskii, *Phys. Letters A* **158** (1991) 341; B.S. Tsukerblat, A.V. Palii, V.Ya. Gamurar, A.S. Berengolts, H.M. Kishinevskii, *Mol. Phys.* **76** (1992) 1103; M.J. Riley, E.R. Krausz, *Chem. Phys.* **148** (1990) 229.

<sup>27</sup> J.P. Launay, F. Babonneau, *Chem. Phys.* **67** (1982) 295; S.A. Borshch, I.N. Kotov, I.B. Bersuker, *Chem. Phys. Letters* **89** (1982) 381; R.D. Cannon, L. Montri, D.B. Brown, K.M. Marshal, C.M. Elliot, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 2591; M.J. Riley, H.U. Güdel, A.H. Norton, *Chem. Phys.* **166** (1992) 19; J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *Chem. Phys.* **177** (1993) 1; J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, H.M. Kishinevskii, B.S. Tsukerblat, *Chem. Phys. Lett.* **217** (1994) 525; S.I. Boldirev, V.Ya. Gamurar, B.S. Tsukerblat, A.V. Palii, *Mol. Phys.* **81** (1994) 621.

<sup>28</sup> A.J. Marks, K. Prassides, *New J. Chem.* **17** (1993) 59; A.J. Marks, K. Prassides, *Chem. Phys.* **179** (1994) 93; A.J. Marks, K. Prassides, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 4805; S.A. Borshch, E.L. Bominaar, J.J. Girerd, *New J. Chem.* **17** (1993) 39.

<sup>29</sup> B.S. Tsukerblat, M.I. Belinskii, V.E. Fainzilberg, *Soviet Sci. Rev. B. Chem. Ed.* M.E. Volpin (Harwood, New York, 1987) p. 387; G. Blondin, J.J. Girerd, *Chem. Rev.* **90** (1990) 1359; I.B. Bersuker, S.A. Borshch, *Advan. Chem. Phys.* **81** (1992) 703.

<sup>30</sup> S.B. Piepho, E.R. Krausz, P.N. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2996.

El hamiltoniano completo del sistema presenta la siguiente forma,

$$H = H_e + H_v + H_{ev} \quad (9)$$

donde  $H_e$  corresponde a la parte electrónica que determina las funciones del par electrónico y su energía para la configuración nuclear fija de alta simetría perteneciente al grupo puntual  $T_d$ .  $H_v$  es el hamiltoniano correspondiente a las vibraciones armónicas libres de cada una de los doce centros.

$$H_v = \frac{\hbar\omega}{2} \sum_{n=a,b,c,d} \sum_{i=1}^n \left( q^2(n_i) - \frac{\partial^2}{\partial q^2(n_i)} \right) \quad (10)$$

Y  $H_{ev}$  es el hamiltoniano de interacción vibrónica que en nuestro modelo es asumido como lineal con respecto al desplazamiento atómico y que, por lo tanto, presenta la forma siguiente,

$$H_{ev} = \sum_{n=a,b,c,d} \sum_{k=1,2} \sum_{i=1}^n \left( t_{v_i}^n(r_k) q(n_i) \right) \quad (11)$$

donde las funciones  $\vartheta_{n_i}(r_k)$  de las coordenadas electrónicas  $r_k$  están determinadas como las derivadas de la energía potencial electrón-núcleo en el punto  $q = 0$ .

El problema vibrónico para la estructura de Keggin requiere el uso de un número considerable de estados electrónicos y de doce coordenadas vibracionales. Para simplificar este problema hemos restringido el conjunto de funciones electrónicas base a las funciones que implican el par electrónico más distante (tipo I), por lo que se ha despreciado la mezcla de estas funciones con estados excitados pertenecientes a otras clases de pares. Esta consideración implica que la energía coulombica,  $U$ , que separa los pares de tipo I y II, es bastante superior al valor de los parámetros de transferencia electrónica y al parámetro de acoplamiento vibrónico efectivo. Al reducir el tratamiento a las funciones de tipo I, el único parámetro de transferencia electrónico que implica la deslocalización de este tipo de pares, es el parámetro de doble transferencia,  $P$ . Como se discutió en el apartado anterior este parámetro desdobra los estados electrónicos de tipo I en cuatro conjuntos de energías:  $-2P$  para el  ${}^1E$  y  ${}^3T_1$ ,  $2P$  para el  ${}^3T_2$ ,  $4P$  para el  ${}^1A_1$  y  $0$  para el  ${}^1T_2$ .

Para aplicar el modelo PKS al tratamiento de pares deslocalizados debemos construir un nuevo conjunto de coordenadas vibrónicas teniendo en cuenta que contengan las coordenadas de los dos centros del par electrónico. De las dos posibles combinaciones, la antisimétrica no contribuye a la energía del par electrónico. dado que cuando un centro gana energía potencial el otro la pierde en la misma proporción. Por ello, las coordenadas activas se ven restringidas a seis coordenadas del tipo  $q_{ac} = (q_a + q_c)/\sqrt{2}$ . Además, estas seis coordenadas vibracionales



se pueden clasificar de acuerdo con las representaciones irreducibles del grupo  $T_d$ :  $A_1$ ,  $E$  y  $T_2$  (Tabla II.10). Una representación de estas coordenadas adaptadas por simetría se muestran en la Figura II.21. Las coordenadas  $E$  y  $T_2$  están compuestas por variables del tipo  $(q_{ab} - q_{bc})$ , que están asociadas a desplazamientos fuera de fase y son los que promueven el desplazamiento del par electrónico entre las caras  $ab$  y  $bc$ <sup>31</sup>. Por el contrario, la coordenada  $A_1$  solo presenta desplazamiento en fase por lo que es irrelevante considerarla en el problema vibrónico. Con ello, el hamiltoniano vibrónico toma la siguiente forma:

$$H_{ev} = \sum_{k=1,2} \left( \vartheta_{A_1}(r_k) q_{A_1} + \sum_{\gamma=u,v} \vartheta_{E\gamma}(r_k) q_{E\gamma} + \sum_{\gamma=\xi,\eta,\zeta} \vartheta_{T_2\gamma}(r_k) q_{T_2\gamma} \right) \quad (12)$$

donde el operador tensorial irreducible  $\vartheta_{\Gamma\gamma}(r_k)$  actúa sobre el espacio de coordenadas electrónicas que se muestran en la Tabla II.11. Teniendo en cuenta que el único parámetro vibrónico  $\vartheta$  del modelo PKS se define como  $\langle n_i | \vartheta_{n_i}(r_k) | n_i \rangle = \vartheta$ , podemos deducir las matrices vibrónicas en unidades del parámetro vibrónico. Estos se muestran en las Tablas II.12 y II.13 para los tripletes y singletes, respectivamente.

<sup>31</sup> Este comportamiento es similar al que ocurre en el modelo PKS con la coordenada de la vibración fuera de fase  $q_a - q_b$  del dimero que promueve la transferencia entre los centros  $a$  y  $b$ .

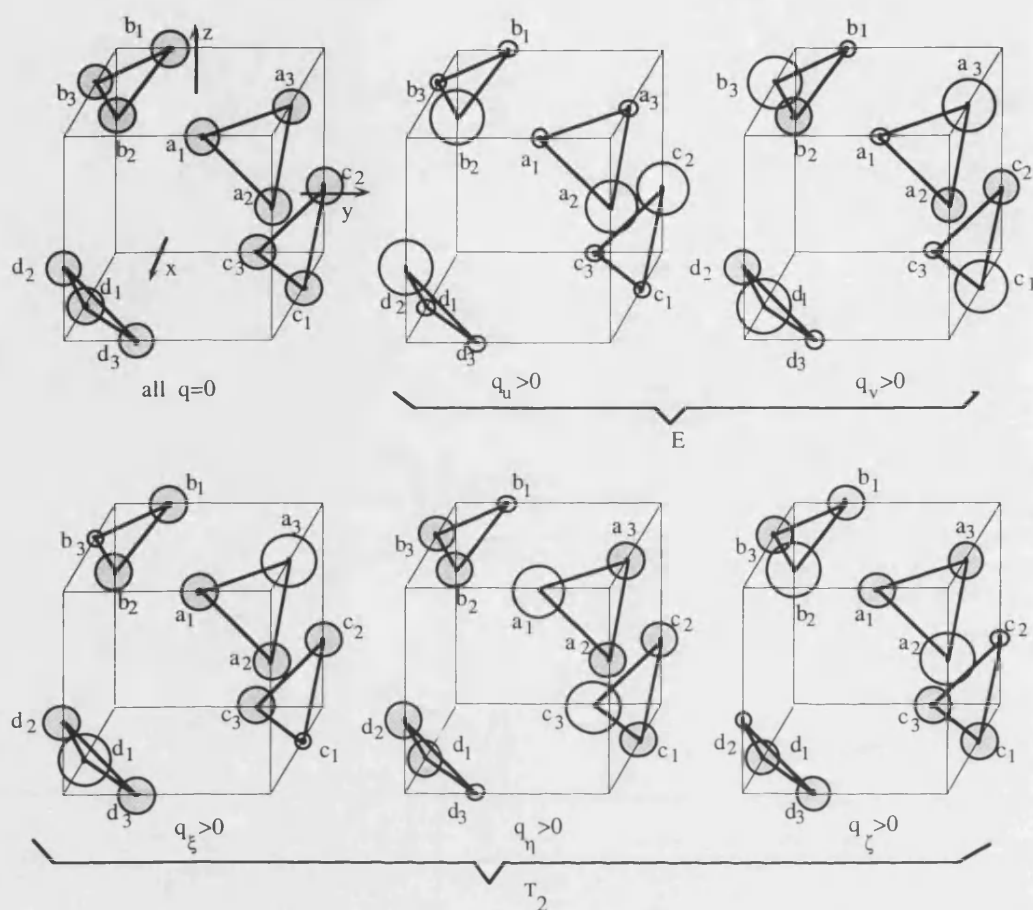


Figura II.21. Representación de las coordenadas vibracionales PKS del cluster dodecanuclear tipo Keggin.

Tabla II.10. Coordenadas PKS adaptadas por simetría.

$\Gamma$	Coordenadas adaptadas por simetría
$A_1$	$q_a = \frac{1}{\sqrt{6}}(q_{ab} + q_{ad} + q_{ac} + q_{bc} + q_{bd} + q_{cd})$
$E$	$q_u = \frac{1}{\sqrt{12}}(2q_{ab} - q_{ad} - q_{ac} - q_{bc} - q_{bd} + 2q_{cd})$ $q_v = \frac{1}{2}(q_{ad} - q_{ac} + q_{bc} - q_{bd})$
$T_2$	$q_\xi = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{ad} - q_{bc})$ $q_\eta = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{ac} - q_{bd})$ $q_\zeta = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{ab} - q_{cd})$

**Tabla II.11.** Componentes electrónicos del hamiltoniano vibrónico.

$\Gamma$	Operador tensorial irreducible
<b>A<sub>1</sub></b>	$\vartheta_a = \frac{1}{\sqrt{6}}(\vartheta_{ab} + \vartheta_{ad} + \vartheta_{ac} + \vartheta_{bc} + \vartheta_{bd} + \vartheta_{cd})$
<b>E</b>	$\vartheta_u = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\vartheta_{ab} - \vartheta_{ad} - \vartheta_{ac} - \vartheta_{bc} - \vartheta_{bd} + 2\vartheta_{cd})$ $\vartheta_v = \frac{1}{2}(\vartheta_{ad} - \vartheta_{ac} + \vartheta_{bc} - \vartheta_{bd})$
<b>T<sub>2</sub></b>	$\vartheta_\xi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vartheta_{ad} - \vartheta_{bc})$ $\vartheta_\eta = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vartheta_{ac} - \vartheta_{bd})$ $\vartheta_\zeta = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vartheta_{ab} - \vartheta_{cd})$

**Tabla II.12.** Matriz vibrónica en unidades de  $\vartheta$  para el problema de los tripletes de spin.

$ ^3T_{1x}\rangle$	$ ^3T_{1y}\rangle$	$ ^3T_{1z}\rangle$	$ ^3T_{2\xi}\rangle$	$ ^3T_{2\eta}\rangle$	$ ^3T_{2\zeta}\rangle$
$\frac{q_u - \sqrt{3}q_v}{2\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{2}q_\zeta$	$-\frac{1}{2}q_\eta$	$\frac{3q_u + \sqrt{3}q_v}{2\sqrt{6}}$	$\frac{1}{2}q_\zeta$	$-\frac{1}{2}q_\eta$
	$\frac{q_u + \sqrt{3}q_v}{2\sqrt{6}}$	$-\frac{1}{2}q_\xi$	$-\frac{1}{2}q_\zeta$	$\frac{-3q_u + \sqrt{3}q_v}{2\sqrt{6}}$	$\frac{1}{2}q_\xi$
		$-\frac{1}{\sqrt{6}}q_u$	$\frac{1}{2}q_\eta$	$-\frac{1}{2}q_\xi$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}q_v$
			$\frac{q_u - \sqrt{3}q_v}{2\sqrt{6}}$	$\frac{1}{2}q_\zeta$	$\frac{1}{2}q_\xi$
				$\frac{q_u + \sqrt{3}q_v}{2\sqrt{6}}$	$\frac{1}{2}q_\xi$
					$-\frac{1}{\sqrt{6}}q_u$

**Tabla II.13.** Matriz vibrónica en unidades de  $\vartheta$  para el problema de los singletes de spin.

$ ^3T_{1x}\rangle$	$ ^3T_{1y}\rangle$	$ ^3T_{1z}\rangle$	$ ^3T_{2\xi}\rangle$	$ ^3T_{2\eta}\rangle$	$ ^3T_{2\zeta}\rangle$
0	$\frac{1}{\sqrt{3}}q_u$	$\frac{1}{\sqrt{3}}q_v$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}q_\xi$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}q_\eta$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}q_\zeta$
	$\frac{1}{\sqrt{6}}q_u$	$-\frac{1}{2}q_\xi$	$-\frac{1}{2}q_\zeta$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}q_\eta$	$\frac{2}{\sqrt{6}}q_\zeta$
		$-\frac{1}{\sqrt{6}}q_v$	$\frac{1}{\sqrt{2}}q_\xi$	$\frac{1}{\sqrt{2}}q_\eta$	0
			$-\frac{1}{\sqrt{6}}q_u + \frac{1}{\sqrt{2}}q_v$	0	0
				$-\frac{1}{\sqrt{6}}q_u - \frac{1}{\sqrt{2}}q_v$	0
					$\frac{2}{\sqrt{6}}q_v$

#### II.2.4.3. Discusión y resultados

A continuación analizaremos los resultados obtenidos para las curvas de potencial adiabáticas de los estados singletes y tripletes de spin. Posteriormente combinaremos estos resultados con el objetivo de discutir la influencia de la interacción vibrónica en la naturaleza del estado fundamental de spin.

Para esta discusión es conveniente introducir un parámetro adimensional  $B = 4P\omega / \vartheta^2$  que es una medida de la importancia relativa de los procesos JT y pseudo-JT de las interacciones vibrónicas. En el caso de  $|B| \gg 1$ , los procesos pseudo-JT son inoperantes, pues la transferencia electrónica es fuerte y las interacciones vibrónicas operan solamente sobre las funciones base de cada nivel electrónico independientemente. Sin embargo, para el caso  $|B| \ll 1$ , la mezcla es máxima, y se combinan los problemas de JT y pseudo-JT. El estudio de cada curva de potencial adiabática se ha abordado en detalle en función del parámetro adimensional B.

Se debe destacar que las propiedades físicas del sistema están relacionadas muy directamente con un segundo parámetro independiente  $\vartheta$ , que determina la profundidad de los pozos de potencial y la altura de las barreras. En el siguiente tratamiento se ha considerado  $\vartheta$  con un valor fijo  $2\omega$ , que produce una estabilización energética relativamente fuerte en los mínimos de curvas potencial.

## a) Estados tripletes de spin

Para su análisis separaremos en dos secciones las superficies energéticas de seis dimensiones que tiene el problema completo, considerando superficies tridimensionales en el caso de los modos  $e$  y superficies de cuatro dimensiones en el de los modos  $t_2$ . Para un caso como este, se ha demostrado por el método de Öprik-Pryce<sup>32</sup> que los mínimos del sistema si existen, están en las coordenadas del subsistema trigonal o en las del subsistema tetragonal; los mínimos cuyas coordenadas comparten los dos subsistemas son únicamente puntos de silla.

En el subespacio de los modos  $e$  nos encontramos tres pares de superficies adiabáticas independientes que representamos como  $U_{\pm}^{(x)}$ ,  $U_{\pm}^{(y)}$  y  $U_{\pm}^{(z)}$  ( $\hbar = 1$ ).

$$U_{\pm}^{(z)}(q_u, q_v) = \frac{\omega}{2}(q_u^2 + q_v^2) - \frac{\vartheta q_u}{\sqrt{6}} \pm \sqrt{\frac{1}{2}\vartheta^2 q_v^2 + 4P^2},$$

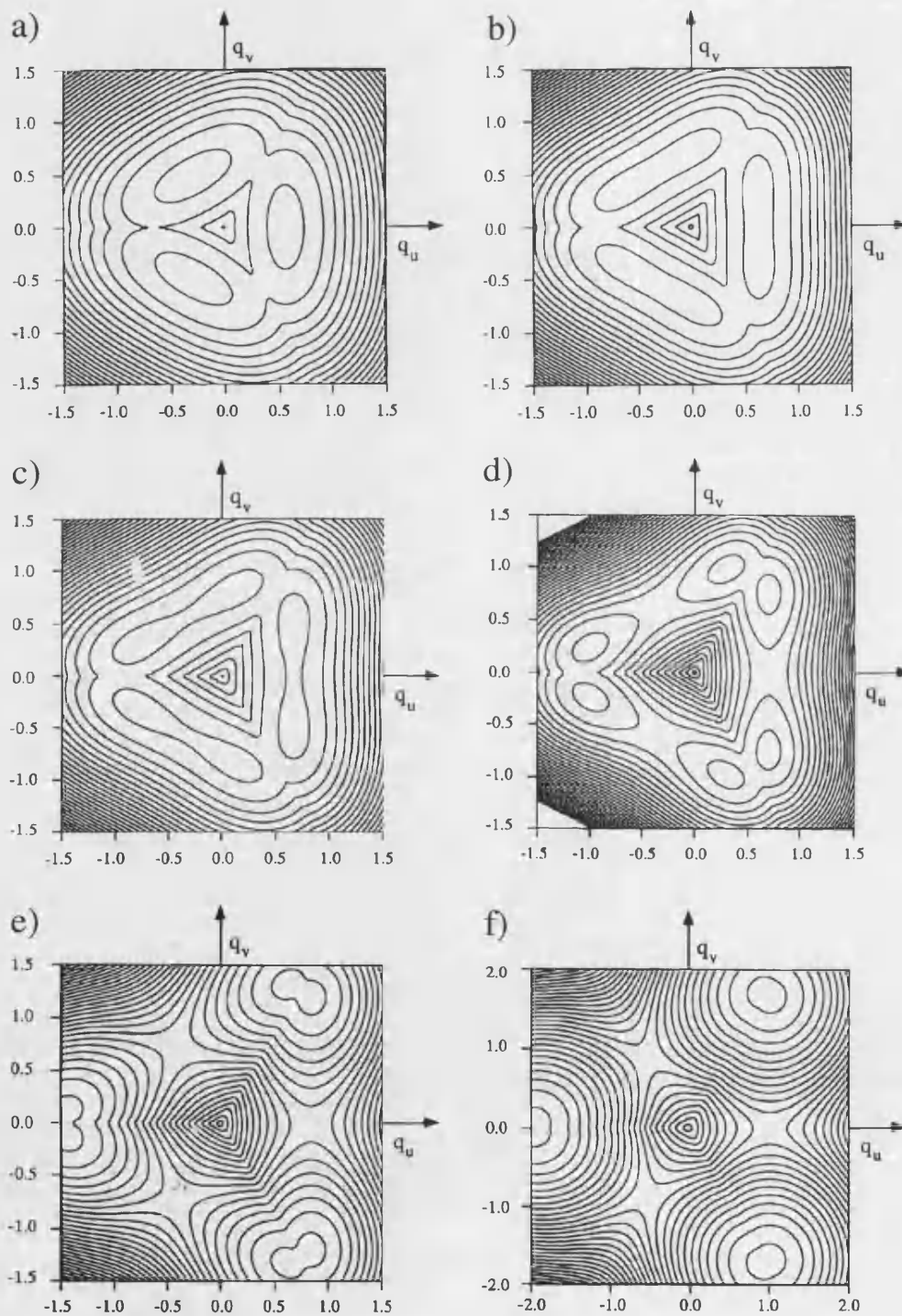
$$U_{\pm}^{(y)}(q_u, q_v) = \frac{\omega}{2}(q_u^2 + q_v^2) - \frac{\vartheta}{\sqrt{6}}\left(\frac{1}{2}q_u + \frac{\sqrt{3}}{2}q_v\right) \pm \sqrt{\frac{1}{2}\vartheta^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}q_u + \frac{1}{2}q_v\right)^2 + 4P^2}, \quad (13)$$

$$U_{\pm}^{(x)}(q_u, q_v) = \frac{\omega}{2}(q_u^2 + q_v^2) + \frac{\vartheta}{\sqrt{6}}\left(\frac{1}{2}q_u - \frac{\sqrt{3}}{2}q_v\right) \pm \sqrt{\frac{1}{2}\vartheta^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}q_u + \frac{1}{2}q_v\right)^2 + 4P^2},$$

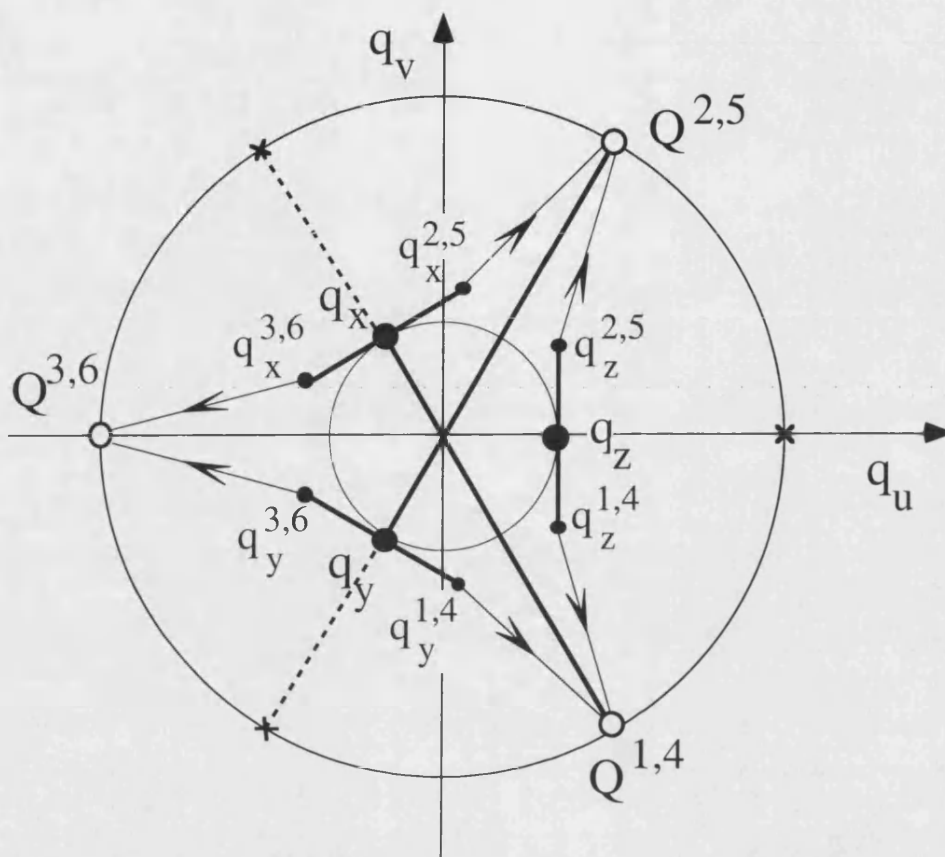
En la Figura II.22 se muestran las secciones isopotenciales de las superficies de potencial del estado fundamental para diferentes valores del parámetro  $B$ . En esta representación para cada punto del plano  $(q_u, q_v)$  se ha considerado el punto de las superficies de menor energía. Cuando la transferencia es fuerte ( $B > 1$ ) podemos observar tres mínimos que se disponen en un anillo de radio  $q_0 = \vartheta / \sqrt{6}\omega$  a los ángulos  $0, 2\pi/3$  y  $4\pi/3$  de las curvas  $U_{\pm}^{(x)}$ ,  $U_{\pm}^{(y)}$  y  $U_{\pm}^{(z)}$ . Cuando la transferencia decrece, estos tres mínimos se dividen en seis y finalmente, cuando la transferencia es muy débil o la interacción vibrónica muy fuerte ( $B=0$ ), estos seis mínimos se agrupan en tres pares que colapsan en los ángulos  $\pi/3, \pi$  y  $5\pi/3$ . Esta evolución se esquematiza en la Figura II.23. Debemos destacar que estos resultados han sido obtenidos para valores positivos de  $\vartheta$ . Para valores negativos el tipo de evolución es similar y

<sup>32</sup> U. Öprik, M.H.C. Pryce, Proc. Roc. Soc. A 238 (1957) 425; I.B. Bersuker, V.Z. Polinger, Vibronic Interactions in Molecules and Crystals (Springer, Berlin, 1989).

basta cambiar únicamente el signo de la coordenada  $q_u$ . Los resultados físicos son independientes del signo de  $\vartheta$ .



**Figura II.22.** Diagramas de nivel para las superficies energéticas del estado fundamental de los estados singlete-triplete degenerados en el espacio de  $e$  para: a)  $\vartheta = 1.3\omega$ , b)  $\vartheta = 1.45\omega$ , c)  $\vartheta = 1.5\omega$ , d)  $\vartheta = 1.6\omega$ , e)  $\vartheta = 2.0\omega$  y f)  $\vartheta = 2.5\omega$ .



**Figura II.23.** Esquema de evolución de la posición de los mínimos en la superficie del estado fundamental en el plano  $(q_u, q_v)$  para el par singlete-triplete.

Las tres posiciones de equilibrio de las vibraciones de tipo  $e$  en el caso de  $B > 1$  corresponden a las tres distorsiones del sistema con respecto a la simetría de referencia  $T_d$ . De la Figura II.21 puede verse que el punto  $q_z$  del plano  $(q_u, q_v)$  corresponde a una distorsión sobre el eje  $q_u$  y por lo tanto supone una reducción de la simetría desde el grupo  $T_d$  al  $D_{2d}$  con el eje  $C_2$  a lo largo del eje molecular Z del tetraedro. Los puntos  $q_x$  y  $q_y$ , que corresponden a combinaciones lineales de los modos normales  $q_u$  y  $q_v$ , representan las distorsiones equivalentes a lo largo de los ejes moleculares X e Y, respectivamente.

Cuando la transferencia electrónica se hace menor y entramos en la zona de  $B < 1$ , se observa que cada uno de estos mínimos se convierten en puntos de silla de las curvas  $U$  y el sistema se vuelve inestable. Cada uno de los mínimos origina dos nuevos mínimos que, por ejemplo, denotamos como  $q_z^{1,4}$  y  $q_z^{2,5}$  en lugar de  $q_z$ , donde los superíndices hacen referencia a caras del cubo donde está inscrito el tetraedro. La altura mínima de la barrera entre estos dos nuevos mínimos es,

$$\Delta E = -2P + \frac{4P^2\omega}{\vartheta^2} + \frac{\vartheta^2}{4\omega} \quad (14)$$

Por último, en el caso límite de  $B = 0$  los tres puntos  $Q^{1,4}$ ,  $Q^{2,5}$  y  $Q^{3,6}$  corresponden de nuevo a las tres distorsiones de simetría  $D_{2d}$ .

Podemos ahora relacionar estos resultados con los diferentes tipos de deslocalización de los pares electrónicos sobre las diferentes posiciones metálicas del ion de Keggin. En el caso de transferencia grande y positiva, las funciones de onda de los pares en los puntos mínimos ( $q_x$ ,  $q_y$  y  $q_z$ ) son  $|^3T_{1x}\rangle$ ,  $|^3T_{1y}\rangle$  y  $|^3T_{1z}\rangle$ , respectivamente. Viendo la composición de estas funciones se puede observar que cada mínimo corresponde a una deslocalización parcial del par electrónico sobre cuatro de las seis caras del cubo. La deslocalización se ve restringida a dos de los tres centros metálicos de cada triada, de tal forma que cada electrón está deslocalizado en una unidad tetramérica que contiene octaedros unidos por vértices y aristas de forma alternada. Para el caso de transferencia negativa bastaría con sustituir las funciones del  $^3T_1$  por las del  $^3T_2$ , siendo la distribución electrónica idéntica.

Consideremos ahora el caso de una transferencia electrónica débil y con signo positivo ( $B < 1$ ). Si la barrera que separa los diferentes mínimos es lo suficientemente grande respecto de la energía vibracional, estos mínimos son estables y las funciones de onda en ellos dan idea de la distribución espacial de la densidad electrónica. Para los puntos  $q_z^{1,4}$  y  $q_z^{2,5}$  de la superficie  $U_{\pm}^{(z)}$ , las funciones de onda para el par electrónico son las siguientes:

$$\begin{aligned}\Psi(q_z^{1,4}) &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[ (x_2 + x_5) \left[ (1+B)^{1/2} - (1-B)^{1/2} \right] - (x_1 + x_4) \left[ (1+B)^{1/2} + (1-B)^{1/2} \right] \right] \\ \Psi(q_z^{2,5}) &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \left[ (x_1 + x_4) \left[ (1+B)^{1/2} - (1-B)^{1/2} \right] - (x_2 + x_5) \left[ (1+B)^{1/2} + (1-B)^{1/2} \right] \right]\end{aligned}\quad (15)$$

Como se deduce de estas funciones, la distribución electrónica para los puntos  $q_z^{1,4}$  y  $q_z^{2,5}$  tiene una simetría menor que para el mínimo  $q_z$ . En el caso del mínimo  $q_z^{1,4}$  está más localizada en las caras 1 y 4, mientras que para el  $q_z^{2,5}$  lo está en las 2 y 5. Es decir, tenemos una situación semejante a la del caso con fuerte deslocalización en donde los electrones se sitúan en dos tetrámeros opuestos de la estructura del anión. Sin embargo, en este caso la probabilidad de encontrar al electrón en una posición dada no es equivalente para todos los octaedros de dichos tetrámeros. Como muestra la Figura II.24b en estos tetrámeros se alternan las posiciones de alta y baja probabilidad, dando lugar a las seis posibilidades de distribución electrónica con simetría  $D_{2d}$ .

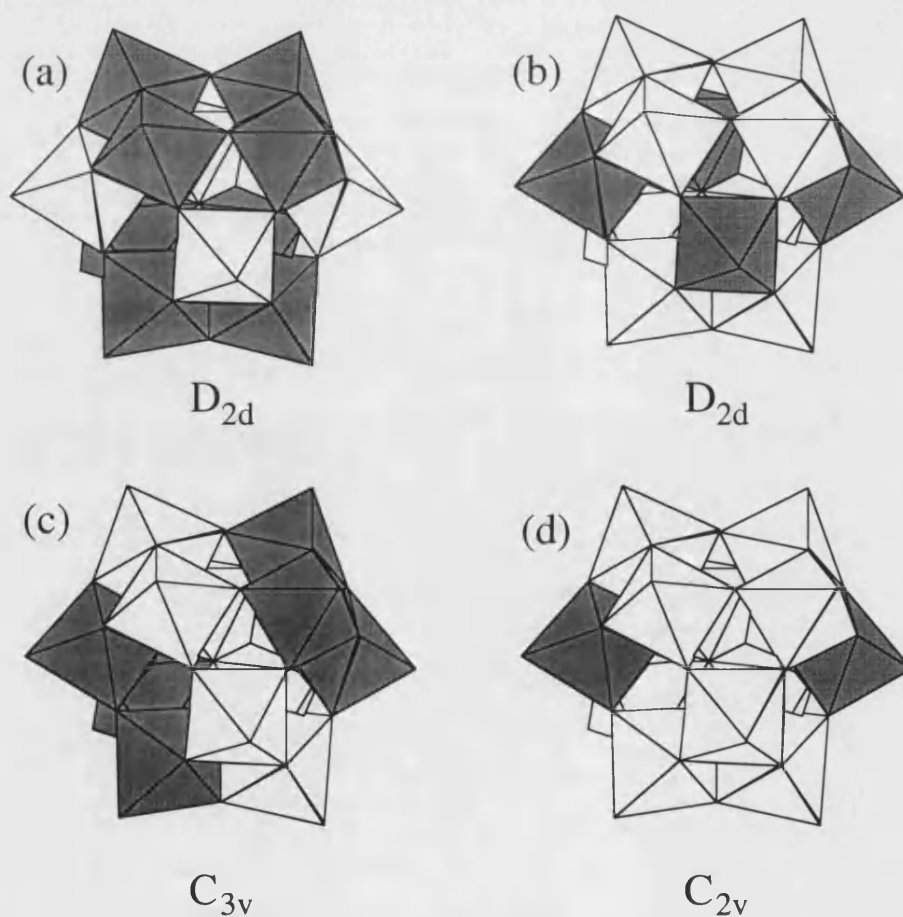
El grado de localización  $\rho$  puede definirse como el cuadrado de los coeficientes de la función de onda; expresado en función de  $B$  vale:



$$\rho_{14}(q_z^{1,4}) = \rho_{25}(q_z^{2,5}) = \frac{1}{2} [1 + (1 - B)^{1/2}]$$

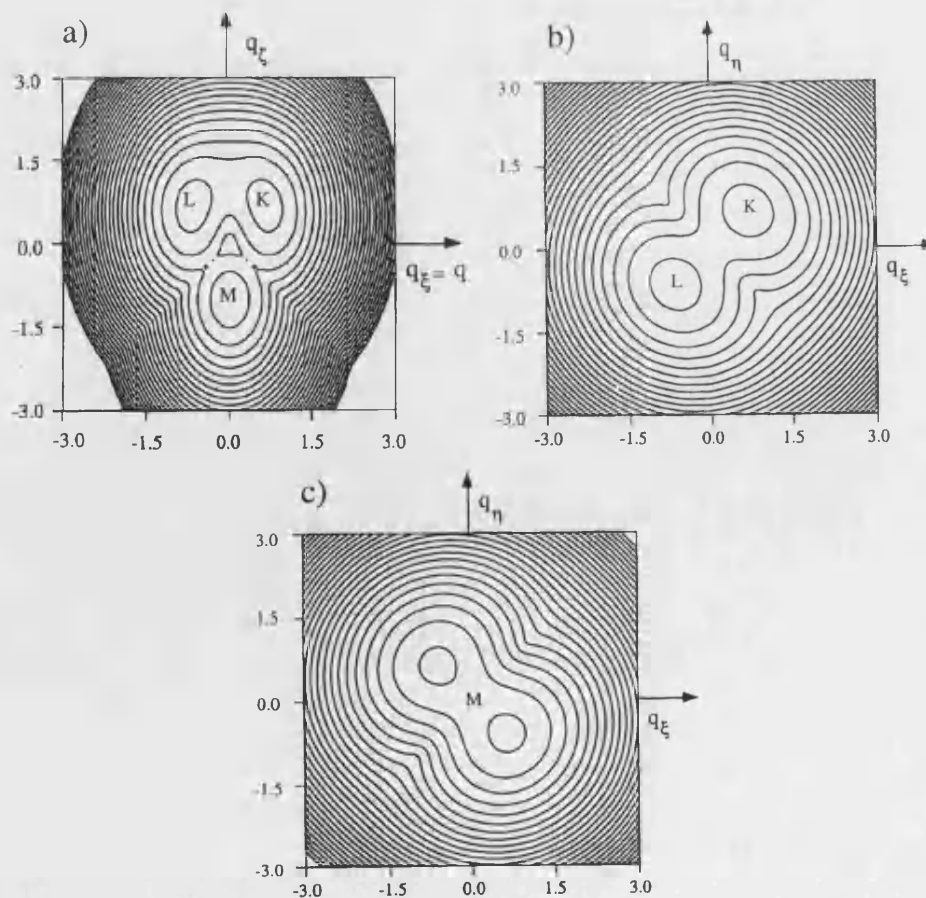
$$\rho_{14}(q_z^{2,5}) = \rho_{25}(q_z^{1,4}) = \frac{1}{2} [1 - (1 - B)^{1/2}] \quad (16)$$

De estas expresiones podemos deducir que, en el caso límite de fuerte acoplamiento vibrónico, los mínimos  $Q^{1,4}$  y  $Q^{2,5}$  corresponden a las localización sobre las caras 1 y 4, y 1 y 5, respectivamente, con una simetría  $D_{2d}$  de la densidad electrónica. En este caso cada electrón del par está deslocalizado sobre dos posiciones opuestas de los tetrameros anteriormente descritos. Como la transferencia electrónica entre estos dos octaedros no es significativa, pues no comparten ni aristas ni vértices, puede decirse que el sistema está localizado en cada uno de los tres puntos Q.



**Figura II.24.-Tipos de deslocalización posibles del par electrónico en la estructura de Keggin.**

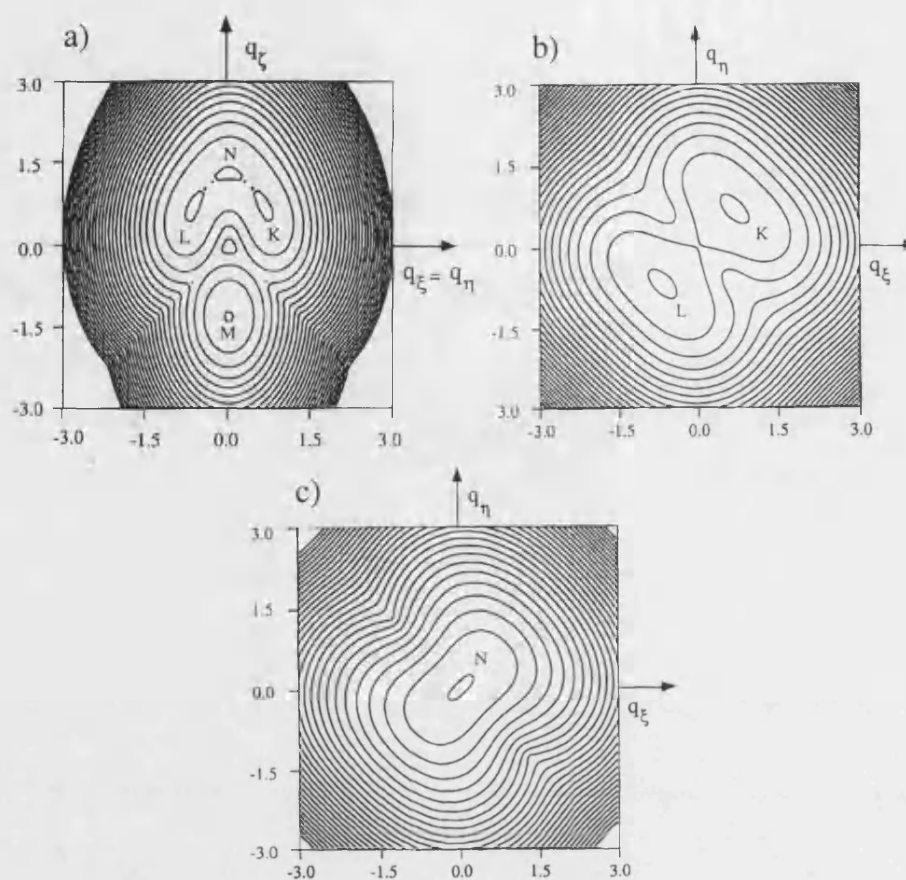
Consideremos ahora el análisis de las superficies energéticas para el caso de los tres modos normales  $t_2$  que forman un espacio de cuatro dimensiones. Dada la dificultad de este tipo de espacio los resultados se presentarán en series de secciones bidimensionales del espacio total. Presentaremos dos cortes característicos, primero el corte donde el eje Y será la coordenada normal  $q_\zeta$  y el eje X representa la dirección donde las otras dos coordenadas son equivalentes ( $q_\xi = q_\eta$ ), que llamaremos  $q_{\xi\eta}$  (tipo I); el segundo tipo de corte nos permitirá examinar el plano ( $q_\xi, q_\eta$ ) con la otra coordenada constante (tipo II). De la inspección de estas dos curvas podremos determinar si un punto extremo es realmente un mínimo o sólo es un punto de silla. Si consideramos el caso límite de transferencia fuerte ( $B \gg 1$ ), que supone la supresión de la mezcla por el pseudo-JT, obtenemos las curvas mostradas en la Figura II.25. La curva de tipo I muestra tres mínimos, dos de ellos en las líneas diagonales  $q_\zeta = q_{\xi\eta}$  (punto K) y  $q_\zeta = -q_{\xi\eta}$  (punto L) y un tercero en la línea donde la coordenada  $q_{\xi\eta}$  es cero (punto M). Las otras dos curvas representan las curvas de tipo II que incluyen los puntos K y L y el punto M. Como puede verse K y L siguen siendo mínimos en esta nueva representación, por lo que puede asegurarse que son mínimos del sistema de cuatro dimensiones. Por el contrario M es un punto de silla en la representación de tipo II, y por lo tanto también lo será en el espacio total.



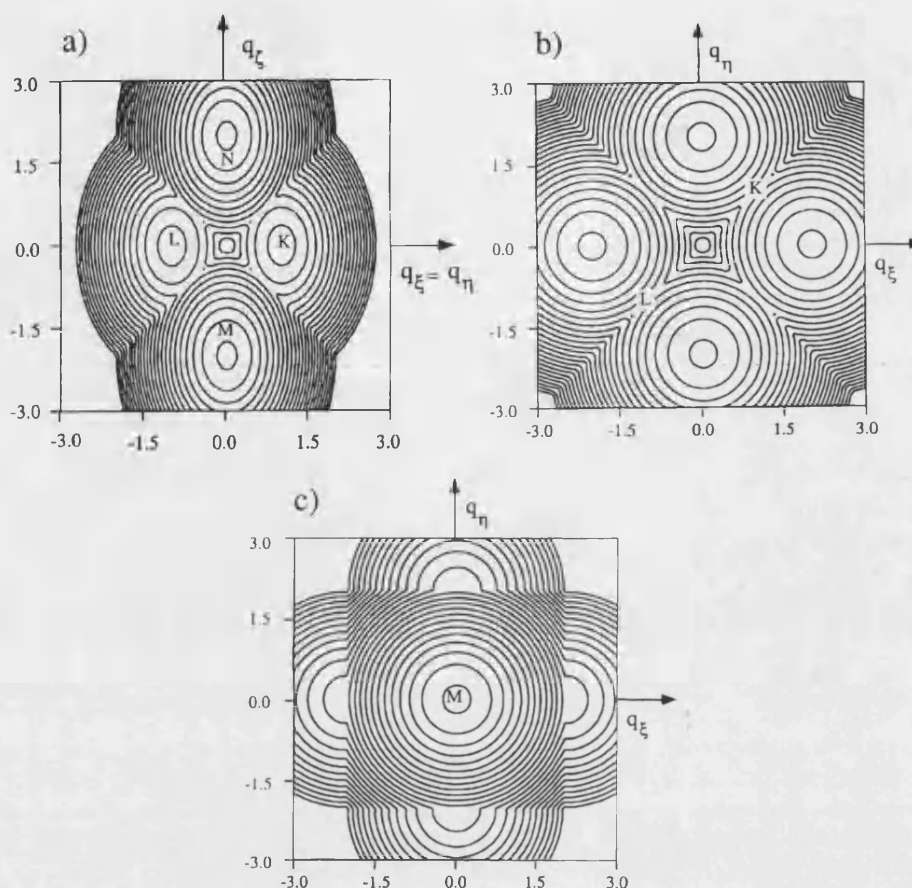
**Figura II.25.** Diagramas de contornos de la superficie del estado fundamental para los estados singlete-triplete en el espacio de  $t_2$  para  $B=40$ .

Los mínimos K y L corresponden a dos distorsiones trigonales ( $C_{3v}$ ) del sistema a lo largo de los ejes  $[111]$  y  $[\bar{1}\bar{1}1]$ . La distribución electrónica tiene una simetría  $C_{3v}$  que implica que el par electrónico se mueve libremente alrededor del eje  $C_3$ . Esto significa que uno de los dos electrones se encuentra deslocalizado sobre una triada de octaedros compartiendo aristas, mientras que el otro se encuentra deslocalizado sobre la triada opuesta de octaedros que comparten vértices.

Cuando la transferencia electrónica se hace más débil en relación con el acoplamiento vibrónico, los puntos K y L se van convirtiendo en mínimos cada vez menos profundos (Figura II.26), y progresivamente se convierten en puntos de silla en el eje  $q\xi\eta$ . Al mismo tiempo, el punto de silla M se convierte en un mínimo profundo y aparece un nuevo mínimo N. N y M son simétricos con respecto al eje  $q\xi\eta$ . El caso límite con K y L convertidos en puntos de silla y M y N en mínimos, que corresponde a  $B = 0$ , se muestra en la Figura II.27. Los mínimos M y N corresponden las distorsiones  $C_{2v}$  positiva y negativa del sistema a lo largo del eje Z molecular. Esta situación da lugar a una localización del par electrónico en dos octaedros opuestos pertenecientes a las triadas implicadas en las deslocalización cuando B era mayor de 1.



**Figura II.26.** Diagramas de contornos de la superficie del estado fundamental para los estados singlete-triplete en el espacio de  $t_2$  para  $B=2$ .



**Figura II.27.** Diagramas de contornos de la superficie del estado fundamental para los estados singlete-triplete en el espacio de  $t_2$  para  $B=0$ .

A modo de conclusión podemos destacar que ambos tipos de interacciones vibrónicas dan lugar a una localización parcial del par electrónico o incluso una localización total. El estado fundamental está siempre orbitalmente degenerado. Esto es debido a que tenemos dos tripletes mezclados por el efecto pseudo-JT.

#### b) Estados singletes de spin

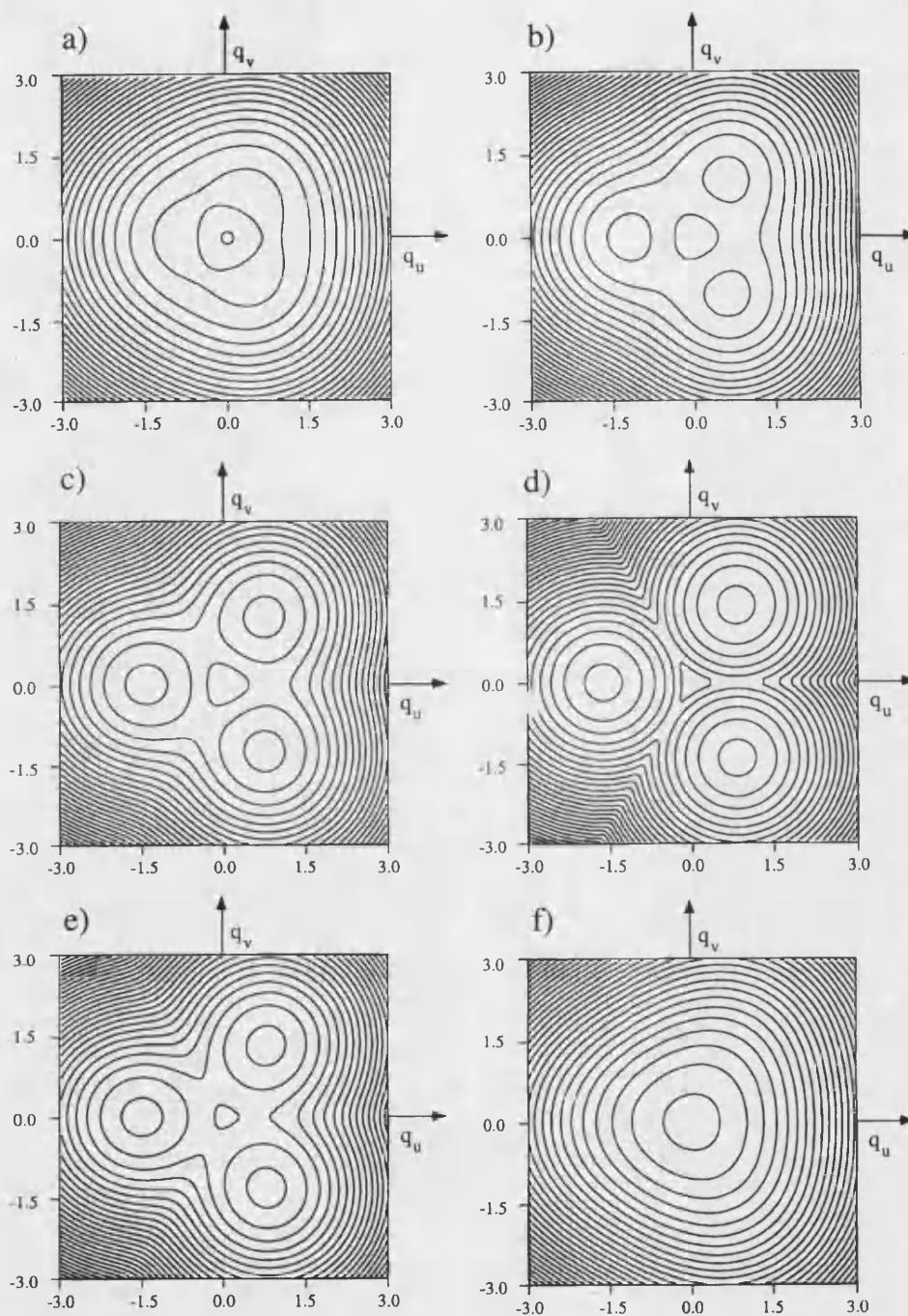
Los singletes tienen como diferencia principal respecto de los tripletes su dependencia con el signo de  $B$ . Para el caso de  $B$  positivo el estado electrónico fundamental es un término E, lo que nos asegura una interacción de JT. En el caso de  $B$  negativo el estado fundamental no es degenerado orbitalmente y por lo tanto sólo es posible una interacción de pseudo-JT que da lugar a una estabilización vibrónica.

En el espacio de los modos normales de tipo  $e$  el problema  $\left({}^1A_1 + {}^1E + {}^1T_2\right) \otimes e$  está separado en dos problemas independientes,  $\left({}^1A_1 + {}^1E\right) \otimes e$  y  ${}^1T_2 \otimes e$ . El problema  ${}^1T_2 \otimes e$  es muy simple y las curvas de potencial adiabático presentan tres paraboloides independientes con los mínimos situados en el plano  $(q_u, q_v)$  en un anillo de radio  $q_0 = 2\vartheta / \sqrt{6}\omega$  a los ángulos  $\pi/3, \pi$  y  $5\pi/3$ . Estos puntos corresponden a las tres distorsiones  $D_{2d}$  de signo opuesto con respecto a los puntos  $q_x, q_y$  y  $q_z$  que se obtienen en el caso del triplete  ${}^3T_1$ . El problema  $\left({}^1A_1 + {}^1E\right) \otimes e$  es más complejo y abordaremos su análisis a continuación.

Las curvas de contornos de las superficies  $\left({}^1A_1 + {}^1E + {}^1T_2\right) \otimes e$  para el caso de  $B > 0$  se muestran en la Figura II.28. Para el caso con  $B \gg 0$ , el estado fundamental es el doblete  ${}^1E$  bien aislado y tenemos el problema JT clásico del *sombrero mejicano*. Las ecuaciones de las dos curvas de potencial son las siguientes:

$$U(q_u, q_v) = -2P + \frac{\omega}{2}(q_u^2 + q_v^2) \pm \frac{\vartheta}{\sqrt{6}} \sqrt{q_u^2 + q_v^2}, \quad (17)$$

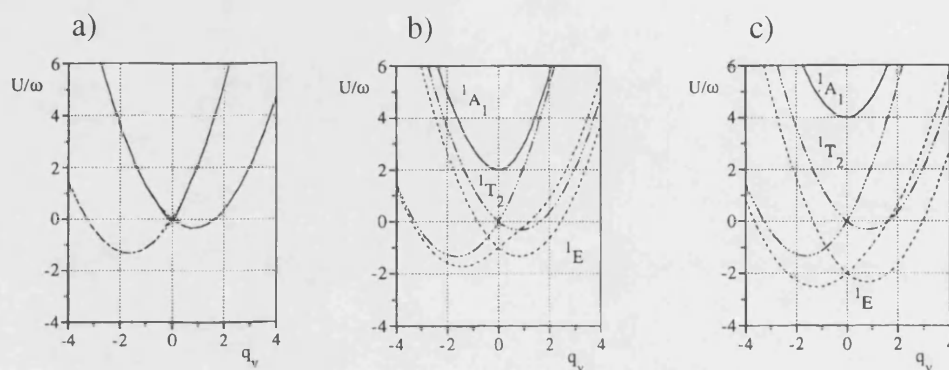
La superficie de potencial tiene un mínimo circular con un radio  $\rho'_0 = \vartheta / \sqrt{6}\omega$ , correspondiente a las tres rotaciones del sistema en el espacio  $(q_u, q_v)$  con la energía de estabilización de JT  $\Delta E' = -\vartheta^2 / 12\omega$ . Esta rotación significa que el par electrónico se mueve libremente entre los tres tipos de estados deslocalizados  $(x, y, z)$ . Se puede ver que el radio del mínimo en este caso es justo la mitad que el del problema aislado  ${}^1T_2 \otimes e$ . Al disminuir  $B$  el efecto de mezcla pseudo-JT con el singlete  ${}^1A_1$  produce una deformación de la superficie simétrica ( $B = 3$ ) y una aparición de tres mínimos del tipo Q que se hacen cada vez más profundos al decrecer  $B$  (Figura II.28).



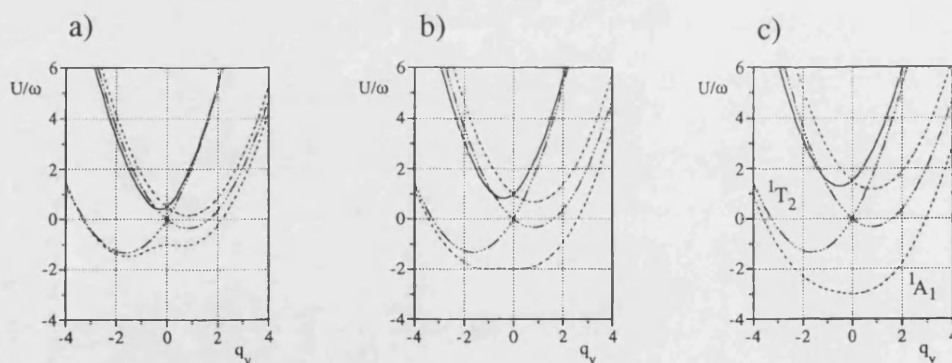
**Figura II.28.** Diagramas de contornos de la superficie del estado fundamental para los estados singletes ( ${}^1A_1+{}^1E$ ) en el espacio de  $e$  para: a)  $B=3$ , b)  $B=1$ , c)  $B=0.5$ , d)  $B=0$ , e)  $B=-0.25$  y f)  $B=-0.75$ .

Cortes verticales de las superficies para el problema completo de los singletes nos pueden ayudar a entender la posición relativa de los diferentes estados en función de  $B$ . En la Figura II.29 se muestra uno de estos cortes sobre el plano  $q_v$  que contiene el mínimo  $Q_z$  tanto

para el problema  $({}^1A_1 + {}^1E) \otimes e$  como para el  ${}^1T_2 \otimes e$ . En estos cortes se puede observar que para valores de B positivos los mínimos de  $({}^1A_1 + {}^1E) \otimes e$  están siempre por debajo de los de  ${}^1T_2 \otimes e$ ; únicamente en el caso límite de  $B = 0$  se llega a una degeneración.



**Figura II.29.** Secciones verticales de las curvas de potencial  $({}^1A_1 + {}^1E + {}^1T_2) \otimes e$  sobre el plano  $q_v=0$  para a)  $B=0$ , b)  $B=0.5$  y c)  $B=1$ .



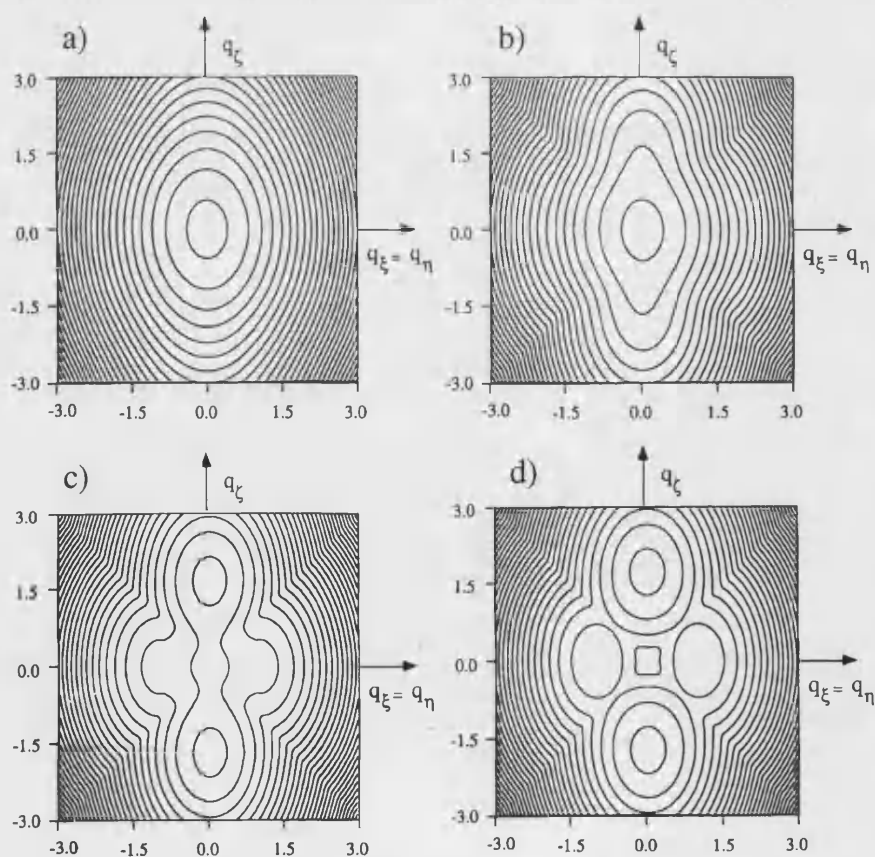
**Figura II.30.** Secciones verticales de las curvas de potencial  $({}^1A_1 + {}^1E + {}^1T_2) \otimes e$  sobre el plano  $q_v=0$  para a)  $B=-0.75$ , b)  $B=-0.5$  y c)  $B=-0.25$ .

Para el caso de B negativos (Figura II.30), el estado electrónico fundamental es el singlete  ${}^1A_1$  y por lo tanto, las condiciones de inestabilidad son más duras. Los tres mínimos de tipo Q sólo aparecen para una interacción vibrónica fuerte debido a la mezcla por el efecto pseudo-JT. En los cortes verticales se puede observar que siempre el mínimo del problema

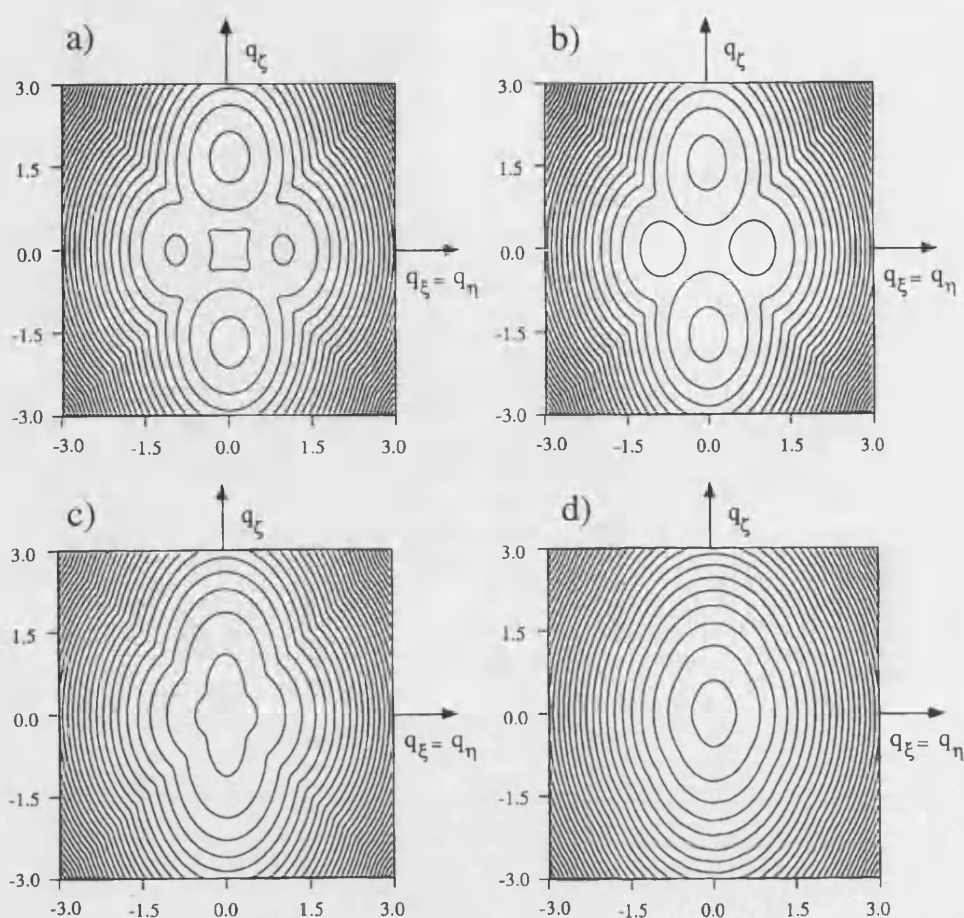


$({}^1A_1 + {}^1E) \otimes e$  es el mínimo del sistema. Por lo tanto, en estos casos el estado fundamental vibrónico coincide con el electrónico, tanto para B positivos o negativos.

Las Figuras II.31 y II.32 muestran los contornos de las curvas de potencial en el espacio de  $t_2$ . En el caso de B negativos de nuevo la configuración nuclear simétrica es la más estable, correspondiente al estado singlete  ${}^1A_1$ . Este estado es el fundamental incluso para B no muy grandes,  $B = -1$ . Sin embargo, al decrecer más B empiezan a aparecer inestabilidades en la configuración simétrica y en el caso de una fuerte interacción vibrónica ( $B = -0.10$ ), aparecen dos mínimos del tipo  $C_{2v}$  que indican una localización del sistema sobre una de las seis posibles posiciones  $C_{2v}$ . En el caso de B positivos, la deformación de la curva simétrica se observa a B mucho mayores ( $B = 5$ ). Esto es debido a una mayor mezcla por pseudo-JT y a la menor separación energética entre el nivel fundamental y el primer excitado comparando con el caso de B negativos. Al decrecer B se evoluciona rápidamente hacia la aparición de los dos mínimos  $C_{2v}$ , que ya se ponen de manifiesto a valores de  $B = 1$  (Figura II.32).



**Figura II.31.** Diagramas de contorno en el espacio de  $t$  para la superficie de energía fundamental para los estados singletes de spin con a)  $B = -1$ , b)  $-0.5$ , c)  $B = -0.25$  y d)  $B = 0$ .



**Figura II.32.** Diagramas de contorno en el espacio de  $t$  para la superficie de energía fundamental para los estados singletes de spin con a)  $B=0.5$ , b) 1, c)  $B=2$  y d)  $B=5$ .

Como conclusión del problema  $({}^1A_1 + {}^1E + {}^1T_2) \otimes t_2$  se puede decir que, tanto para  $B$  positivos o negativos, el sistema posee un punto estable en la configuración totalmente simétrica que corresponde a la total deslocalización de los pares electrónicos en el cluster. En contraste con el problema de los tripletes, el sistema no posee puntos extremos trigonales. Esto es debido a la desaparición accidental del problema JT  $({}^1T_2) \otimes t_2$  y a la mezcla del doblete  ${}^1E$  y el triplete  ${}^1T_2$  a través de los modos  $t_2$ .

#### II.2.4.4. Conclusión

En el caso límite de fuerte transferencia electrónica y  $B > 0$ , el estado fundamental electrónico está formado por dos niveles accidentalmente degenerados ( ${}^1E$  y  ${}^3T_1$ ). En este caso las interacciones de pseudo-JT son completamente nulas y las estabilizaciones de cada nivel corresponden a las estabilizaciones de los niveles aislados. Para el estado  ${}^1E$  la estabilización es  $-\vartheta^2/12\omega$ , mientras que para el estado  ${}^3T_1$  en el espacio de  $e$  es también  $-\vartheta^2/12\omega$ , mientras que en el espacio de  $t_2$  es el doble,  $-\vartheta^2/6\omega$ . Esto significa que el sistema se estabiliza en el mínimo trigonal, resultado bien conocido para un triplete aislado. Sin embargo, en este caso los mínimos en el espacio de  $e$  son puntos de silla en el espacio total de seis dimensiones del problema  ${}^1T_2 \otimes (e+t_2)$ . Además, como la estabilización trigonal del triplete es doble que la estabilización del mínimo del doblete  ${}^1E$ , para transferencias positivas fuertes se estabiliza al triplete de spin, lo que corresponde a una deslocalización trigonal del par electrónico.

En el caso de transferencia negativa el estado electrónico es un singlete orbital  ${}^1A_1$ . Para una transferencia fuerte, debido a la desaparición de la interacción de pseudo-JT, este singlete es el estado fundamental y el par electrónico está completamente deslocalizado. En ambos casos límites,  $B > 0$  y  $B < 0$ , la interacción vibrónica contribuye a la estabilización de los tripletes. Para  $B > 0$  la interacción vibrónica estabiliza el  ${}^3T_2$  que se convierte en el estado fundamental, y para  $B < 0$ , reduce la separación entre el singlete fundamental  ${}^1A_1$  y el triplete  ${}^3T_1$ . En la zona de transferencias intermedias la mezcla por efecto pseudo-JT juega un papel muy importante y así, para un valor de  $B = -0.5$ , se favorece la estabilización del triplete en detrimento del singlete  ${}^1A_1$ . Por ello la estabilización del singlete de spin es sólo posible para valores negativos relativamente grandes de transferencia electrónica.



## II.3. DESLOCALIZACIÓN ELECTRÓNICA EN LA MOLÉCULA DE FULLERENO REDUCIDA POR DOS ELECTRONES<sup>33</sup>

### II.3.1. Introducción

En este apartado abordaremos el estudio de la deslocalización de un par de electrones sobre la estructura del fullereno con el objetivo de analizar la naturaleza del estado fundamental de spin. El tipo de interacciones que entran en juego son exactamente las mismas que en los casos anteriormente descritos: 1) interacciones de Coulomb entre los dos electrones deslocalizados, y 2) las integrales de transferencia simple entre dos posiciones vecinas, posibilitando así la deslocalización electrónica en el anión. La diferencia en su tratamiento va a venir determinada por el método utilizado para la evaluación de sus matrices de energía. En los casos anteriores hemos utilizado un método basado en la aplicación de la simetría local para reducir al máximo las matrices del problema. En este caso dado el gran número de centros del cluster (60), el número de elementos de matriz a calcular es muy elevado, incluso con la utilización de la simetría, por lo que se optó por un método que resultara fácilmente programable. Para ello se utilizó una aproximación en la que los spines se acoplan sucesivamente en forma de cadena y que usa las ventajas de la teoría del momento angular. Esta aproximación está basada en un modelo de tipo Hubbard extendido propuesto por nosotros<sup>34</sup>, y permite resolver problemas de valencia mixta de nuclearidad arbitraria con un número variable de electrones itinerantes.

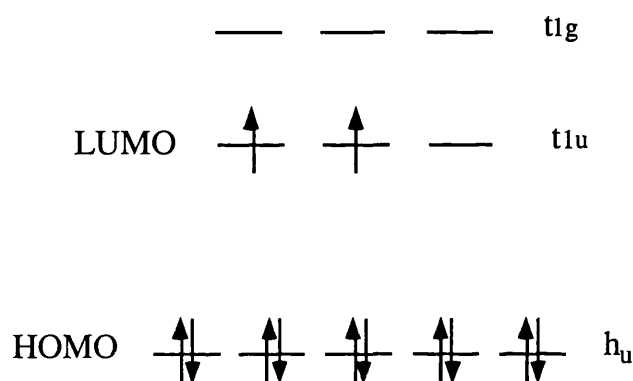
La naturaleza del estado fundamental y del primer estado excitado para el ion  $C_{60}^{2-}$  es controvertido. Si hacemos caso a la regla de Hund a la hora de adicionar dos electrones al orbital tríplemente degenerado  $t_{1u}$  (ver esquema siguiente), que es el LUMO de la molécula de  $C_{60}$  neutra, cabría esperar un estado fundamental triplete. Si a esta situación simple se le añaden nuevos factores como la presencia de estados excitados bajos en energía, configuraciones electrónicas de capa abierta y las inestabilidades de Jahn-Teller, la situación ya no es tan clara. Teniendo en cuenta estos factores, la mayoría de los cálculos de orbitales moleculares que asignan como estado fundamental el estado de spin singlete<sup>35</sup>, aunque

<sup>33</sup> J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *Chem. Phys. Lett* **283** (1998) 363.

<sup>34</sup> J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, A.V. Pali, B.S. Tsukerblat, R. Georges, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 6892.

<sup>35</sup> F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 2909; G. Corongiu, E. Clementi, *Int. J. Quantum Chem.* **42** (1992) 1185; S. Larsson, L. Rodriguez-Monge, *Int. J. Quantum Chem.: Quant. Chem.*

también se han desarrollado cálculos que sitúan el triplete<sup>36</sup> como fundamental. Incluso las evidencias experimentales son ambiguas. Así, mientras que para Reed *et al*<sup>37</sup> hay evidencias espectroscópicas y magnéticas para apoyar la naturaleza paramagnética del estado fundamental, para Eaton *et al.*<sup>38</sup> el estado fundamental es diamagnético en disolución con una separación singlete-triplete del orden de  $600\text{ cm}^{-1}$ . La visión física general para el anión  $C_{60}^{2-}$  que se obtiene de todos estos datos teóricos y experimentales es que: 1) los dos electrones extras están deslocalizados en orbitales moleculares que están ampliamente distribuidos espacialmente, y 2) los estados singlete y triplete fundamentales están muy próximos en energía, por lo que es difícil de establecer cual de ellos es el fundamental.



### II.3.2. Discusión

Teniendo en cuenta que dentro de una molécula de  $C_{60}$  hay 23 posibles distancias entre dos átomos de carbono (Tabla II.14), cabe pensar en otras tantas repulsiones de Coulomb para el par electrónico. Una primera estimación de estas energías de Coulomb se realiza mediante la utilización de un modelo de cargas puntuales para describir las densidades electrónicas en el que se desprecian los posibles efectos de apantallamiento. En este caso, la repulsión viene dada aproximadamente por  $e^2/r$ . El número total de diferentes distribuciones de dos electrones en 60 centros es de 1770, y están agrupadas en 23 niveles de energía de acuerdo con las distancias entre centros. El estado fundamental corresponde a la configuración en la cual los dos electrones se sitúan en los centros más alejados ( $r \sim 7,0\text{ \AA}$ ), al que corresponde una

*Symp.* **23** (1993) 655; R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **210** (1993) 159; K. Yamaguchi, S. Hayashi, M. Okumura, M. Nakano, W. Mori, *Chem. Phys. Lett.* **226** (1994) 372.

<sup>36</sup> V. de Coulon, J. L. Martins, F. Reuse, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13671; R. L. Martin, J. P. Ritchie, *Phys. Rev.* **B48** (1993) 4845.

<sup>37</sup> P. D. W. Boyd, P. Bhyrappa, P. Paul, J. Stinchcombe, R. D. Bolskar, Y. Sun, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 2907.

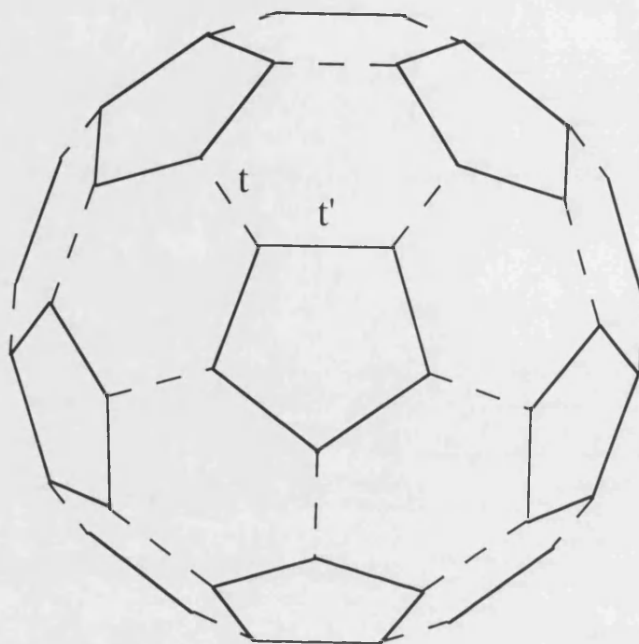
<sup>38</sup> P. C. Trulove, R. T. Carlin, G. R. Eaton, S. S. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 6265.

energía de Coulomb estimada de 2,1 eV. Por el contrario, el estado de mayor energía corresponde a la distancia más corta entre dos centros vecinos ( $r \sim 1,4\text{\AA}$ ) con una energía aproximada de 10 eV. A esta última energía haremos referencia cuando citemos la energía máxima U. Cada una de las 1770 posibles distribuciones del par electrónico está formada por un singlete y un triplete que inicialmente están degenerados en energía.

**Tabla II.14.** Distancias intercentros y energías de repulsión de Coulomb asociadas.

Par	Distancia ( $\text{\AA}$ )	Energía (eV)	Par	Distancia ( $\text{\AA}$ )	Energía (eV)
1	1.3800	10.432	13	5.3709	2.6805
2	1.4486	9.9384	14	5.4470	2.6431
3	2.3436	6.1430	15	5.7498	2.5039
4	2.4497	5.8769	16	6.0245	2.3897
5	2.8281	5.0906	17	6.0958	2.3617
6	3.5533	4.0516	18	6.4645	2.2270
7	3.6709	3.9218	19	6.6170	2.1757
8	4.8020	3.5203	20	6.6555	2.1631
9	4.4856	3.2095	21	6.9056	2.0848
10	4.5759	3.1462	22	6.9200	2.0804
11	4.8002	2.9992	23	7.0563	2.0403
12	5.1717	2.7837			

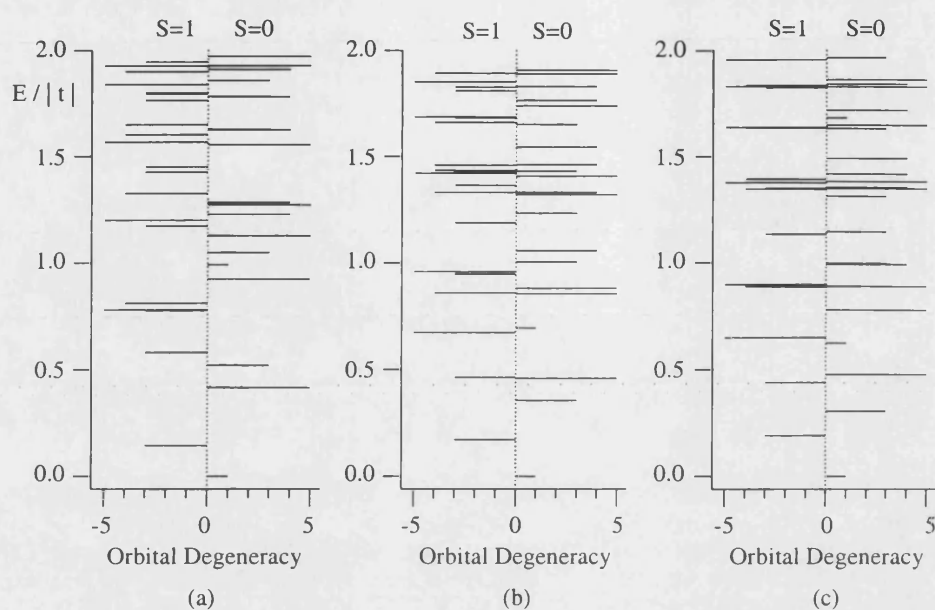
Cuando los procesos de deslocalización electrónica entran en juego se produce una mezcla entre las distintas configuraciones, y como resultado de ello un desdoblamiento de los estados de spin, del mismo modo que en los casos descritos para los iones de Keggin y Dawson. En este caso se ha tenido en cuenta dos posibles transferencias electrónicas, que llamaremos  $t$  y  $t'$ , según la transferencia sea entre átomos de carbono vecinos que forman la arista común entre dos hexágonos, o entre un hexágono y un pentágono, respectivamente (Figura II.33). Ambas corresponden a los dos tipos de enlaces (simples y dobles) alternados que cabría esperar al desarrollar la estructura de Kekulé.



**Figura II.33.** Estructura del fullereno mostrando los dos tipos de distancias entre átomos de carbono.

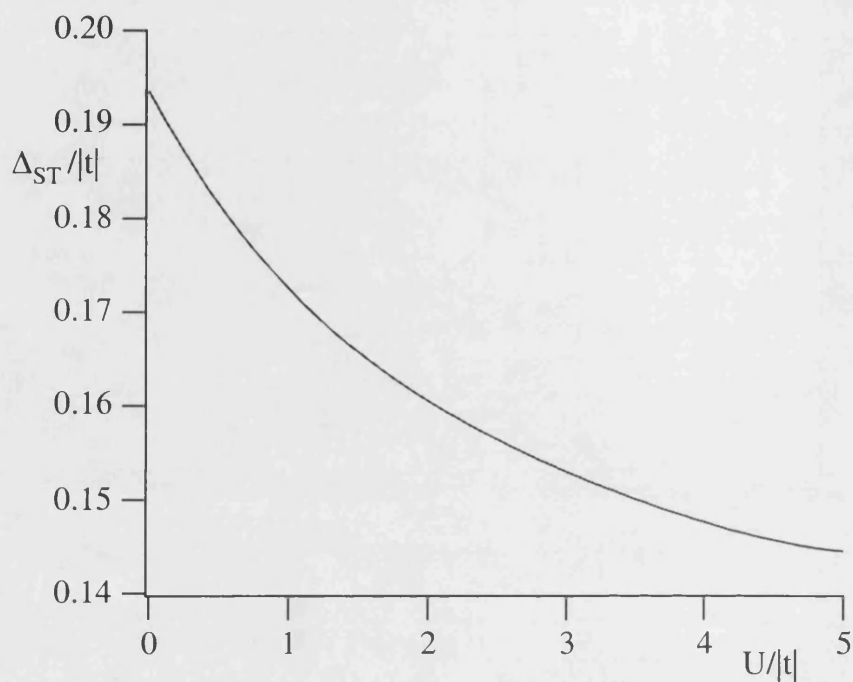
En la Figura II.34 se muestran los niveles energéticos más bajos para este sistema para tres valores diferentes de la relación  $U/|t|$ , donde  $U$  corresponde como hemos dicho a la repulsión de Coulomb entre los vecinos más próximos. En esta Figura hemos supuesto  $t = t'$  y negativos (tal y como predice el modelo de Hückel). Para los tres casos, el estado fundamental es un singlete y el primer estado excitado es un triplete de spin que está triplemente degenerado orbitalmente. El segundo estado excitado depende de la relación  $U/|t|$ . Cuando el parámetro dominante es la transferencia electrónica ( $U/|t| = 0,1$ ) este estado es un singlete de spin con degeneración 5 desde el punto de vista orbital, mientras que para el caso donde la repulsión de Coulomb domina ( $U/|t| = 0$  ó  $10$ ) es un singlete triplemente degenerado orbitalmente. En el primer caso (dominio de la transferencia electrónica) los tres niveles energéticos fundamentales se pueden identificar con los provenientes de la configuración  $(t_{1u})^2$ :  $^1A_g$ ,  $^3T_{1g}$  y  $^1H_g$ , en estricta analogía con los multipletes fundamentales derivados de los cálculos de orbitales moleculares bajo una simetría icosaédrica. La estructura de niveles se mantiene cuando las dos transferencias electrónicas  $t$  y  $t'$  son ligeramente diferentes.



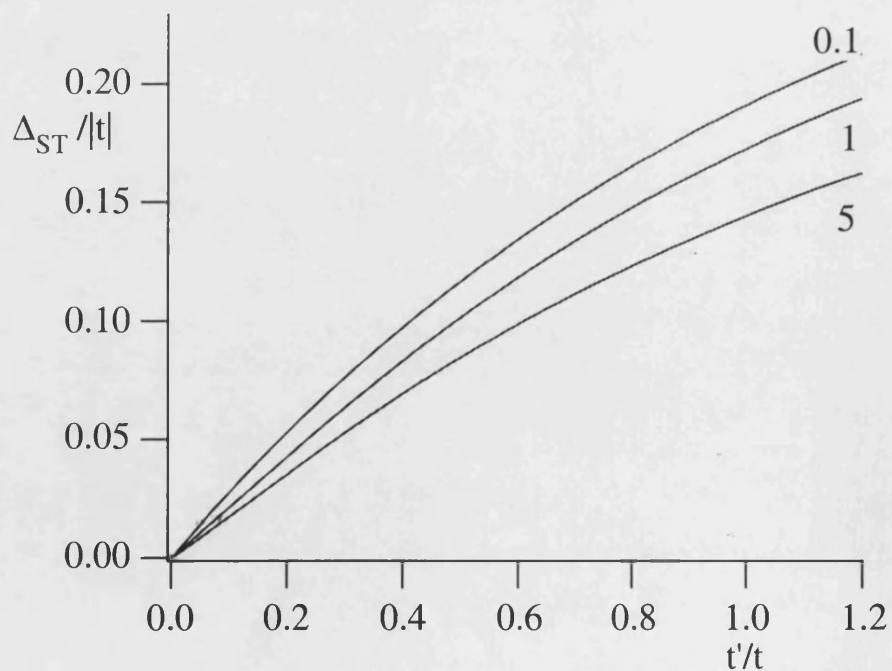


**Figura II.34.** Niveles de energía fundamentales para el  $C_{60}^{2-}$  con  $t = t'$  y para tres valores representativos de la relación  $U/|t|$ : a) 0.1, b) 1 y c) 10.

La separación entre el singlete y triplete fundamentales  $\Delta_{S-T}$  depende de la relación  $U/|t|$  y de la relación  $t'/t$ . En la Figura II.35 mostramos la variación de esta separación en función de la relación  $U/|t|$ . Se puede ver que la máxima separación se produce en el límite de transferencia electrónica fuerte, y disminuye cuando aumenta la repulsión electrónica. Esta tendencia se puede entender teniendo en cuenta que la transferencia electrónica hace que la mezcla entre los niveles electrónicos resultante de la repulsión Coulómbica sea más efectiva haciendo mayor la diferenciación entre singletes y tripletes. En el caso límite de repulsión electrónica fuerte los dos electrones se localizan en dos posiciones separadas y el singlete y el triplete se vuelven degenerados. Cabe destacarse que la pendiente de esta curva es bastante suave. La separación de energía entre singlete y triplete sólo se reduce en un 25% al pasar de una relación  $U/|t| = 0$  a 5. Esto significa que  $\Delta_{S-T}$  es poco sensible a la repulsión de Coulomb, y depende principalmente de los parámetros de transferencia electrónica ( $\Delta_{S-T} \propto |t|$ ). La Figura II.36 muestra la dependencia de la separación singlete-triplete en función de la relación  $t'/t$  para las tres relaciones  $U/|t|$  anteriores. Vemos que esta separación disminuye al disminuir la relación  $t'/t$ , y su valor es cero cuando  $t' = 0$ . A medida que  $t'$  disminuye localizamos cada vez más cada electrón en un dímero, y en el caso extremo de  $t' = 0$  tenemos cada electrón deslocalizado en dos dímeros alejados, por lo que el singlete y el triplete vuelven a estar degenerados es energía.



**Figura II.35.** Variación de la separación entre el singlete y triplete fundamental en función de la relación  $U/t$  para  $t=t'$ .



**Figura II.36.** Influencia de la relación  $t'/t$  sobre la separación energética entre el singlete y triplete fundamentales para tres relaciones  $U/|t|=0.1, 1$  y  $5$ .

Estas consideraciones nos pueden permitir estimar el valor de la separación entre el singlete y el triplete. Del valor obtenido por el modelo de cargas puntuales podemos tomar el valor de  $U$  ( $U \approx 10 \text{ eV} \approx 80.000 \text{ cm}^{-1}$ ) y de valores de los parámetros de transferencia electrónica para esta molécula obtenidos de la bibliografía<sup>39</sup> ( $t \sim -2-2.5 \text{ eV}$ ). Con ellos podemos estimar la relación  $U/|t| \sim 4-5$ . Esta relación daría lugar a una separación singlete-triplete del orden de  $2400-2900 \text{ cm}^{-1}$ . Realmente, la repulsión de Coulomb efectiva debe ser ligeramente menor por efecto de apantallamiento. Cálculos cuánticos semiempíricos llevados a cabo sobre un modelo atómico efectivo en el cual los dos electrones ocupan un orbital p *efectivo*, originan un repulsión de Coulomb media en el  $C_{60}^{2-}$  igual a  $3.1 \text{ eV}$ <sup>40</sup>. Este valor debe ser todavía mucho menor para electrones ocupando centros vecinos, dando lugar a menores valores de la relación  $U/|t|$  ( $\sim 1$ ) y a valores ligeramente mayores de  $\Delta_{S-T}$  ( $2700-3400 \text{ cm}^{-1}$ ). Estos valores se han estimado suponiendo  $t = t'$ . Sin embargo, cabe esperar que los parámetros de transferencia electrónica asociados a las distancias más cortas ( $t$ ) sean mayores que los asociados a las distancias más largas ( $t'$ ). Como se ha visto en la Figura II.36, al disminuir  $t'/t$  por debajo de la unidad  $\Delta_{S-T}$  se reduce también. Así, cuando la relación  $t'/t$  es  $0.5 \Delta_{S-T}$  se reduce a aproximadamente la mitad de su valor original, y toma valores próximos a los obtenidos por cálculos de orbitales moleculares<sup>41</sup> (del orden de  $650-1500 \text{ cm}^{-1}$ ) o experimentales (que estiman una separación del orden de  $600 \text{ cm}^{-1}$  obtenidos por estudios de RSE<sup>42</sup>). Esta separación debe verse modificada al introducir nuevos efectos no tratados aquí, como procesos de transferencias dobles o efectos vibrónicos que desdoblarán al primer estado excitado que es un triplete triplemente degenerado orbitalmente, pudiendo incluso llegar a ser alguno de sus componentes el estado fundamental del sistema.

En la Figura II.37 se muestra el comportamiento experimental del momento magnético en función de la temperatura para dos compuestos que contienen al anión  $C_{60}^{2-}$  aislados entre sí por cationes orgánicos voluminosos,  $PPN_2C_{60}$  ( $PPN^+ = \text{bis}(\text{trifenilfosfina})\text{iminio}$ ) y  $[K([2.2.2]\text{crypt})]C_{60}$ . En la misma Figura se comparan las curvas experimentales con las curvas obtenidas teóricamente haciendo uso de dos modelos que implican un singlete fundamental y un triplete separados en energía  $600 \text{ cm}^{-1}$  y un singlete y tres tripletes separados por la misma energía. Como podemos ver los modelos teóricos no reproducen cuantitativamente el comportamiento experimental. Principalmente a bajas temperaturas, donde el momento magnético experimental es bastante elevado. Esto sugiere que el primer estado excitado  ${}^3T_{1g}$  debe dividirse de tal forma que alguno de sus tripletes de spin se

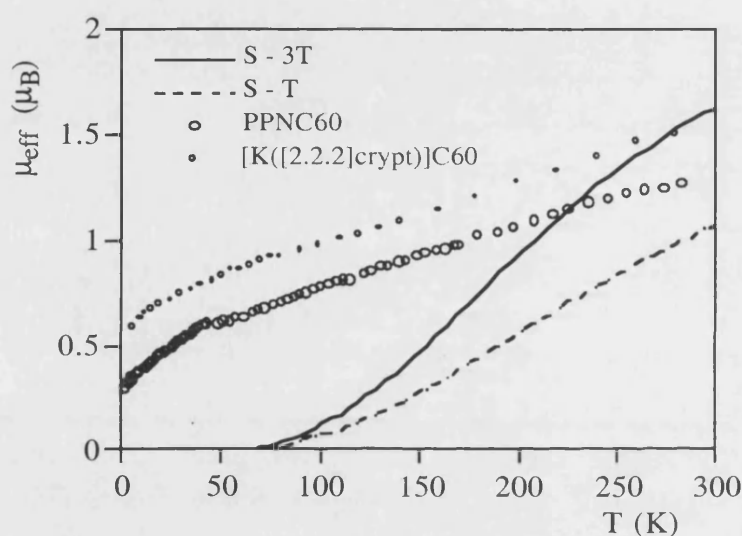
<sup>39</sup> E. Manousakis, *Phys. Rev. B* **44** (1991) 10991; Z. G. Yu, X. Sun, K. Nasu, *Phys. Rev.* **B51** (1995) 7451.

<sup>40</sup> R.L. Martin, J.P. Ritchie, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 4845.

<sup>41</sup> F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 2909; R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **210** (1993) 159; K. Yamaguchi, S. Hayashi, M. Okumura, M. Nakano, W. Mori, *Chem. Phys. Lett.* **226** (1994) 372.

<sup>42</sup> P. C. Trulove, R. T. Carlin, G. R. Eaton, S. S. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 6265.

aproxime al estado fundamental  $^1A_g$ . Hay evidencias espectroscópicas<sup>43</sup> de RSE que apoyan la división del estado  $^3T_{1g}$  en tres estados  $^3A$ . El origen de esta división es probablemente la distorsión del  $C_{60}^{2-}$  (bajando la simetría desde el grupo icosaédrico  $I_h$  hasta  $C_i$ ) debido al efecto Jahn-Teller que no se ha considerado en este modelo. Otros efectos electrónicos (como los procesos de transferencia doble o interacciones electrónicas que impliquen tres centros) pueden influir en la estructura de los niveles fundamentales y se considerarán en el futuro.



**Figura II.37.** Dependencia térmica del momento magnético experimental para los compuestos  $PPN_2C_{60}$  y  $[K([2.2.2]crypt)]C_{60}$  y teórica calculada a partir de un modelo con un singlete-triplete y con un singlete - tres tripletes separados en  $600\text{ cm}^{-1}$ .

### II.3.3. Conclusión

Como conclusión podemos decir que la deslocalización de los dos electrones extra sobre la molécula de fullereno da lugar a un acoplamiento antiferromagnético entre los dos spines independientemente del valor relativo de  $t$ ,  $t'$  y  $U$ . Lo cual lo diferencia de los otros casos tratados aquí (estructura de Keggin y Dawson) donde la estabilización del singlete o del triplete dependía del valor de los parámetros de transferencia electrónica. La magnitud de la

<sup>43</sup> P. D. W. Boyd, P. Bhyrappa, P. Paul, J. Stinchcombe, R. D. Bolskar, Y. Sun, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 2907.

separación entre el singlete fundamental y el primer triplete viene determinada principalmente por los parámetros de transferencia electrónica, y es prácticamente independiente de las repulsiones de Coulomb.



**ANEXO II.1. CLASIFICACIÓN DE ROBIN-DAY DE LOS  
COMPUESTOS DE VALENCIA MIXTA**





## ANEXO II.1. CLASIFICACIÓN DE ROBIN-DAY DE LOS COMPUESTOS DE VALENCIA MIXTA

Robin y Day<sup>44</sup> presentaron una clasificación de los sistemas de valencia mixta en función del grado de deslocalización electrónica. Partieron de un sistema simple como puede ser el formado por dos unidades A y B a las cuales se les asocia un estado de oxidación formal M y N ( $M=N+1$ ), respectivamente. Lo que supone que en esta configuración el electrón se encuentra localizado sobre el centro A (configuración  $a^*b$ ). Asignamos a cada unidad un operador electrónico,  $H_{el}^A$  y  $H_{el}^B$ , y las correspondientes funciones de onda,  $\psi_N^A$  y  $\psi_M^B$ . Si asumimos que los núcleos de estas unidades permanecen fijos, la energía cinética nuclear es cero. Además si suponemos que no hay interacción entre ambas unidades, podemos escribir la ecuación de Schrödinger del sistema completo como,

$$\left(H_{el}^A + H_{el}^B\right)\psi_N^A\psi_M^B = \left(H_{el}^A + H_{el}^B\right)\psi_a = \left(W_M^A + W_N^B\right)\psi_a = W_b\psi_a \quad (1)$$

donde  $\psi_a$  representa la función total del sistema en esta configuración.

Si ahora transferimos el electrón del centro A al B, obtenemos la otra configuración  $ab^*$  que corresponde al otro estado del sistema  $\psi_b = \psi_M^A\psi_N^B$ .

Imaginemos ahora que los centros A y B interactúan. Esta interacción electrónica  $V_{AB}$  hace que las funciones  $\psi_a$  y  $\psi_b$  se mezclen, dando lugar a

$$\Psi_k = c_a\psi_a + c_b\psi_b \quad (3)$$

resolviendo el hamiltoniano se obtienen las siguientes ecuaciones seculares,

$$\sum_{j=a,b} c_j (H_{ij} - S_{ij}W_k) = 0, \quad i = a, b \quad k = 1, 2 \quad (4)$$

donde  $W_k$  son las dos raíces del determinante secular,

$$|H_{ab} - S_{ab}W_k| = 0 \quad (5)$$

donde  $H_{ab} = \langle \psi_a | H_{el} | \psi_b \rangle$ ,  $S_{ab} = \langle \psi_a | \psi_b \rangle$  y  $H_{el} = H_{el}^A + H_{el}^B + V^{AB}$ .

<sup>44</sup> M.B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Radiochem.* **10** (1967) 247.

Utilizando la ecuación (2) y su análoga para b, obtenemos,

$$H_{aa} = W_a + V_{aa}^{AB}, \quad H_{bb} = W_b + V_{bb}^{AB}, \quad H_{ab} = V_{ab}^{AB} \equiv V_{ab} \quad (6)$$

donde  $V_{ab} \equiv \langle \psi_a | V^{AB} | \psi_b \rangle$ , y se ha asumido que  $S_{ij}$  es cero, cosa que no es completamente cierta pues sin solapamiento ambos centros no podrían interactuar. Se puede considerar que este solapamiento es suficientemente pequeño para no incluirse, aunque suficiente para causar la interacción entre centros.

Usando la definición  $E_1 = W_b + V_{bb}^{AB} - W_a - V_{aa}^{AB}$  y definiendo el cero de energía como  $W_a + V_{aa}^{AB} = 0$ , la ecuación (4) se convierte en

$$\begin{vmatrix} -W_k & V_{ab} \\ V_{ab} & E_1 - W_k \end{vmatrix} = 0 \quad (7)$$

La raíz que corresponde al estado fundamental del sistema es la siguiente,

$$W_1 = \frac{1}{2} \left( E_1 - \sqrt{E_1^2 + 4V_{ab}^2} \right) \quad (8)$$

y los correspondientes coeficientes de la ecuación (2) vienen dados por

$$\frac{c_b}{c_a} = \frac{W_1}{V_{ab}} = \frac{1}{2} \left( R - \sqrt{R^2 + 4} \right) \quad (9)$$

con  $c_a^2 + c_b^2 = 1$  y  $R = E_1 / V_{ab}$ .

La relación  $c_b^2 / c_a^2$  nos determina el grado de deslocalización en el estado fundamental. Así, cuando  $R \gg 1$  la ecuación (9) se convierte en

$$\frac{c_b^2}{c_a^2} \approx \left( \frac{V_{ab}}{E_1} \right)^2 \quad (10)$$

Este caso se da cuando las dos unidades tienen entornos muy diferentes, es decir, un valores muy grande de  $E_1$ , por lo que  $c_b$  es cero. Es la clase I de la clasificación de Robin-Day, el sistema está completamente localizado.

Por el contrario si  $R \ll 1$  la ecuación (9) se convierte en

$$\frac{c_b^2}{c_a^2} = \left( 1 - \frac{E_1}{2V_{ab}} + \dots \right)^2 \quad (11)$$

que en caso de centros idénticos ( $E_1 = 0$ ) se convierte en  $c_a = c_b$ . Este tipo de compuestos forman la clase III, y se caracterizan por la fuerte deslocalización electrónica.

Entre estos dos casos extremos tenemos una gran variedad de posibilidades (Clase II) que se caracterizan por cierta deslocalización, pero cada centro sigue manteniendo distintos estados de oxidación.

### MODELO DE ACOPLAMIENTO VIBRÓNICO (PKS)

La clasificación que hacen Robin y Day, aunque importante y útil, no deja de ser aproximada al dejar fuera un parámetro importante en los sistemas de valencia mixta como es el acoplamiento vibrónico. Este factor es intrínseco a todo proceso de deslocalización, pues al producirse la transferencia electrónica el entorno de los centros interaccionantes debe cambiar de conformación. Por ello, el acoplamiento electrón-fonón o acoplamiento vibrónico, puede jugar un papel clave en el proceso de localización-deslocalización electrónica. A continuación, introduciremos el modelo PKS<sup>45</sup> que trata el problema electrónico estático, e incorporando el nuevo parámetro vibrónico reinterpretaremos el esquema de Robin-Day.

Para esta demostración supondremos que los centros A y B son equivalentes, por lo que  $W_a = W_b$ . El primer paso es permitir el movimiento nuclear y encontrar las funciones vibracionales correspondientes a cada estado  $\psi_a$  y  $\psi_b$ . Para ello expandimos la energía potencial en una serie de potencias de la coordenada normal, llegando hasta el término cuadrático (aproximación armónica). Si asumimos que cada centro posee el mismo grupo puntual de simetría en ambos estados de oxidación (M y N) se puede considerar únicamente las coordenadas totalmente simétricas de cada unidad que designaremos como  $Q_A$  y  $Q_B$ . La energía potencial vibracional para la unidad A en su estado de oxidación M se puede escribir como,

$$W_M^A = W_M^0 + Q_A + \frac{1}{2} k_M^A Q_A^2 \quad (12)$$

donde  $W_M^0 \equiv W_M^A(Q_A = 0)$ . Expresiones análogas se pueden escribir para  $W_N^A$ ,  $W_M^B$  y  $W_N^B$ .

Si definimos el cero de energía como  $W_M^0 + W_N^0 = 0$  y arbitrariamente establecemos que el estado de oxidación N es el de menor energía. Se puede elegir los mínimos para establecer  $Q_A$  y  $Q_B$  sea cero en el mínimo de  $W_N^A$  y  $W_N^B$ , por lo que  $l_N^A = l_N^B = 0$ . Si igualamos los demás parámetros de A y B, obtenemos:

<sup>45</sup> S.B. Piepho, E.R. Krausz, P.N. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2996.

$$\begin{aligned}
 W_a &= Q_A + \frac{1}{2}k_M Q_A^2 + \frac{1}{2}k_N Q_B^2 \\
 W_b &= Q_B + \frac{1}{2}k_M Q_B^2 + \frac{1}{2}k_N Q_A^2
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

Si introducimos ahora unas nuevas coordenadas,

$$Q_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_A \pm Q_B) \tag{14}$$

Sustituyendo estas nuevas coordenadas se sustituyen en las ecuaciones (13) y si hacemos la aproximación  $k_N = k_M$  obtenemos,

$$\begin{aligned}
 W_a &= \frac{1}{\sqrt{2}}Q_- + \frac{1}{2}kQ_-^2 + \frac{1}{\sqrt{2}}Q_+ + \frac{1}{2}kQ_+^2 \\
 W_b &= -\frac{1}{\sqrt{2}}Q_- + \frac{1}{2}kQ_-^2 + \frac{1}{\sqrt{2}}Q_+ + \frac{1}{2}kQ_+^2
 \end{aligned}
 \tag{15}$$

Vemos en estas expresiones que los términos asociados a la coordenada  $Q_+$  contribuyen idénticamente a ambas expresiones, por lo que pueden despreciarse. Definiendo variables adimensionales,

$$\begin{aligned}
 q &= 2\pi \left( \frac{v_-}{h} \right)^{1/2} Q_- \\
 \vartheta &= \left( 8\pi^2 h v_-^3 \right)^{-1/2} l
 \end{aligned}
 \tag{16}$$

donde  $v_- = (2\pi)^{-1} \sqrt{k}$  es la frecuencia vibracional fundamental asociada a la coordenada normal  $Q_-$ . Si definimos el parámetro de interacción reducido entre las funciones a y b.

$$t = V_{ab}^0 / h v_- \tag{17}$$

Por lo que la energía de los dos estados del sistema en unidades de  $h v_-$

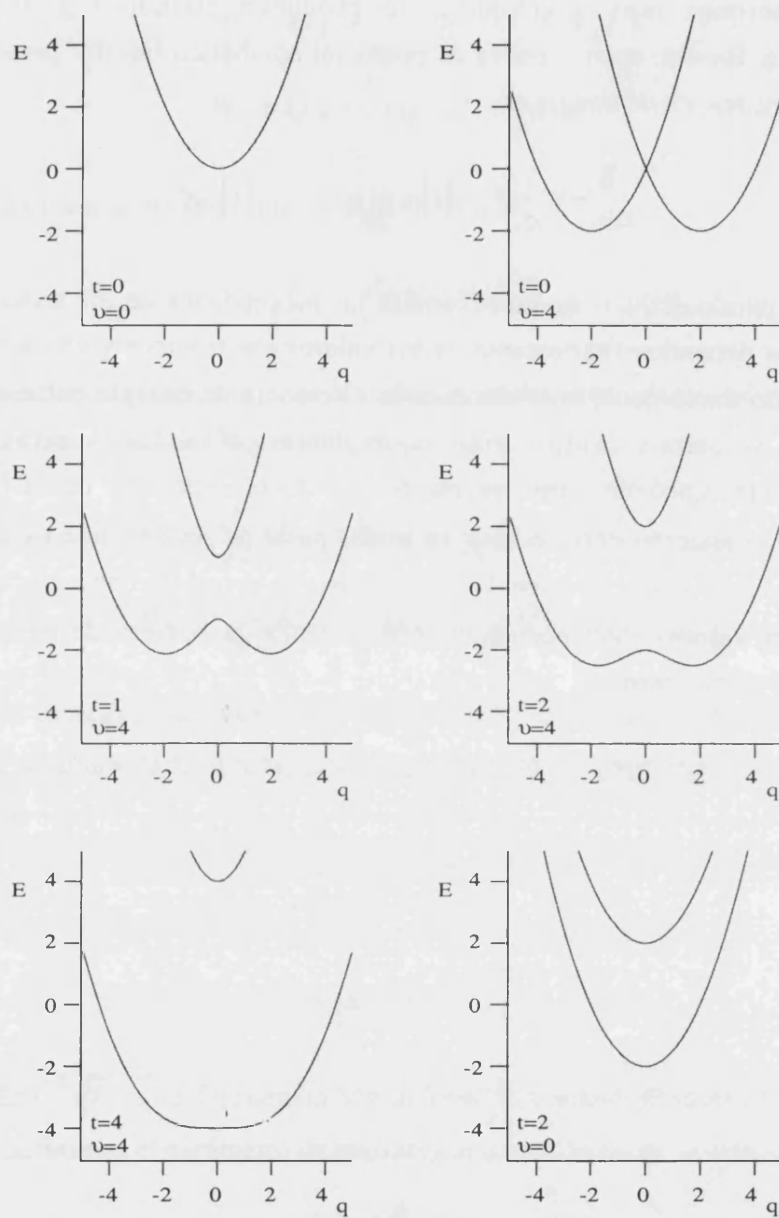
$$W_{1,2} = \frac{q^2}{2} \mp \sqrt{t^2 + \vartheta^2 q^2} \tag{18}$$

Si la interacción entre ambos centros (transferencia electrónica) no está permitida, el sistema se convierte en completamente localizado (Clase I). Las dos curvas de potencial adiabático son dos parábolas paralelas centradas en  $\pm 1$ . Si por el contrario el parámetro no permitido es el de acoplamiento vibrónico, tenemos dos parábolas centradas en cero pero con energías  $\pm t$  en sus mínimos. Este sistema es exactamente el de la Clase III de Robin-Day.

Las situaciones más interesantes se producen cuando  $t$  y  $\vartheta$  no son cero simultáneamente. En este caso la curva de potencial adiabático inferior presenta una barrera de activación térmica, cuya energía es:

$$\frac{E_a}{h\nu_-} = \frac{1}{2}\vartheta^2 - |t| + \frac{t^2}{2\vartheta^2} \quad |t| \leq \vartheta^2 \quad (19)$$

Como se puede deducir de esta fórmula las propiedades de los sistemas de valencia mixta simétricos dependen fuertemente de los valores electrónicos y vibrónicos. Robin-Day en su tratamiento únicamente consideraban la diferencia de energía entre ambos centros y deducían que, si ambos centros eran equivalentes, el sistema está completamente deslocalizado. Sin embargo como se puede ver de la expresión de la barrera térmica, dependiendo de la relación  $t/\vartheta^2$  el sistema puede pasar de ser de Clase I (cuando domina el factor vibrónico) a ser Clase III (cuando el dominante es la transferencia electrónica). La clase II se daría para valores intermedios de  $t/\vartheta^2$ , donde la barrera de potencial puede ser sobrepasado por acción térmica.



**Figura II.1.** Superficies de potencial adiabático (en unidades  $h\nu_-$ ) en el espacio de  $q$  para diferentes valores de los parámetros  $t$  y  $\vartheta$ .

**ANEXO II.2. SOLUCIÓN GENERAL DEL PROBLEMA DE  
DOBLE CANJE**





## ANEXO II.2. SOLUCIÓN GENERAL DEL PROBLEMA DE DOBLE CANJE<sup>46</sup>

En este Anexo se muestra el método general para el problema de la doble transferencia en sistemas de valencia mixta de nuclearidad arbitraria y con número de electrones deslocalizados y localizados también arbitrario. Este método está basado en un esquema de acoplamiento sucesivo de spines y en la utilización de las ventajas que ofrece la utilización de la teoría del momento angular. Las expresiones finales se expresarán a través de símbolos  $6j$  y sin necesidad de recurrir a coeficientes de acoplamiento de mayor orden.

### 1. FUNCIONES LOCALIZADAS DEL SISTEMA

En el caso más general el sistema de valencia mixta estará compuesto de  $P$  centros de tipo  $d^n$  y de  $(N-P)$  centros de tipo  $d^{n+1}$  para dar un sistema de nuclearidad  $N$  con  $P$  electrones deslocalizados. Cada uno de los  $N$  centros posee  $n$  electrones localizados o de *core*. Los  $P$  electrones deslocalizados tienen  $N!/ [P!(N-P)!]$  posibilidades de ser distribuidos sobre los  $N$  centros. Cada una de estas posibilidades define una distribución electrónica  $D$  que fija los centros ocupados por los iones de tipo  $d^n$  y  $d^{n+1}$ . Para cada una de estas distribuciones el primer paso del cálculo es determinar la función de onda del ion  $j$  de tipo  $d^{n_j}$  perteneciente al estado  $s_j m_j$ . Esto se consigue construyendo los determinantes de Slater mediante  $n_j-1$  pasos de acoplamientos sucesivos de los spines electrónicos para dar el spin total  $s_j$

$$|s_j m_j\rangle = \sum_{\alpha_j \tilde{\alpha}_j} \langle \alpha_j \tilde{\alpha}_j | s_j m_j \rangle \left| [\sigma_j(1)] [\sigma_j(2)] \cdots [\sigma_j(n_j)] \right| \quad (1)$$

Los coeficientes de la transformación unitaria son los siguientes productos de coeficientes de Clebsch-Gordan,

$$\langle \alpha_j \tilde{\alpha}_j | s_j m_j \rangle = C_{\frac{1}{2} \sigma_j(1) \frac{1}{2} \sigma_j(2)}^{1 \tilde{\sigma}_j(2)} C_{1 \tilde{\sigma}_j(2) \frac{1}{2} \sigma_j(3)}^{\frac{3}{2} \tilde{\sigma}_j(3)} \cdots C_{\frac{n_j-1}{2} \tilde{\sigma}_j(n_j-1) \frac{1}{2} \sigma_j(n_j)}^{s_j m_j} \quad (2)$$

<sup>46</sup> J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, A.V. Palii, B.S. Tsukerblat, R. Georges, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 6892.

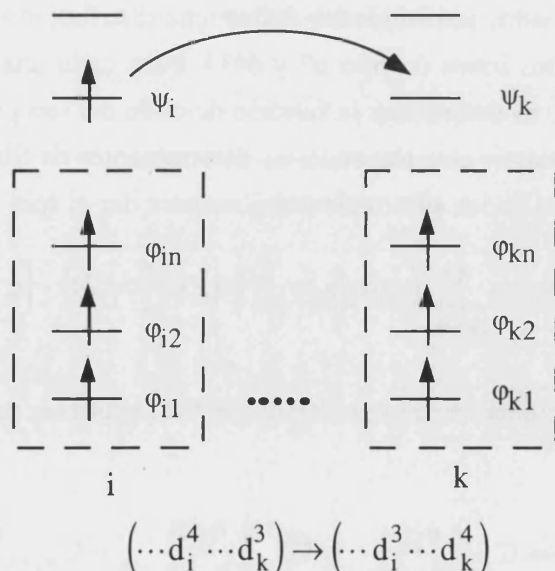
donde los coeficientes  $\alpha_j$  y  $\tilde{\alpha}_j$  son las proyecciones de los spines individuales e intermedios de la adición. El desarrollo que se va a exponer es para iones de con capa menos que semi-llena ( $n+1 \leq 5$ ) en una configuración de alto spin.

La representación  $\{Dm\}$ , con la base de funciones del sistema completo asociado a una distribución D y definida por un conjunto de proyecciones de spin de los iones individuales  $m \equiv \{m_1, m_2, \dots, m_N\}$ , puede ser representada como productos antisimétricos de las funciones del tipo (1) para cada ion. Estas funciones se denotan como

$$\left\langle (s_1 m_1)(s_2 m_2) \dots (s_{i-1} m_{i-1}) (s_i = s_0 + \frac{1}{2}, m_i) (s_{i+1} m_{i+1}) \dots \right. \\ \left. \dots (s_{k-1} m_{k-1}) (s_k = s_0, m_k) (s_{k+1} m_{k+1}) \dots (s_N m_N) \right\rangle \quad (3)$$

En esta distribución D se ha asumido que el centro i posee un electrón deslocalizado, mientras que para el centro k ( $k > i$ ) todos los electrones pertenecen al *core magnético*. Si realizamos una transferencia simple desde el centro i al k (ver Figura II.1) definimos otra distribución D' en la cual las funciones de los resultantes centros quedan intactas. La función asociada a la distribución D' la definimos de la misma forma como,

$$\left\langle (s_1 m_1)(s_2 m_2) \dots (s_{i-1} m_{i-1}) (s_i = s_0, m_i) (s_{i+1} m_{i+1}) \dots \right. \\ \left. \dots (s_{k-1} m_{k-1}) (s_k = s_0 + \frac{1}{2}, m_k) (s_{k+1} m_{k+1}) \dots (s_N m_N) \right\rangle \quad (4)$$



**Figura II.1.** Esquema de la transferencia de un electrón en el caso de iones con capa d menos que semillena.

Finalmente, podemos expresar estas funciones en la representación  $\{D(\tilde{S})SM\}$  que corresponde a los spines acoplados del sistema completo. En esta notación D es la distribución electrónica,  $\tilde{S}$  simboliza al conjunto de spines intermedios. S y M son el spin total y su proyección. Como esquema de acoplamiento de los diferentes spines se ha escogido el acoplamiento sucesivo en forma de cadena:

$$s_1 + s_2 = \tilde{S}_2, \tilde{S}_2 + s_3 = \tilde{S}_3 \dots \tilde{S}_{N-1} + s_N = S \quad (5)$$

La función de onda (3) expresada en la representación de tipo  $\{D(\tilde{S})SM\}$  viene dada como,

$$\begin{aligned} & |s_1, s_2(\tilde{S}_2) \dots (\tilde{S}_{i-2}) s_{i-1}(\tilde{S}_{i-1}) (s_i = s_0 + \frac{1}{2})(\tilde{S}_i) s_{i+1}(\tilde{S}_{i+1}) \dots (\tilde{S}_{k-2}) s_{k-1}(\tilde{S}_{k-1}) (s_k = s_0)(\tilde{S}_k) \\ & s_{k+1}(\tilde{S}_{k+1}) \dots (\tilde{S}_{N-1}) s_N \ S \ M \rangle \equiv | (s_\beta, \beta \neq i, k) (s_i = s_0 + \frac{1}{2}, s_k = s_0) (\tilde{S}) \ S \ M \rangle = \\ & = \sum_{all\ m\ \tilde{M}} C_{s_1 m_1}^{\tilde{S}_2\ \tilde{M}_2} C_{s_2 m_2}^{\tilde{S}_2\ \tilde{M}_2} C_{s_3 m_3}^{\tilde{S}_3\ \tilde{M}_3} \dots C_{s_{i-2} m_{i-2}}^{\tilde{S}_{i-1}\ \tilde{M}_{i-1}} C_{s_{i-1} m_{i-1}}^{\tilde{S}_{i-1}\ \tilde{M}_{i-1}} C_{s_0 + \frac{1}{2} m_i}^{\tilde{S}_i\ \tilde{M}_i} C_{s_{i+1} m_{i+1}}^{\tilde{S}_{i+1}\ \tilde{M}_{i+1}} \\ & \dots C_{s_{k-2} m_{k-2}}^{\tilde{S}_{k-1}\ \tilde{M}_{k-1}} C_{s_{k-1} m_{k-1}}^{\tilde{S}_{k-1}\ \tilde{M}_{k-1}} C_{s_0\ m_k}^{\tilde{S}_k\ \tilde{M}_k} C_{s_{k+1} m_{k+1}}^{\tilde{S}_{k+1}\ \tilde{M}_{k+1}} \dots C_{s_N\ m_N}^{S\ M} \times \\ & | (s_1 m_1) (s_2 m_2) \dots (s_i = s_0 + \frac{1}{2}, m_i) \dots (s_k = s_0, m_k) \dots (s_N m_N) \rangle \end{aligned} \quad (6)$$

donde  $\tilde{M}_2, \tilde{M}_3 \dots$  son las proyecciones correspondientes a los spines intermedios. Del mismo modo se puede expresar la función asociada a la configuración final (después de la transferencia) (4),

$$\begin{aligned} & | (s_\beta, \beta \neq i, k) (s'_i = s_0, s'_k = s_0 + \frac{1}{2}) (\tilde{S}') \ S' \ M' \rangle = \\ & = \sum_{all\ m'\ \tilde{M}'} C_{s'_1 m'_1}^{\tilde{S}'_2\ \tilde{M}'_2} C_{s'_2 m'_2}^{\tilde{S}'_2\ \tilde{M}'_2} C_{s'_3 m'_3}^{\tilde{S}'_3\ \tilde{M}'_3} \dots C_{s'_{i-2} m'_{i-2}}^{\tilde{S}'_{i-1}\ \tilde{M}'_{i-1}} C_{s'_{i-1} m'_{i-1}}^{\tilde{S}'_{i-1}\ \tilde{M}'_{i-1}} C_{s_0\ m'_i}^{\tilde{S}'_i\ \tilde{M}'_i} C_{s'_{i+1} m'_{i+1}}^{\tilde{S}'_{i+1}\ \tilde{M}'_{i+1}} \dots \\ & \dots C_{s'_{k-2} m'_{k-2}}^{\tilde{S}'_{k-1}\ \tilde{M}'_{k-1}} C_{s'_{k-1} m'_{k-1}}^{\tilde{S}'_{k-1}\ \tilde{M}'_{k-1}} C_{s_0 + \frac{1}{2} m'_k}^{\tilde{S}'_k\ \tilde{M}'_k} C_{s'_{k+1} m'_{k+1}}^{\tilde{S}'_{k+1}\ \tilde{M}'_{k+1}} \dots C_{s'_N\ m'_N}^{S'\ M'} \times \\ & \times | (s'_1 m'_1) (s'_2 m'_2) \dots (s'_i = s_0, m'_i) \dots (s'_k = s_0 + \frac{1}{2}, m'_k) \dots (s'_N m'_N) \rangle \end{aligned} \quad (7)$$

Estas dos fórmulas van a ser las usadas para la evaluación del elemento de matriz correspondiente a la transferencia electrónica desde el centro i al k.

## 2. HAMILTONIANO DEL SISTEMA

El hamiltoniano de transferencia simple se puede representar como,

$$\mathbf{H}_{\text{tr}}^{(1)} = \sum_{\substack{i,k \\ i \neq k}} \mathbf{H}_{\text{tr}}^{(1)}(i \rightarrow k) \quad (8)$$

donde  $i$  y  $k$  se extienden a los  $N$  centros del sistema, y el operador  $\mathbf{H}_{\text{tr}}^{(1)}(i \rightarrow k)$  contiene dos términos,

$$\mathbf{H}_{\text{tr}}^{(1)}(i \rightarrow k) = \mathbf{T}_{i \rightarrow k} + \mathbf{F}_{i \rightarrow k} \quad (9)$$

El operador  $\mathbf{T}_{i \rightarrow k}$  es de la forma,

$$\mathbf{T}_{i \rightarrow k} = \left[ \langle \psi_k | \mathbf{h} | \psi_i \rangle + \sum_{j\nu} \langle \psi_k \phi_{j\nu} | \mathbf{g} | \psi_i \phi_{j\nu} \rangle + \sum_{j \neq i,k} \langle \psi_k \psi_j | \mathbf{g} | \psi_i \psi_j \rangle N_{j\psi} \right] \times \sum_{\sigma} C_{k\psi\sigma}^+ C_{i\psi\sigma} \quad (10)$$

donde  $\mathbf{h}$  y  $\mathbf{g}$  son los operadores mono y bieletrónicos,  $C_{i\psi\sigma}^+$  ( $C_{i\psi\sigma}$ ) es el operador creación (aniquilación) del electrón en un orbital  $\psi$  del centro  $i$  y con proyección de spin  $\sigma$ , y  $N_{j\psi} = \sum_{\sigma} C_{i\psi\sigma}^+ C_{i\psi\sigma}$  es el operador número de electrones en el orbital  $\psi$  del centro  $i$ . Todo

lo que se encuentra en la expresión (10) entre corchetes define el parámetro de transferencia simple del término  $\mathbf{T}_{i \rightarrow k}$ , quedando la expresión siguiente,

$$\mathbf{T}_{i \rightarrow k} = \beta_{ik} \sum_{\sigma} C_{k\psi\sigma}^+ C_{i\psi\sigma} \quad (11)$$

El operador  $\mathbf{F}_{i \rightarrow k}$  se puede escribir como

$$\mathbf{F}_{i \rightarrow k} = \sum_{j=i,k} \sum_{\nu} \langle \psi_k \phi_{j\nu} | \mathbf{g} | \phi_{j\nu} \psi_i \rangle \sum_{\sigma\sigma'} C_{j\nu\sigma}^+ C_{k\psi\sigma'}^+ C_{j\nu\sigma'} C_{i\psi\sigma} \quad (12)$$

Se puede demostrar la siguiente relación entre productos,

$$\sum_{\sigma\sigma'} C_{k\nu\sigma}^+ C_{k\psi\sigma'}^+ C_{k\nu\sigma'} C_{i\psi\sigma} = - \sum_{\sigma} C_{k\psi\sigma}^+ C_{i\psi\sigma} \quad (13)$$

por lo que es posible obtener un parámetro efectivo de transferencia simple que implique a los dos operadores,

$$t_{ik} = \beta_{ik} - \sum_{j=i,k} \sum_{\nu} \langle \psi_k \varphi_{j\nu} | \mathbf{g} | \varphi_{j\nu} \psi_i \rangle \quad (14)$$

y por tanto se puede expresar el operador de transferencia simple de la forma siguiente,

$$\mathbf{H}_{tr}^{(1)}(i \rightarrow k) = t_{ik} \sum_{\sigma} C_{k\psi\sigma}^+ C_{i\psi\sigma} \quad (15)$$

### 3. DETERMINACIÓN DE LOS ELEMENTOS DE MATRIZ

Se puede ver fácilmente que el elemento de matriz del proceso de transferencia simple entre el centro  $i$  y  $k$  es diferente de cero si las distribuciones  $D$  y  $D'$  se diferencian únicamente en los números de ocupación de las dos posiciones implicadas en la transferencia. Este elemento de matriz se puede expresar, teniendo en cuenta las propiedades de los determinantes de Slater y de los coeficientes de Clebsch-Gordan, como:

$$\begin{aligned} & \langle (s'_1 m'_1)(s'_2 m'_2) \cdots (s'_i = s_0, m'_i) \cdots (s'_k = s_0 + \frac{1}{2}, m'_k) \cdots (s'_N m'_N) | H_{tr}^{(1)}(i \rightarrow k) | (s_1 m_1)(s_2 m_2) \cdots \\ & (s_i = s_0 + \frac{1}{2}, m_i) \cdots (s_k = s_0, m_k) \cdots (s_N m_N) \rangle = \\ & = (-1)^{2s_0 + 2(s_{i+1} + s_{i+2} + \cdots + s_{k-1})} t_{ik} \prod_{\substack{f=1 \\ f \neq i,k}}^N \delta_{s_f s'_f} \delta_{m_f m'_f} \times \\ & \times \sum_{\pi = \pm \frac{1}{2}} C \begin{pmatrix} s_0 + \frac{1}{2} & m_i \\ s_0 & m'_i \end{pmatrix} \frac{1}{2} \pi \quad C \begin{pmatrix} s_0 + \frac{1}{2} & m'_k \\ s_0 & m_k \end{pmatrix} \frac{1}{2} \pi, \end{aligned} \quad (16)$$

Si la ecuación (16) se expresa en la base de funciones  $\{D(\tilde{S})SM\}$  obtenemos:

$$\begin{aligned}
& \left\langle \left( s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k \right) \left( s'_i = s_0, s'_k = s_0 + \frac{1}{2} \right) \left( \tilde{S}' \right) S' M' \left[ H_{tr}^{(1)}(i \rightarrow k) \right] \left( s_\beta, \beta \neq i, k \right) \left( s_i = s_0 + \frac{1}{2}, s_k = s_0 \right) \left( \tilde{S} \right) S M \right\rangle = \\
& = (-1)^{2s_0 + 2(s_{i+1} + s_{i+2} + \dots + s_{k-1})} t_{ik} \sum_{\text{all } m, \tilde{M}, \tilde{M}'} \sum_{m'_i m'_k} \sum_{\pi = \pm \frac{1}{2}} C_{s_0 m'_i \frac{1}{2} \pi}^{(s_0 + \frac{1}{2}) m_i} C_{s_0 m_k \frac{1}{2} \pi}^{(s_0 + \frac{1}{2}) m'_k} \times \\
& \times C_{s_1 m_1}^{\tilde{S}_2 \tilde{M}_2} C_{s_2 m_2}^{\tilde{S}_3 \tilde{M}_3} \dots C_{s_{i-2} m_{i-2}}^{\tilde{S}_{i-1} \tilde{M}_{i-1}} C_{s_{i-1} m_{i-1}}^{\tilde{S}_i \tilde{M}_i} C_{s_0 + \frac{1}{2} m_i}^{\tilde{S}_{i+1} \tilde{M}_{i+1}} \dots \\
& \dots C_{s_{k-2} m_{k-2}}^{\tilde{S}_{k-1} \tilde{M}_{k-1}} C_{s_{k-1} m_{k-1}}^{\tilde{S}_k \tilde{M}_k} C_{s_0 m_k}^{\tilde{S}_{k+1} \tilde{M}_{k+1}} \dots C_{s_{N-1} m_{N-1}}^{\tilde{S}_N \tilde{M}_N} \times \\
& \times C_{s_1 m_1}^{\tilde{S}'_2 \tilde{M}'_2} C_{s_2 m_2}^{\tilde{S}'_3 \tilde{M}'_3} \dots C_{s_{i-2} m_{i-2}}^{\tilde{S}'_{i-1} \tilde{M}'_{i-1}} C_{s_{i-1} m_{i-1}}^{\tilde{S}'_i \tilde{M}'_i} C_{s_0 m'_i}^{\tilde{S}'_{i+1} \tilde{M}'_{i+1}} \dots \\
& \dots C_{s_{k-2} m_{k-2}}^{\tilde{S}'_{k-1} \tilde{M}'_{k-1}} C_{s_{k-1} m_{k-1}}^{\tilde{S}'_k \tilde{M}'_k} C_{s_0 + \frac{1}{2} m'_k}^{\tilde{S}'_{k+1} \tilde{M}'_{k+1}} \dots C_{s_{N-1} m_{N-1}}^{\tilde{S}'_N \tilde{M}'_N} \quad (17)
\end{aligned}$$

La expresión anterior se puede simplificar utilizando las propiedades de los coeficientes de Clebsch-Gordan para obtener la expresión final:

$$\begin{aligned}
& \left\langle \left( s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k \right) \left( s'_i = s_0, s'_k = s_0 + \frac{1}{2} \right) \left( \tilde{S}' \right) S M \left[ H_{tr}^{(1)}(i \rightarrow k) \right] \right. \\
& \left. \left( s_\beta, \beta \neq i, k \right) \left( s_i = s_0 + \frac{1}{2}, s_k = s_0 \right) \left( \tilde{S} \right) S M \right\rangle = (-1)^{2s_0} t_{ik} Z_{i \rightarrow k} \\
& \left[ \left( s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k \right) \left( s_i = s_0 + \frac{1}{2}, s'_i = s_0, s_k = s_0, s'_k = s_0 + \frac{1}{2} \right) \left( \tilde{S} \right), \left( \tilde{S}' \right), S \right] \\
& \quad \quad \quad (18)
\end{aligned}$$

donde  $Z_{i \rightarrow k}[\dots]$  es función de los spines locales  $s_i, s_k$  y  $s'_i, s'_k$  de las distribuciones inicial y final, de los spines intermedios correspondientes  $(\tilde{S})$  y  $(\tilde{S}')$  y del spin total  $S$ . Para el caso considerado ( $i < k$ ) esta función se expresa como:

$$\begin{aligned}
& Z_{i \rightarrow k} \left[ i < k, \left( s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k \right), \left( s_i, s'_i, s_k, s'_k \right), \left( \tilde{S} \right), \left( \tilde{S}' \right), S \right] = \\
& = (-1)^{1+2(s_i + s_k) + s'_i + s'_k + \frac{1}{2}(k-i) - \tilde{S}_{i-1} - \tilde{S}_i - \tilde{S}'_{k-1} - \tilde{S}'_k} \sqrt{(2s_i + 1)(2s'_k + 1)(2\tilde{S}'_i + 1)(2\tilde{S}_{k-1} + 1)} \times \\
& \times \delta_{\tilde{S}_2 \tilde{S}'_2} \delta_{\tilde{S}_3 \tilde{S}'_3} \dots \delta_{\tilde{S}_{i-1} \tilde{S}'_{i-1}} \delta_{\tilde{S}_k \tilde{S}'_k} \delta_{\tilde{S}_{k+1} \tilde{S}'_{k+1}} \dots \delta_{\tilde{S}_{N-1} \tilde{S}'_{N-1}} \left\{ \begin{matrix} s'_i & \frac{1}{2} & s_i \\ \tilde{S}_i & \tilde{S}_{i-1} & \tilde{S}'_i \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} s_k & \frac{1}{2} & s'_k \\ \tilde{S}'_{k-1} & \tilde{S}_k & \tilde{S}'_{k-1} \end{matrix} \right\} \times \\
& \prod_{f=1}^{k-i-1} (-1)^{-s_{i+f} + \tilde{S}'_{i+f} + \tilde{S}_{i+f-1}} \sqrt{(2\tilde{S}_{i+f-1} + 1)(2\tilde{S}'_{i+f} + 1)} \left\{ \begin{matrix} \tilde{S}'_{i+f-1} & \frac{1}{2} & \tilde{S}_{i+f-1} \\ \tilde{S}_{i+f} & s_{i+f} & \tilde{S}'_{i+f} \end{matrix} \right\}. \quad (19)
\end{aligned}$$

De forma similar se puede demostrar que la expresión (18) también es válida para el caso  $i > k$ . En este caso  $Z_{i \rightarrow k}[\dots]$  se expresa como:

$$\begin{aligned}
 & Z_{i \rightarrow k} \left[ i > k, (s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k), (s_i, s'_i, s_k, s'_k), (\tilde{S}), (\tilde{S}'), S \right] = \\
 & = (-1)^{1+2(s_i+s_k)+s'_i+s'_k+\frac{1}{2}(i-k)-\tilde{s}_{k-1}-\tilde{s}_k-\tilde{s}'_{i-1}-\tilde{s}'_i} \sqrt{(2s'_k+1)(2s_i+1)(2\tilde{S}'_k+1)(2\tilde{S}_{i-1}+1)} \times \\
 & \times \delta_{\tilde{s}_2 \tilde{s}'_2} \delta_{\tilde{s}_3 \tilde{s}'_3} \cdots \delta_{\tilde{s}_{k-1} \tilde{s}'_{k-1}} \delta_{\tilde{s}_i \tilde{s}'_i} \delta_{\tilde{s}_{i+1} \tilde{s}'_{i+1}} \cdots \delta_{\tilde{s}_{N-1} \tilde{s}'_{N-1}} \begin{Bmatrix} s'_k & \frac{1}{2} & s_k \\ \tilde{S}_k & \tilde{S}_{k-1} & \tilde{S}'_k \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} s_i & \frac{1}{2} & s'_i \\ \tilde{S}'_{i-1} & \tilde{S}_i & \tilde{S}_{i-1} \end{Bmatrix} \times \\
 & \times \prod_{f=1}^{i-k-1} (-1)^{-s_{k+f}+\tilde{s}'_{k+f}+\tilde{s}_{k+f-1}} \sqrt{(2\tilde{S}_{k+f-1}+1)(2\tilde{S}'_{k+f}+1)} \begin{Bmatrix} \tilde{S}'_{k+f-1} & \frac{1}{2} & \tilde{S}_{k+f-1} \\ \tilde{S}_{k+f} & s_{k+f} & \tilde{S}'_{k+f} \end{Bmatrix} \quad (20)
 \end{aligned}$$

La expresión (18) obedece las siguientes reglas de conservación:

1) El spin total y su proyección se conservan cuando se realiza una transferencia simple, por lo que  $S=S'$  y  $M=M'$ .

2) Todos los spines intermedios permanecen inalterados en un proceso de transferencia simple desde  $i$  a  $k$  con excepción de los spines intermedios comprendidos entre  $i$  y  $k$  ( $\tilde{S}_i, \tilde{S}_{i+1} \dots \tilde{S}_{k-1}$ ) para el caso  $i < k$ , y de los spines intermedios entre  $k$  e  $i-1$  ( $\tilde{S}_k, \tilde{S}_{k+1} \dots \tilde{S}_{i-1}$ ) para el caso  $i > k$ .

Esta aproximación ha podido plasmarse en forma de un programa computacional general que permite la evaluación de las propiedades electrónica y magnéticas de clusters de valencia mixta de nuclearidad arbitraria. El procedimiento es bastante simple y consiste en los siguientes pasos:

1) Se define la red de las  $N$  posiciones susceptibles del proceso de transferencia y el número de electrones deslocalizados  $P$ .

2) Se derivan las  $D$  distribuciones de los  $P$  electrones sobre las  $N$  posiciones. Al mismo tiempo se define el spin de cada centro ( $s_0, s_0+1/2$  o  $s_0-1/2$ ). Las  $N$  posiciones se numeran ( $j=1, 2, \dots, N$ ); esta numeración es independiente de la distribución electrónica.

3) Para cada distribución electrónica  $D$  se construye el conjunto completo de números cuánticos:  $\tilde{S}_2, \tilde{S}_3 \dots \tilde{S}_{N-1}$  (spines intermedios en el esquema de acoplamiento sucesivo) y  $S$  (spin total del sistema)

4) Se evalúan los elementos de matriz del doble canje usando la expresión (18) substituyendo en ella el conjunto completo de números cuánticos de spin para las distribuciones  $D$  y  $D'$ . Cabe destacar que cada spin total  $S$  da lugar a un bloque en la matriz de doble canje.

5) Finalmente se diagonaliza la matriz y se obtienen las funciones y energías propias del sistema.

Este programa ha sido utilizado para modelizar el sistema  $C_{60}^{2-}$  que contiene un par electrónico deslocalizado entre los 60 centros de carbono.



## **CONCLUSIONES FINALES Y PERSPECTIVAS**



## CONCLUSIONES FINALES Y PERSPECTIVAS

En este trabajo he abordado el estudio de diversos problemas de interés actual en magnetismo molecular:

- Interacciones magnéticas en clusters magnéticos de alta nuclearidad.
- Modelización de clusters magnéticos de alta nuclearidad y de sistemas magnéticos de baja dimensionalidad.
- Deslocalización electrónica y acoplamiento vibrónico en clusters de valencia mixta.

Dentro del primer punto nos hemos centrado en el estudio de las interacciones magnéticas en polioxometalatos. Los resultados más significativos obtenidos en esta parte han sido los siguientes:

1) Con respecto a los compuestos: Hemos demostrado que los polioxometalatos se pueden considerar sistemas modelo para el estudio de interacciones magnéticas por el buen aislamiento magnético que presentan los fragmentos de polianiones diamagnéticos y porque su química permite la obtención controlada de familias de compuestos con nuclearidad creciente (véase por ejemplo el cluster  $\text{Ni}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3^{16-}$ ). Por otra parte, la composición química de los polioxometalatos ha hecho viable la deuteración de las muestras (cambio de  $\text{H}_2\text{O}$  por  $\text{D}_2\text{O}$ ), que es una condición necesaria para su caracterización a través de la técnica de difusión inelástica de neutrones.

2) En relación con las técnicas físicas de caracterización: Hemos puesto de manifiesto que la espectroscopia de difusión inelástica de neutrones es muy útil para estudiar la estructura electrónica de nuestros clusters magnéticos. Así, el estudio del compuesto  $\text{K}_8[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{W}_{11}\text{O}_{39})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ha puesto de manifiesto que las interacciones magnéticas entre dos iones  $\text{Co}(\text{II})$ , situados en entornos de coordinación diferentes (octaédrico y tetraédrico), son antiferromagnéticas y anisótropas. Por otra parte, el estudio del compuesto  $\text{K}_{10}[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  ha puesto de manifiesto que las interacciones magnéticas entre los cuatro iones  $\text{Co}(\text{II})$ , situados en entornos octaédricos, son ferromagnéticas y anisótropas. También se ha observado directamente por difusión inelástica de neutrones y por métodos indirectos como la magnetización, la influencia de la anisotropía local de los iones  $\text{Ni}(\text{II})$  en la estructura electrónica del tetrámero  $\text{K}_6\text{Na}_4[\text{Ni}_4(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ .

Dentro del segundo punto (modelización de sistemas magnéticos) mi aportación más importante ha sido la concepción y elaboración de un modelo teórico general que permite el

abordar clusters de spin de nuclearidad y topología arbitrarias. Los resultados más destacables que han podido obtenerse gracias a este modelo computacional son:

1) Se han modelizado las propiedades del compuesto  $K_5Na_{11}[Ni_9(OH)_3(H_2O)_6(HPO_4)_2(PW_9O_{34})_3]$  que contiene a un cluster nonanuclear de Ni(II) que presenta coexistencia de interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas.

2) Se han modelizado los espectros de difusión inelástica de neutrones de los clusters magnéticos anteriores (dímero de Co(II), tetrámeros de Co(II) y Ni(II) y nonámero de Ni(II))

3) Se han modelizado las propiedades magnéticas de sistemas monodimensionales tratándolos como anillos cerrados de nuclearidad creciente. Primero se ha modelizado una cadena de spines 1 con interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas alternadas. En segundo lugar se han tratado las cadenas ferrimagnéticas de spines 1/2-2. El modelo ha incluido la posibilidad de tener una alternancia de interacciones entre próximos vecinos, así como una interacción entre segundos vecinos. Para ambos tipos de sistemas (cadenas de spines 1 y cadenas ferrimagnéticas) se han propuesto expresiones polinomiales generales que permiten ajustar los datos experimentales. Por último, se ha estudiado el problema de cadenas triangulares de spin 1/2 con coexistencia de interacciones F y AF que reproducen el comportamiento magnético de una familia de cadenas lineales de fórmula  $Sr_3CuPt_{1-x}Ir_xO_6$  que presentan un comportamiento antiferromagnético (en el límite  $x = 0$ ) ó ferromagnético (para  $x = 1$ ). En este último caso se ha demostrado que el modelo inicial que se propuso para explicar el comportamiento magnético observado en esta familia y que supone una distribución aleatoria de fragmentos ferromagnéticos y antiferromagnéticos a lo largo de la cadena, es completamente erróneo. El modelo correcto implica la consideración de interacciones magnéticas entre segundos vecinos.

Dentro del tercer punto (modelización de clusters de valencia mixta) he demostrado que es posible abordar el problema de la deslocalización electrónica en clusters de valencia mixta de alta nuclearidad como los aniones de Keggin, Wells-Dawson y el  $C_{60}^{2-}$  a partir de aproximaciones analíticas o numéricas. Las conclusiones más importantes de este estudio son:

1) En los tres casos se ha puesto de manifiesto que los procesos de transferencia electrónica pueden dar lugar a una fuerte estabilización del singlete de spin, aún cuando los dos electrones deslocalizados estén ampliamente separados en el cluster para minimizar la repulsión Coulombiana. Esto explica satisfactoriamente las observaciones experimentales sin tener que recurrir a proponer un mecanismo de supercanje que aquí es completamente irrelevante dada la gran separación entre los dos electrones. Este resultado choca, a primera vista, con las ideas iniciales sobre el doble canje que sugieren la estabilización del estado ferromagnético.

2) El estudio vibrónico del anión de Keggin ha permitido calcular por primera vez las diferentes distribuciones del par electrónico sobre los doce centros metálicos y entender los procesos de localización-deslocalización electrónica en estos clusters de valencia mixta de la clase II.

Para terminar puede ser adecuado hacer previsiones sobre los desarrollos futuros del presente trabajo.

Desde un perspectiva general y como he señalado en las conclusiones, la principal aportación de este trabajo ha sido la elaboración de modelos teóricos destinados a explicar las propiedades de clusters magnéticos de alta nuclearidad, de sistemas magnéticos de baja dimensionalidad (cadenas) y de clusters de valencia mixta de alta nuclearidad. Aparte de estos problemas, en magnetismo existen otros problemas abiertos de gran interés actual. Un problema importante es el de modelizar las interacciones magnéticas entre iones metálicos que posean un estado fundamental orbitalmente degenerado. Hasta el momento esta cuestión sólo se ha abordado de manera puntual y concreta, pero nunca de forma general y unificada. El problema principal radica, al igual que en los sistemas de valencia mixta, en encontrar un hamiltoniano de spin que permita una descripción completa de todos los procesos electrónicos implicados. En un futuro inmediato trataremos de resolver esta cuestión. En este sentido, he de señalar que ya hemos comenzado con la elaboración de un modelo y de su programa computacional. Este modelo permite abordar el cálculo de entidades dímeras homometálicas con simetrías elevadas<sup>47</sup>.

En relación con los clusters magnéticos un desarrollo previsible y deseable será el del estudio por difusión inelástica de neutrones de otros clusters magnéticos basados en polioxometalatos. En este trabajo tan sólo se han presentado los resultados obtenidos sobre tres clusters de este tipo. Sin embargo existen muchos otros clusters de mayor nuclearidad que pueden ser interesantes como por ejemplo los clusters nonanucleares Ni<sub>9</sub> y Co<sub>9</sub> o los clusters pentanucleares de la serie de Tourné.

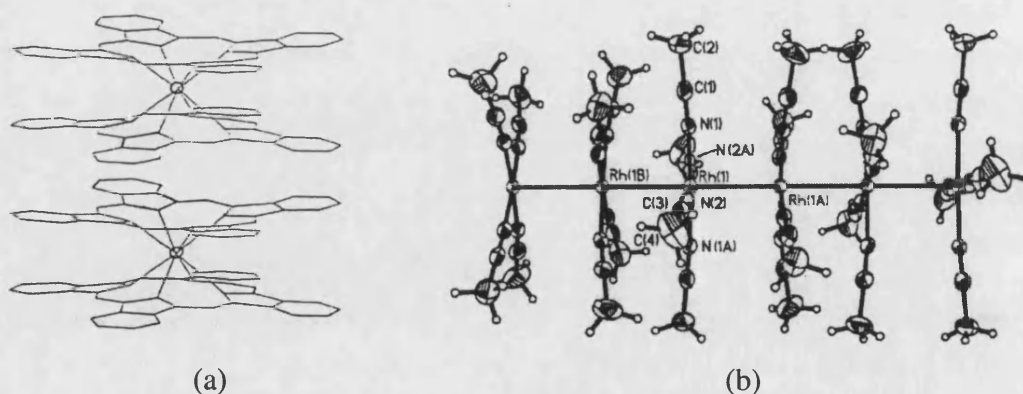
En relación con los clusters de valencia mixta, el estudio que aquí se ha presentado ha supuesto la presencia de un par de electrones deslocalizados. Esta es sólo la primera etapa de este estudio ya que, en el caso de los polioxometalatos, el sistema se puede complicar aún más introduciendo centros magnéticos localizados que pueden interaccionar con el sistema deslocalizado. El problema principal con el que nos vamos a encontrar a medida que

---

<sup>47</sup> J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, A.V. Palií, B.S. Tsukerblat, *J. Phys. Chem.* **102** (1998) 200.

aumentemos la complejidad del sistema va a ser el del aumento en el número de parámetros electrónicos. Así por ejemplo, si al cluster de Keggin que tiene dos electrones deslocalizados le añadimos dos centros magnéticos acoplados mediante una interacción de canje  $J$ , el número de parámetros implicados va a ser el siguiente: dos parámetros de transferencia simple,  $t$  y  $t'$ , un parámetro de doble transferencia,  $P$ , un parámetro de canje entre los spines localizados,  $J$ , dos parámetros de canje entre los spines localizados y el electrón deslocalizado,  $J'$  y  $J''$ . Desde el punto de vista del modelo este sistema es abordable. Sin embargo desde el punto de vista de los resultados, el elevado número de parámetros hace imposible que se puedan sacar conclusiones útiles. Es por tanto esencial en estos casos partir de información independiente sobre la magnitud y el signo de estos parámetros. Tal información la deberíamos poder obtener utilizando aproximaciones basadas en el modelo de orbitales moleculares (cálculos "ab-initio", Extended-Hückel, etc.).

Un último aspecto destacable en relación con el modelo desarrollado en los clusters de valencia mixta es su extensión a sistemas de valencia mixta de baja dimensionalidad, de forma análoga a la que hemos expuesto en los sistemas magnéticos localizados. Desde el punto de vista teórico, ésta es quizá la perspectiva más atractiva del presente trabajo ya que se conocen ejemplos de cadenas de valencia mixta tanto en química inorgánica como en química orgánica para los cuales no existe un modelo teórico que permita analizar sus propiedades magnéticas. Sólo por citar algunos ejemplos, señalaré las cadenas de biftalocianinas<sup>48</sup> del tipo  $Y\text{Pc}_2\text{X}_x$  (donde  $\text{Pc}$  = ftalocianina y  $X = \text{Br}, \text{Cl}, \dots$ ) (Figura IV.1.a) o la cadena<sup>49</sup>  $[\text{Rh}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_{1.5}$  (Figura IV.1.b). Ambos sistemas están formados por dímeros de valencia mixta con un electrón deslocalizado entre dos centros.



**Figura IV.1.** Esquemas del apilamiento en las cadenas de valencia mixta  $Y\text{Pc}_2\text{X}_x$  (a) y  $[\text{Rh}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_{1.5}$  (b).

<sup>48</sup> J.L. Paillaud, Ph. D. Thesis, Universite' Louis Pasteur, Strasbourg, France (1992); J.L. Paillaud, M. Drillon, A De Cian, J. Fischer, R. Weiss, G. Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 244.

<sup>49</sup> G.M. Finniss, E. Canadell, C. Campana, K.R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35** (1996) 2772.

**Artículo 1**

J.M. Clemente, A.V. Pali, B.S. Tsukerblat, R. Georges,

**“Exchange interactions II: Spin Hamiltonians.”**

en Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices. Nato ASI Series  
(Kluwer Publ.) (1996).





## EXCHANGE INTERACTIONS II: SPIN HAMILTONIANS

J.M. CLEMENTE, A.V. PALII<sup>&</sup>, B. S. TSUKERBLAT<sup>&</sup>  
*Departamento de Química Inorgánica. Facultad Química.  
Universidad de Valencia.  
C/ Dr. Moliner, 50. 46100 Burjassot,  
Spain.*

R. GEORGES  
*ICMCB, Av. du Docteur A. Schweitzer, 33600 Pessac,  
France*

*&(On leave from the Quantum Chemistry Dept., Institute of Chemistry,  
Moldavian Academy of Science. Academy str. 3, 277028 Kishinev,  
Rep. Moldova)*

### Introduction

In Part I the physical mechanism of exchange interactions have been discussed. In this part we introduce the general concept of spin-hamiltonian. Isotropic exchange hamiltonian for many-electron polynuclear clusters (Heisenberg-Dirac-van Vleck-HDVV model [1-6]) will be derived. Spin-hamiltonian approach allows to separate the full exchange problem into two independent ones: 1) evaluation of the energy levels of the exchange system considering  $J_{ij}$  as a set of semiempirical parameters, and 2) quantum mechanical calculation of exchange parameters with the aim of elucidation of the main physical mechanisms of the exchange coupling. In this part we shall focus on the problem of calculation of spin levels in the framework of spin-hamiltonian approach.

At the same time the HDVV model does not take into account some kinds of interatomic interactions. These interactions (the so-called non-Heisenberg's interactions) are small if the conditions of applicability of HDVV model are satisfied. Nevertheless sometimes the non-Heisenberg's interactions proves to be important [3-5]. The aim of this part is to show when the concept of non-Heisenberg's interactions must be used and what are the spectroscopic and the magnetic manifestations of these interactions. The powerful computational approach based on the angular momentum theory will be shortly described making it possible to handle with all possible kinds of spin-hamiltonians.

### 1. Isotropic exchange for many-electron ions

The system under consideration is supposed to consist of orbitally nondegenerated ions. To derive spin-hamiltonian of isotropic exchange secondary quantization techniques seems to be convenient [3,7,8]. We introduce creation (annihilation) fermion operators  $\hat{C}_{i\alpha\sigma}^+$  ( $\hat{C}_{i\alpha\sigma}$ ). Operator  $\hat{C}_{i\alpha\sigma}^+$  ( $\hat{C}_{i\alpha\sigma}$ ) creates (destroys) electron on orbital  $\alpha$  of the site  $i$  with spin projection  $\sigma$  ( $\uparrow$  or  $\downarrow$ ). Pauli principle demands the following anticommutation relation

$$\begin{aligned} \{\hat{C}_k^+ \hat{C}_{k'}\} &= \hat{C}_k^+ \hat{C}_{k'} + \hat{C}_k \hat{C}_{k'}^+ = \delta_{kk'} \\ \{\hat{C}_k^+ \hat{C}_{k'}^+\} &= \{\hat{C}_k \hat{C}_{k'}\} = 0 \quad (k = i\alpha\sigma) \end{aligned} \quad (1)$$

The hamiltonian of the system can be presented as:

$$\hat{H} = \hat{h} + \hat{g} \quad (2)$$

where  $\hat{h}$  is the mono-electronic part of  $\hat{H}$ , and  $\hat{g}$  is the interelectron repulsion.

Secondary quantization equivalent of Eq. (2) is the following:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{ex}^P + \hat{H}_{tr} \quad (3)$$

where  $\hat{H}_0$  includes all intraatomic interactions and the Coulomb interatomic interaction. The last two terms are the following:

1) Interatomic potential exchange interaction:

$$\hat{H}_{ex}^P = \sum_{i < j} \sum_{\alpha\beta} \sum_{\sigma\sigma'} J(i\alpha, j\beta) \hat{C}_{i\alpha\sigma'}^+ \hat{C}_{j\beta\sigma}^+ \hat{C}_{i\alpha\sigma} \hat{C}_{j\beta\sigma'} \quad (4)$$

where  $J(i\alpha, j\beta)$  is the exchange integral linking  $i\alpha$  and  $j\beta$  orbitals.

2) Electron transfer Hamiltonian:

$$\hat{H}_{tr} = \sum_{i < j} \sum_{\alpha\beta} t(i\alpha, j\beta) \sum_{\sigma} \hat{C}_{i\alpha\sigma}^+ \hat{C}_{j\beta\sigma} \quad (5)$$

where  $t(i\alpha, j\beta) \equiv t(i\alpha \leftarrow j\beta)$  is the transfer integral.

The next important step is to pass from the fermion operators to the spin operators in  $\hat{H}_{ex}$ . One can see that for the half-filled orbitals the following relations of equivalence are valid:

$$\begin{aligned} \hat{C}_{i\alpha\downarrow}^+ \hat{C}_{i\alpha\uparrow} &= \hat{S}_{i\alpha}^-; \quad \hat{C}_{i\alpha\uparrow}^+ \hat{C}_{i\alpha\downarrow} = \hat{S}_{i\alpha}^+; \quad \hat{S}^{\pm} = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y \\ \hat{N}_{i\alpha\uparrow} - \hat{N}_{i\alpha\downarrow} &= 2\hat{S}_{i\alpha z}; \quad \hat{N}_{i\alpha\uparrow} + \hat{N}_{i\alpha\downarrow} = 1 \end{aligned} \quad (6)$$

In fact the matrix of  $\hat{S}^-$  spin operators in the basis  $|SM\rangle$  ( $S = 1/2, M = \pm 1/2$ ) coincides with that of  $\hat{C}_\downarrow^+ \hat{C}_\uparrow$  in the basis in the occupation number representation, etc. Eqs. (6) together with relations (1) make it possible to write:

$$\sum_{\sigma\sigma'} \hat{C}_{i\alpha\sigma'}^+ \hat{C}_{j\beta\sigma}^+ \hat{C}_{i\alpha\sigma} \hat{C}_{j\beta\sigma'} = -\frac{1}{2} - 2\bar{S}_{i\alpha} \bar{S}_{j\beta} \quad (7)$$

where  $\bar{S}_{i\alpha}$  is the spin operator of the electron occupying  $i\alpha$ -orbital.

Now the interatomic exchange Hamiltonian can be expressed as follows:

$$\hat{H}_{ex}^P = - \sum_{i < j} \sum_{\alpha\beta} J(i\alpha, j\beta) \left( \frac{1}{2} + 2\bar{S}_{i\alpha} \bar{S}_{j\beta} \right) \quad (8)$$

It should be emphasized that the hamiltonian (8) acts in the spin-space but not in the space of occupation numbers (on contrary to the original hamiltonian (4) and thus we have derived the spin-hamiltonian of exchange interaction. The crucial point is to pass in Eq. (8) from the single spin operators  $\bar{S}_{i\alpha}$  to the ionic spin operators  $\bar{S}_i = \sum_{\alpha} \bar{S}_{i\alpha}$ . With this aim we introduce some key concepts without rigorous definitions and proofs.

Spin operators  $\bar{S}_i = (\bar{S}_{i\alpha})$  represents the set of so-called irreducible tensor operators [9-15] of the rank 1 and can be expressed in terms of spherical components  $S_q^{(k)}$  (like  $Y_{kq}(\vartheta, \zeta)$  with  $k = 1$ )  $\hat{S}_{\pm 1}^{(1)} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{S}_x \pm i\hat{S}_y)$ ,  $\hat{S}_0^{(1)} = \hat{S}_z$ . For calculation of the matrix elements of irreducible tensors  $\hat{S}_q^{(k)}$  we will use the Wigner-Eckart theorem [9-15] which is of primary importance for the following consideration:

$$\langle S'M' | S_q^{(k)} | SM \rangle = \frac{(-1)^{2k} C_{SMkq}^{S'M'}}{\sqrt{2S'+1}} \langle S' || S^{(k)} || S \rangle \quad (9)$$

In Eq. (9)  $C_{S_1 m_1 S_2 m_2}^{SM}$  are the Clebsch-Gordan coefficients [9],  $\langle S' || S^{(k)} || S \rangle$  is the reduced matrix element. As distinguished from the "genuine" matrix element this quantity (symbolized by the double bars) is independent of  $M, M'$  and  $q$  enumerating the set of matrix elements in (9). The main advantage of the Wigner-Eckart theorem is that this theorem shows that the matrix elements of an irreducible tensor are not independent. As one can see from Eq. (9) all  $(2S+1)(2S'+1)(2k+1)$  matrix elements are interrelated and only one parameter, namely reduced matrix element is to be calculated. Since Clebsch-Gordan coefficients are well known this can be made by evaluation only one matrix element in (9). It should be stressed that the Wigner-Eckart theorem is valid for

the irreducible tensors of arbitrary nature. These can be related to the full spin of the system or to one of the interacting ions (or electrons). In more complex cases operator  $S_q^{(k)}$  can be constructed from the products of spin operators belonging to different ions or electrons (see Sec. 4).

Using the Wigner-Eckart theorem one can find the matrix element of  $\bar{S}_{i\alpha} \bar{S}_{j\beta}$  in basis set of uncoupled spins of ions:

$$\begin{aligned} & \left\langle S_1 m'_1 \dots S_i m'_i \dots S_j m'_j \dots S_N m'_N \left| \bar{S}_{i\alpha} \bar{S}_{j\beta} \right| S_1 m_1 \dots S_i m_i \dots S_j m_j \dots S_N m_N \right\rangle = \\ & = \left( [S_i][S_j] \right)^{-1/2} \left\langle S_i \left\| S_{i\alpha}^{(1)} \right\| S_i \right\rangle \left\langle S_j \left\| S_{j\beta}^{(1)} \right\| S_j \right\rangle \times \\ & \quad \times \sum_{\gamma} C_{S_i m_i 1 \gamma}^{S_i m'_i} C_{S_j m_j 1 \gamma}^{S_j m'_j} \prod_{f=i, j}^N \delta_{m'_f m_f} \end{aligned} \quad (10)$$

where the notator  $[S_i] = (2S_i + 1)$  is used. Similar equation can be found for the matrix element of the operator  $\bar{S}_i \bar{S}_j$  (total spin of ions). Comparing these expressions one can find the following operator relation between the one-electron and total spin operator products:

$$\bar{S}_{i\alpha} \bar{S}_{j\beta} = \frac{\left\langle S_i \left\| S_{i\alpha}^{(1)} \right\| S_i \right\rangle \left\langle S_j \left\| S_{j\beta}^{(1)} \right\| S_j \right\rangle}{\left\langle S_i \left\| S_i^{(1)} \right\| S_i \right\rangle \left\langle S_j \left\| S_j^{(1)} \right\| S_j \right\rangle} \bar{S}_i \bar{S}_j \quad (11)$$

The reduced matrix elements in Eq. (11) are found to be [9]:

$$\begin{aligned} \left\langle S_i \left\| S_i^{(1)} \right\| S_i \right\rangle &= [S_i(S_i + 1)(2S_i + 1)]^{1/2} \\ \left\langle S_i \left\| S_{i\alpha}^{(1)} \right\| S_i \right\rangle &= \frac{1}{2} \left[ \frac{(n_i + 1)(n_i + 2)}{n_i} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (12)$$

where  $n_i$  is the number of half-filled orbitals of  $i$ -th center. Using eqs. (11) and (12) one can conclude finally, that:

$$\bar{S}_{i\alpha} \bar{S}_{j\beta} = \frac{1}{n_i n_j} \bar{S}_i \bar{S}_j \quad (13)$$

and hence the interatomic exchange hamiltonian takes the form:

$$\hat{H}_{\text{ex}}^{\text{P}} = - \sum_{i < j} \sum_{\alpha\beta} J(i\alpha, j\beta) \left( \frac{1}{2} + 2 \bar{S}_{i\alpha} \bar{S}_{j\beta} \right) \quad (14)$$

where:

$$J_{ij}^P = \frac{1}{4S_i S_j} \sum_{\alpha\beta} J(i\alpha, j\beta) \quad (15)$$

is the total exchange parameter expressed in terms of biorbital contributions corresponding to all possible pathways.

In order to consider many-electron problem of kinetic exchange let us treat all intraatomic terms of  $H$  as the zero-th order Hamiltonian and all interatomic terms as a perturbation. Interatomic coulomb interaction and  $\hat{H}_{ex}^P$  contributing in the first order of perturbation theory have been already considered. Now we focus on the term  $\hat{H}_{tr}$  which have only off-diagonal matrix elements and hence contributes in the second order only. Just this term is responsible for the kinetic exchange. Omitting some details of calculations one can represent the effective second order Hamiltonian as follows:

$$\hat{H}_{eff} = - \sum_{i<j} \sum_{\alpha\beta} t^2(i\alpha, j\beta) \times \sum_{\sigma\sigma'} \left[ \frac{\hat{C}_{i\alpha\sigma}^+ \hat{C}_{i\alpha\sigma'} \hat{C}_{j\beta\sigma} \hat{C}_{j\beta\sigma'}^+}{\epsilon(i\alpha \rightarrow j\beta)} + \frac{\hat{C}_{j\beta\sigma}^+ \hat{C}_{j\beta\sigma'} \hat{C}_{i\alpha\sigma} \hat{C}_{i\alpha\sigma'}^+}{\epsilon(i\alpha \leftarrow j\beta)} \right] \quad (16)$$

where  $\epsilon(i\alpha \leftrightarrow j\beta)$  is the excitation energy corresponding to the  $i\alpha \leftrightarrow j\beta$  transfer process (mainly intraatomic Coulomb repulsion and intraatomic exchange).

Passing once more to the total spin operators one can write down finally the following spin Hamiltonian for the kinetic exchange:

$$\hat{H}^k = -2 \sum_{i<j} S_i S_j J_{ij}^k - 2 \sum_{i<j} J_{ij}^k \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (17)$$

where

$$J_{ij}^k = - \frac{1}{4S_i S_j} \sum_{\alpha=1}^{n_i} \sum_{\beta=1}^{n_j} t^2(i\alpha, j\beta) \left[ \frac{1}{\epsilon(i\alpha \rightarrow j\beta)} + \frac{1}{\epsilon(i\alpha \leftarrow j\beta)} \right] \quad (18)$$

is a kinetic exchange parameter.

The constant terms in  $\hat{H}^k$  and  $\hat{H}^P$  can be omitted in the magnetic problem of exchange clusters (they are important in the mixed-valence systems). In this way we can find the full exchange Hamiltonian for clusters consisting of many-electron ions:

$$\hat{H} = -2 \sum_{i<j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (19)$$

where  $J_{ij} = J_{ij}^P + J_{ij}^k$  is the multielectron exchange parameter containing both contributions.

The concept of the effective hamiltonian is very useful. In fact, exchange hamiltonian operates in spin-space and allows to find the low lying levels using very powerful techniques of irreducible tensor operators.

Summarizing the results so far discussed one should underline the main condition of applicability of the HDVV model: the interaction ions are supposed to possess orbitally nondegenerated (pure spin) states. Under this condition spin-orbital interaction in constituent ions is suppressed. It should be also noted that in deriving HDVV hamiltonian the bielectronic potential exchange ( $H_P$ ) is taken into account in the first order perturbation theory, meanwhile the transfer processes ( $H_{tr}$ ) are considered as the second order perturbation.

## 2. Non Heisenberg Exchange Interactions

Contributions to spin-hamiltonian arising from spin-orbital interaction and high-order perturbations are called non-Heisenberg interaction. Being relatively small these interactions play an important role in many physical manifestations of exchange interactions. In this section we introduce non-Heisenberg exchange interactions without rigorous justifications of the corresponding spin-hamiltonians. These interactions can not be described by isotropic exchange hamiltonian (19).

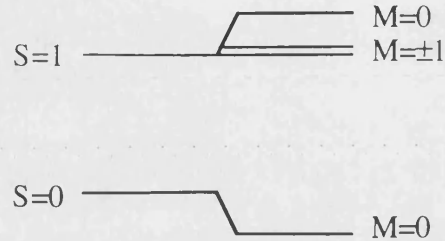
1) Antisymmetric (AS) exchange can be described by the effective spin-hamiltonian

$$\hat{H}_{AS} = \sum_{ij} \vec{G}_{ij} [\vec{S}_i \times \vec{S}_j] \quad (20)$$

Where  $\vec{G}_{ij}$  is an antisymmetric  $\vec{G}_{ij} = -\vec{G}_{ji}$  vector and  $[\vec{S}_i \times \vec{S}_j]$  is the vector product of  $\vec{S}_i$  and  $\vec{S}_j$  vectors. This kind of interaction was introduced phenomenologically by Dzyaloshinskii from the macroscopic point of view [16] for explaining weak ferromagnetism of  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Moriya [17] developed the microscopic theory of the AS parameter. AS exchange arises from the spin-orbit mixing of the ground state with the excited one, the last is mixed with the ground state of the another ion by the exchange interaction, so  $G \approx J \Delta g / g$  where  $\Delta g$  is the anisotropic contribution to the g-factor ( $\Delta g = \lambda$  spin orbit interaction parameter). Spin-hamiltonian of AS exchange can also be deduced from the original dipole-dipole interactions between the electronic shells of interacting ions. The general symmetry rules determining the contributions of AS exchange in the dimeric systems have been formulated by Bencini and Gatteschi [3]. One can see that for the transition metals AS exchange ranges from 1 to 10% of isotropic exchange.

The main physical manifestation of the AS exchange can be exemplified by the simple case of unsymmetric  $d^1$ - $d^1$ -dimer with the antiferromagnetic isotropic exchange and n-fold axis ( $n > 2$ ) along  $d^1$ - $d^1$  direction [3]. In this case AS exchange is axial and mixes spin-singlet and spin-triplet states with the same M (i.e.  $|00\rangle$  and  $|10\rangle$ ) giving

rise to zero-field splitting of the  $S = 1$  level with the negative  $D$  parameter ( $G = G_z$ ) (Scheme 1)  $D = G^2/8J$ .



Scheme 1

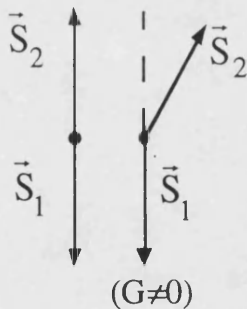
in the conventional zero-field splitting hamiltonian

$$\hat{H} = D[\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)] \quad (21)$$

Zeeman splitting does depend on the direction of the magnetic field relative to  $C$ -axis. Therefore as distinguished from the Heisenberg' exchange the AS exchange should be referred to as an anisotropic exchange. Due to the admixture ( $-G/J$ ) of  $S = 1$  state in the  $S = 0$  the mean value of  $S_x^2$ ,  $S_y^2$  in the ground state prove to be non zero. Defining

$$\langle S_{\perp} \rangle \equiv \sqrt{\langle 00 | S_x^2 + S_y^2 | 00 \rangle}$$

one can find that  $\langle S_{\perp} \rangle = \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{G}{J}$ .



Scheme 2

Effect can be pictorially presented as shown in Scheme 2. Isotropic antiferromagnetic exchange results in the full compensation of the magnetic moment in the ground state (classical vectors  $\vec{S}_1$  and  $\vec{S}_2$  are antiparallel). Since  $\langle S_{\perp} \rangle \neq 0$  AS exchange leads to the inclination (canting) of  $\vec{S}_1$  respectively  $\vec{S}_2$  in such a way that for classical spin model (that is of course too rough for  $S_i = 1/2$  spins)  $\langle S_z \rangle = \sqrt{S_i(S_i + 1)}$  and  $\text{tg } \alpha = G/2J\sqrt{6}$ .

In fact, we arrive to a conclusion that AS exchange leads to a weak ferromagnetism in the antiferromagnetic systems. The effect of perpendicular magnetization (spin canting) depends on the ratio  $G/J$ , i.e. on competition between AS exchange and isotropic antiferromagnetic exchange resulting in the strictly antiparallel spin alignment. This competition determines also the effective magnetic anisotropy of the system related to the  $D$  parameter.



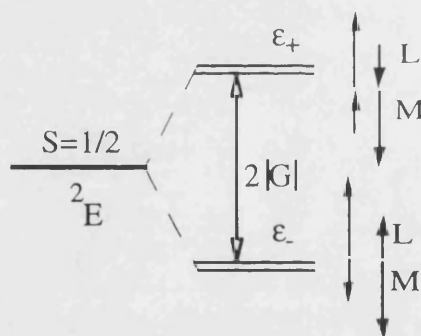
The another example we address to represents the trinuclear clusters. Let us consider the simplest case of a regular  $S_i = 1/2$  triangle with the only exchange parameter  $J$ :

$$H = -2J(S_1S_2 + S_1S_3 + S_2S_3) \quad (22)$$

The energy levels are

$$E(S) = -J [S(S+1) - S_1(S_1+1) + S_2(S_2+1) + S_3(S_3+1)] \quad (23)$$

The antiferromagnetic ground state  $S = 1/2$  proves to be double degenerate ( $S_{12} = 0$  and 1). Consideration of the Heitler-London scheme for a regular triangle showed that this degeneracy is not accidental and closely related to the orbital degeneracy of the collective states. In fact, the double degenerate ground state can be described as the orbital  ${}^2E$  doublet of the  $C_{3V}$  group [4,5], meanwhile  $S = 3/2$  level is orbitally nondegenerate ( ${}^4A_2$ ). The last corresponds to a ferromagnetic spin alignment, meanwhile  $S = 1/2$  states are spin-frustrated (see [18]). In fact, for  $S = 1/2$  state of the triangle the fully antiparallel spin alignment in all three pairs proves to be impossible. This is closely related to the orbital degeneracy due to the presence of several kinds of spin arrangement. Similar to the case of a dimer, AS exchange mixes the  $S = 3/2$  and  $S = 1/2$  leading to a second order zero-field splitting of  $S = 3/2$  levels. The parameter  $D$  being of the order of  $G^2/J$ . The most important result is that the spin-doublet states  ${}^2E$  are subjected to the first order splitting as shown in Scheme 3,  $G = \sqrt{3}(G_{12}^z + G_{23}^z + G_{31}^z)$  being the effective parameter of the AS exchange.

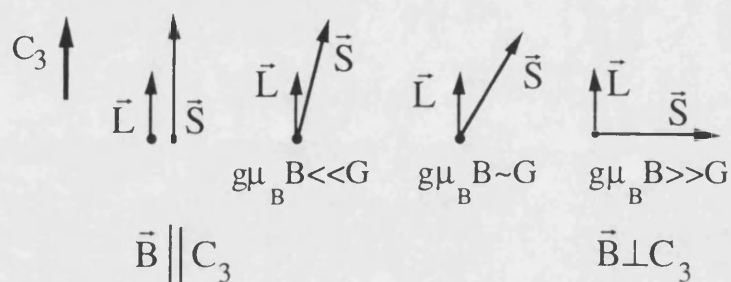


Scheme 3

Since only  $Z$  components of  $\vec{G}_{ij}$  are involved it can be said that the AS exchange vector for a trigonal system is directed along  $C_3$  axis. Two states with  $S_{12} = 0$  and  $S_{12} = 1$  are mixed forming the new states associated with orbital angular momentum  $L_z = \pm 1$  along  $C_3$  as one can expect for  ${}^2E$  orbital doublet. In this regard, AS exchange for  ${}^2E$  is equivalent to the spin-orbit interaction (with positive  $\lambda$  for Scheme 3). It should be noted that the ground state of the constituent ions have been assumed to be pure spin states, so the effective spin-orbit interaction for  ${}^2E$  of a trimer is reduced. The presence of spin orbital interaction explains the origin of the anisotropy caused by the AS exchange. In fact spin of the system itself follows freely the direction of the applied magnetic field and a pure spin system is always magnetically isotropic. As far as the AS exchange is involved spin proves not to be free and aligns parallel or antiparallel to the

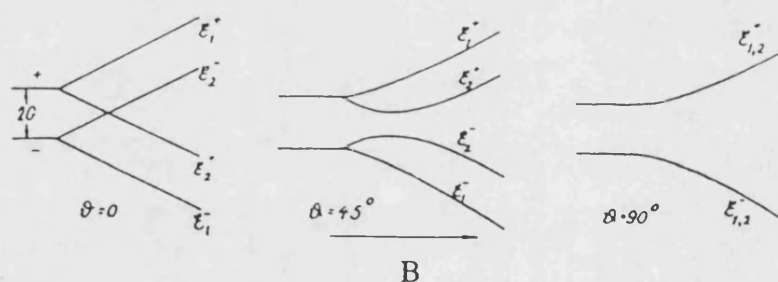


axis of AS exchange or angular orbital moment. In parallel field ( $\vec{B} \parallel C_3$ ) each doublet ( $\epsilon_+, \epsilon_-$ ) is split as in the case of isotropic system because  $M = \pm 1/2$  states are "prepared" by AS exchange (Scheme 4). Weak perpendicular field is unable to break spin-orbit coupling and to incline spin, as a result the magnetic susceptibility in this case is strongly reduced. Only strong perpendicular field produces new axis of spin quantization resulting in restoration of normal magnetic moment.



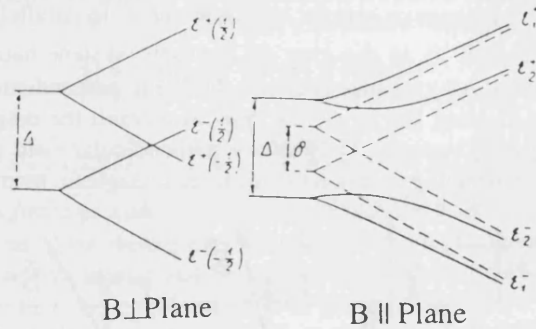
Scheme 4

The picture of Zeeman levels (Scheme 5) illustrates this conclusion.



Scheme 5

Let us suppose that the triangle is slightly distorted so that, say  $J_{12} \neq J_{13} = J_{23}$ ,  $\delta = |J_{13} - J_{12}|$  being the distortion exchange parameter. One can arrive to the conclusion that the distortion modifies the gap between two low-lying doubled so that now this gap is  $2\Delta = 2\sqrt{G^2 + \delta^2}$  and thus includes both contributions of AS exchange and distortion. From the point of view of orbital symmetry the distortion removes the orbital degeneracy of  ${}^2E$  quenching thus the orbital moment. In fact, the energy levels in parallel field are unaffected by distortion while in perpendicular the Zeeman splitting pattern shows partially defroze magnetic moment (compare Schemes 5 and 6). In the limiting case  $\delta \gg G$  the AS exchange proves to be reduced and the system becomes isotropic.



Scheme 6

Summarizing the results so far discussed we arrive to the conclusion that the AS exchange (even being small) plays an important role determining the magnetic anisotropy of the system. In this respect a special role of the topology of the exchange system should be underlined.

2) Anisotropic exchange interaction.

$$\hat{H}_{AN} = -2J^z S_1^z S_2^z - 2J^x S_1^x S_2^x - 2J^y S_1^y S_2^y \quad (24)$$

where  $J^x$ ,  $J^y$  and  $J^z$  are the anisotropic exchange parameters. This interaction arises in the second order perturbation theory with respect to spin-orbital interaction. The amount of anisotropy may be estimated as  $J(\Delta g/g)^2$  where  $J$  is the isotropic exchange parameter. As one can see the anisotropic exchange closely related to the single ion anisotropy arising from the second order spin orbital effect. Providing  $J^x = J^y = J^z$  this hamiltonian passes into isotropic one, if  $J^z \neq J^x = J^y$  we have axial symmetry ( $J^z \neq 0$ ,  $J^x = J^y = 0$ -Ising model,  $J^z = 0$ ,  $J^x = J^y \neq 0$ , XY-model). It should be noted that both interactions (20) and (24) are anisotropic, but this will be used for (24) only.

3) Biquadratic exchange has been introduced by Shrodinger [19] and considered in [20, 4, 5] in detail. For a dimeric system spin-hamiltonian of the biquadratic exchange is

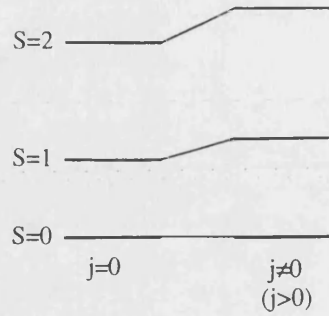
$$\hat{H} = -j(\vec{S}_a \vec{S}_b)^2 \quad (25)$$

where the parameter  $j$  is about  $0.01|J|$ . Since the hamiltonian (25) contains the scalar product of spin operators the biquadratic exchange should be referred to as the high order isotropic contribution to the HDVV model. The eigen-values of the full hamiltonian of a dimer ( $S_a = S_b = S_0$ ) including both Heisenberg' and biquadratic exchange are the following.

$$\epsilon(S) = -J S(S+1) - \frac{1}{4} j S^2 (S+1)^2 \quad (26)$$

where the additive (spin-independent) contribution is omitted and  $J = J - jS_0(S_0 + 1)$  is the isotropic exchange parameter modified by the biquadratic exchange. From Eq. (26) one can deduce the main consequence of biquadratic exchange for the dimers.

Inclusion of  $H'$  leads to a deviation from the Lande' rule as illustrated in Scheme 12 for a simple case  $S_0 = 1$ .

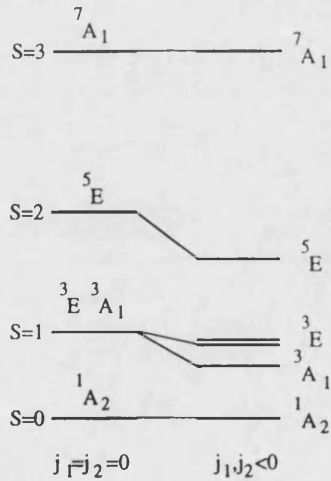


Scheme 7

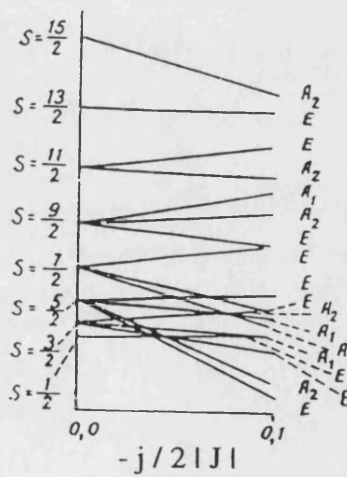
For the trimeric systems the biquadratic exchange hamiltonian is more complicated and involves both two-spin and three-spin contributions

$$\hat{H} = -j_1 [(\bar{S}_1 \bar{S}_2)^2 + (\bar{S}_1 \bar{S}_3)^2 + (\bar{S}_2 \bar{S}_3)^2] - j_2 [(\bar{S}_1 \bar{S}_2)(\bar{S}_1 \bar{S}_3) + (\bar{S}_1 \bar{S}_3)(\bar{S}_1 \bar{S}_2) + \text{etc}] \quad (27)$$

The main manifestation of the biquadratic exchange in the trinuclear cluster we demonstrate for the case of  $S_0 = 1$  trimer with the  $(S_{12})S_0$  states: (0) 1, (1) 0, (1) 1, (1) 2, (2) 1, (2) 2, (2) 3, the energy levels being independent of  $S_{12}$  (Eq. (23)). Consideration of the orbital symmetry shows that three  $S = 1$  states represents  ${}^3A_1$  orbital singlet and the orbital doubled  ${}^3E$ , meanwhile two  $S = 2$  states are the  ${}^5E$  doublet as shown in Scheme 8. One can see that the levels with  $S = S_{\max}$  ( ${}^7A_1$ ) and  $S = S_{\min}$  ( ${}^1A_2$ ) are unaffected by the biquadratic exchange. The last causes the



Scheme 8



Scheme 9

splitting of accidentally degenerate spin-triplets into the terms of the system. These splittings as well as their shifts can be detected by the neutron scattering technique [22]. Griffith [13] considered biquadratic exchange in a series of trimeric and tetrameric systems. The influence of biquadratic exchange can be significant for the high constituent spins. Correlation diagram ( $\epsilon(S)$  vs.  $j/J$ ) for  $S_i = 5/2$  (Scheme 9) shows that  $-j/2J \approx 0.04$  is a crossover point where the antiferromagnetic ground state  $S = 1/2$  (specific for the Heisenberg's model) is changed by the intermediate  $S = 5/2$  state ( $S = 3/2$  is always an excited one).

High order exchange interactions and related symmetry properties have been considered in [21].

### 3. Computational approach: method of the irreducible tensor operators

In some simple cases calculations of the spin levels for the isotropic exchange can be performed using the well known Kambe's method [2]. This method works when the exchange hamiltonian can be expressed through an appropriate set of the intermediate spin operators  $\hat{S}_{ij}^2$  and the spin-functions are the eigen-functions of these operators (for example for a triangle with one distorted side, square planar tetramer, etc.). The number of such kind systems is limited and even in the relatively simple case of a fully distorted triangle ( $J_{12} \neq J_{13} \neq J_{23}$ ) the calculations of the spin levels become cumbersome. Consideration of anisotropic interactions and/or for high-nuclearity systems proves to be unresolvable problem. Here we describe briefly a very efficient computational approach based on the theory of irreducible tensors permitting to solve the exchange problem for high-nuclearity clusters with allowance both isotropic and anisotropic exchange interactions. The wide domain of related problems should be mentioned: magnetic resonances, inelastic neutron scattering, problem of mixed valence in complex clusters. With the use of the irreducible tensor operators the impressive results have been obtained in calculation of spin-levels of high-nuclearity exchange clusters (see [18] and references therein). At the same time the use of the angular momentum technique is very efficient in the problem of mixed valence in high-nuclearity clusters.

Practical possibilities of this approach are restricted only by the computer's capacity. The full and rigorous presentation can be found in [3-5, 15, 9-14], here we give only selected receipts of the use.

From these product the high-order irreducible tensors  $S_q^{(k)}$  can be constructed using the procedure of angular momenta coupling:

$$S_q^{(k)} = \sum_{q_1 q_2} S_{q_1}^{(k_1)} S_{q_2}^{(k_2)} C_{k_1 q_1 k_2 q_2}^{k q} \quad (28)$$

where  $C_{k_1 q_1 k_2 q_2}^{kq}$  are the Clebsh-Gordan coefficients [9],  $k_1$ ,  $k_2$  and  $k$  satisfy the triangle condition (rule of the angular momenta addition):  $k_1 + k_2 \geq k \geq |k_1 - k_2|$  and  $q_1 + q_2 = q$  (otherwise  $C_{k_1 q_1 k_2 q_2}^{kq} = 0$ )

Let us consider now the matrix elements of the irreducible tensor operators in the basis set of spin functions  $|\bar{S}SM\rangle$ . These functions belong to the full spin of the system and its projection  $M$ . The quantum number  $\bar{S}$  represents in fact the set of intermediate spin in the spin coupling scheme to give full spin  $S$ . For example, for three-spin system (with spins  $S_1, S_2, S_3$ ) the appropriate labeling is:

$$|S_1 S_2 (S_{12}) S_3 SM\rangle \equiv |S_{12} SM\rangle \quad (29)$$

showing that the spin coupling procedure is made in two steps: firstly  $S_1$  and  $S_2$  are coupled to give  $S_{12} = \bar{S}$  and then  $S_3$  is added to give  $S$ . We say that  $\bar{S}$  relate to the "internal" structure of the spin-function possessing to the "main" quantum numbers  $SM$ .

Let us consider two irreducible tensors  $\hat{S}^{(k_1)}(1)$  and  $\hat{S}^{(k_2)}(2)$  belonging, for instance, to two ions 1 and 2 (symbols in parentheses). Using the rule of coupling (28) one can construct the irreducible tensor  $\hat{S}_q^{(k)}(1,2)$  which will be denoted as

$$\left\{ \hat{S}^{(k_1)}(1) \otimes \hat{S}^{(k_2)}(2) \right\}_q^{(k)} \quad (30)$$

The symbol  $\otimes$  denotes the tensor product or (that is the same) applications of the rule (28). Later on we show that the different kinds of tensor products (double tensor operators) are associated with the isotropic and anisotropic exchange interactions.

The system we consider now consists of two spins  $S_1$  and  $S_2$  (different in general) and the spin functions are  $|S_1 S_2 SM\rangle \equiv |SM\rangle$ . Since  $\hat{S}_q^{(k)}(1,2)$  is the irreducible tensor we can apply the Wigner-Eckart theorem gives:

$$\begin{aligned} \langle S M' | \left\{ \hat{S}^{(k_1)}(1) \otimes \hat{S}^{(k_2)}(2) \right\}_q^{(k)} | SM \rangle &= (-1)^{2k} C_{SMkq}^{SM'} [S]^{-1/2} \times \\ &\times \langle S | \left\| \left\{ \hat{S}^{(k_1)}(1) \otimes \hat{S}^{(k_2)}(2) \right\}^{(k)} \right\| S \rangle \end{aligned} \quad (31)$$

Now the problem in question is how to evaluate the reduced matrix element of the double tensor operator  $\left\{ \hat{S}^{(k_1)}(1) \otimes \hat{S}^{(k_2)}(2) \right\}^{(k)}$ . We know very well how the spin operators of each particle act in their own separated spin spaces  $(|S_1 m_1\rangle, |S_2 m_2\rangle)$ . The complexity of the problem lies in the fact that the operator couples two spins 1 and 2 and the wave functions belong to the coupled spins also. This problem (which is

immanent for all kinds of exchange interactions in spin-systems) can be solved using the so-called decoupling procedure. The important result is the following:

$$\left\langle S_1 S_2 S' \left\| \left\{ \hat{S}^{(k_1)}(1) \otimes \hat{S}^{(k_2)}(2) \right\}^{(k)} \right\| S_1 S_2 S \right\rangle =$$

$$([S][S']][k])^{1/2} \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k \\ S_1' & S_2' & S' \\ S_1 & S_2 & S \end{Bmatrix} \left\langle S_1 \left\| \hat{S}^{(k_1)} \right\| S_1 \right\rangle \left\langle S_2 \left\| \hat{S}^{(k_2)} \right\| S_2 \right\rangle \quad (32)$$

In Eq. (31)  $\begin{Bmatrix} \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet \end{Bmatrix}$  is the so-called 9j symbol. This symbol appears as a

coefficient of transformation which connects four-spin wave functions corresponding to different coupling schemes. For example when we pass from  $(S_{12})(S_{34})$  to  $(S_{13})(S_{24})$  schemes we have:

$$\left\langle S_1 S_2 (S_{12}) S_3 S_4 (S_{34}) SM \left\| S_1 S_3 (S_{13}) S_2 S_4 (S_{24}) SM \right\rangle =$$

$$([S_{12}][S_{13}][S_{24}][S_{34}])^{1/2} \begin{Bmatrix} S_1 & S_2 & S_{12} \\ S_3 & S_4 & S_{34} \\ S_{13} & S_{24} & S \end{Bmatrix} \quad (33)$$

where the triangle conditions must be satisfied for three-spin couplings ( $S_1 + S_2 = S_{12}$ , etc.). The properties of the 9j symbols are described in details (see for example [15]). In view of the practical bias of this section it should be noted only that 9j-symbols are tabulated and can be easily calculated.

The main significance of Eq. (32) is that the decoupling of interacting spins is made. In fact, the right side of (32) does contain the reduced matrix elements of individual (but not coupled!) particles 1 and 2. Depending on the ranks  $k_1$ ,  $k_2$  and  $S_1$ ,  $S_2$  these matrix elements are the following ( $k \leq 2$ ):

$$\left\langle S \left\| \hat{S}^{(0)} \right\| S \right\rangle = [S], \quad \left\langle S \left\| \hat{S}^{(1)} \right\| S \right\rangle = (S(S+1)[S])^{1/2}$$

$$\left\langle S \left\| \hat{S}^{(2)} \right\| S \right\rangle = (1/\sqrt{6})[(2S+3)(S+1)(2S+1)S(2S-1)]^{1/2} \quad (34)$$

Finally the selection rule for a reduced matrix element of a double tensor operator should be noted: this matrix element is non-zero if  $k_1 \leq 2S_1$ ,  $k_2 \leq 2S_2$ . Let us consider now some selected cases of application of the decoupling formula (32) relating to particular spin-interactions including both Heisenberg's type exchange and non-Heisenberg's interactions.

1) isotropic exchange can be expressed in terms of scalar tensor product ( $k = 0$ ) of two first order ( $k_1 = k_2 = 1$ ) tensors.

$$\bar{S}_1 \bar{S}_2 = -\sqrt{3} \left\{ \hat{S}^{(1)}(1) \otimes \hat{S}^{(1)}(2) \right\}^{(0)} \quad (35)$$

Since  $k = 0$  the 9j-symbol with one zero appears in (32) and can be reduced to the so-called 6j-symbol [9]

$$\begin{Bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ S_1 & S_2 & S \\ S_1 & S_2 & S \end{Bmatrix} = (-1)^{S_1+S_2+S+1} (3[S])^{-1/2} \begin{Bmatrix} S_2 & S_1 & S \\ S_1 & S_2 & 1 \end{Bmatrix} \quad (36)$$

The condition  $S' = S$  is fulfilled and we find:

$$\begin{aligned} \langle SM | -2J\bar{S}_1\bar{S}_2 | SM \rangle &= 2\sqrt{3} \langle SM | \{ \hat{S}^{(1)}(1) \otimes \hat{S}^{(1)}(2) \}^{(0)} | SM \rangle = \\ &- J [ S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1) ] \end{aligned} \quad (37)$$

Of course this simple result can be obtained without application of irreducible tensors, later on we show how to apply this approach to the complex systems using its full advantage.

2) biquadratic exchange for a homonuclear dimer ( $S_1 = S_2 = S_0$ ) can be expressed in terms of scalar tensor product of second order tensors [4,5] ( $k_1 = k_2 = 2, k = 0$ ):

$$\sqrt{5} \{ \hat{S}^{(2)}(1) \otimes \hat{S}^{(2)}(2) \}^{(0)} = (\bar{S}_1\bar{S}_2)^2 + \frac{1}{2}(\bar{S}_1\bar{S}_2) - \frac{1}{3}S_0^2(S_0+1)^2 \quad (38)$$

The spin-hamiltonian of the biquadratic exchange can be expressed as:

$$\begin{aligned} -j(\bar{S}_1\bar{S}_2)^2 &= -j \left[ \sqrt{5} \{ \hat{S}^{(2)}(1) \otimes \hat{S}^{(2)}(2) \}^{(0)} + \frac{\sqrt{3}}{2} \{ \hat{S}^{(1)}(1) \otimes \hat{S}^{(1)}(2) \}^{(0)} \right] + \\ &+ \frac{1}{3}jS_0^2(S_0+1)^2 \end{aligned} \quad (39)$$

The matrix element of  $\{ \hat{S}^{(1)} \otimes \hat{S}^{(1)} \}^{(0)}$  has been already calculated and using (31) one can made the decoupling in the first term of (39) and finally we find:

$$\begin{aligned} \langle SM | \{ \hat{S}^{(2)}(1) \otimes \hat{S}^{(2)}(2) \}^{(0)} | SM \rangle &= \\ &= \delta_{SS} [S] \frac{1}{6} \left[ (2S_0+3)(S_0+1)(2S_0+1)S_0(2S_0-1) \right] \begin{Bmatrix} 2 & 2 & 0 \\ S_0 & S_0 & S \\ S_0 & S_0 & S \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (40)$$

3) antisymmetric exchange can be expressed through the first order tensor product:

$$[\bar{S}_1 \times \bar{S}_2]_q = -i\sqrt{2} \{ \hat{S}^{(1)}(1) \otimes \hat{S}^{(1)}(2) \}_q^{(1)} \quad (41)$$

where  $q = \pm 1, 0$  enumerates cyclic compounds of vector product in (41). The decoupling can be made in the same way.



4) operators  $\hat{S}_q^{(1)}(1), \hat{S}_q^{(1)}(2), (\text{or } \hat{S}_x(i), \hat{S}_y(i), \hat{S}_z(i))$  belonging to the ions 1 and 2. These operators appear in Zeeman interaction ( $S_x, g_{xy}, H_y$  etc), hyperfine (electron-nuclear) interactions [21], matrix elements on the inelastic neutron scattering on the exchange clusters [22] and in many others problems. The reduced matrix elements of  $\hat{S}_q^{(1)}(1)$  can be obtained from (31) if we put  $k_1 = 1, k_2 = 0, k = 1$ . The result is:

$$\begin{aligned} \langle S_1 S_2 S \| \hat{S}_q^{(1)}(1) \| S_1 S_2 S \rangle &= \\ &= (-1)^{S_1 + S_2 + S + 1} [S_1(S_1 + 1)(2S_1 + 1)[S][S']]^{1/2} \begin{Bmatrix} S' & S & 1 \\ S_1 & S_1 & S_2 \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (42)$$

where  $S', S$  and  $1$  must satisfy the triangle condition.

5) Anisotropic exchange interaction: with the hamiltonian (24) including all different  $J^\alpha$ . Passing to the cyclic basis for  $\hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$  we express (24) in terms of products  $\hat{S}_{q_1}^{(1)}(1) \hat{S}_{q_2}^{(1)}(2)$ . Each of this product is not an irreducible tensor and thus the Wigner-Eckart theorem can not be applied directly. Using the reversed transformation (28) we can express each product (fixed  $q_1, q_2$ ) of the first rank tensors in terms of double irreducible operators with  $k = 0, 1, 2$ .

$$\begin{aligned} \hat{S}_{q_1}^{(1)}(1) \hat{S}_{q_2}^{(1)}(2) &= \sum_{kq} \left\{ \hat{S}^{(1)}(1) \otimes \hat{S}^{(1)}(2) \right\}_q^{(k)} C_{kq_1 kq_2}^{kq} \equiv \\ &\equiv \sum_{kq} T_q^{(k)}(1, 2) C_{kq_1 kq_2}^{kq} \end{aligned} \quad (43)$$

Now the Wigner-Eckart theorem can be applied to the irreducible tensors in the right side of (43). The full hamiltonian of the triaxial anisotropic exchange can be presented as:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{AN} &= \frac{2}{\sqrt{3}} (J^x + J^y + J^z) \hat{T}^{(0)}(1, 2) + \\ &+ (J^y - J^x) [\hat{T}_2^{(2)}(1, 2) + \hat{T}_{-2}^{(2)}(1, 2)] + \frac{2}{\sqrt{6}} (J^x + J^y - 2J^z) \hat{T}_0^{(2)}(1, 2) \end{aligned} \quad (44)$$

The first terms in (44) represents the isotropic part of exchange and this terms does not mix different S-states. The second terms ( $\sim \hat{T}_{\pm 2}^{(2)}$ ) mix different S-multiplets according to the rule  $\Delta S = 0, 1, 2$  and  $\Delta M = \pm 2$ , while  $\hat{T}_0^{(2)}$  produces the same mixing of S-states with  $\Delta M = 0$ . The next step of calculation-decoupling can be made similarly to the previous cases:

$$\langle S \| \hat{T}^{(2)} \| S \rangle = (5[S][S'])^{1/2} S_0(S_0 + 1) [S_0] \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 2 \\ S_0 & S_0 & S \\ S_0 & S_0 & S \end{Bmatrix} \quad (45)$$



To extend the present approach to the high-nuclearity systems where this approach provides its full advantage we need to introduce the key concept of the generalized spin-hamiltonian. We show how to define this spin-hamiltonian and how to work with a relatively simple case of a trimeric cluster. In this case the generalized spin hamiltonian looks as follows:

$$\hat{H}_{ef} = \sum_{k_1 k_2 k_3} \sum_{k_2} \sum_{kq} C_q^{(k)}(k_1 k_2 k_{12} k_3) \times \left\{ \left\{ \hat{S}^{(k_1)}(1) \otimes \hat{S}^{(k_2)}(2) \right\}^{(k_{12})} \otimes \hat{S}^{(k_3)}(3) \right\}_q^{(k)} \quad (46)$$

This hamiltonian is constructed from the tensor product of the irreducible tensors  $\hat{S}^{(k_1)}(1)$ ,  $\hat{S}^{(k_2)}(2)$  and  $\hat{S}^{(k_3)}(3)$  relating to spins 1, 2 and 3 of the trimer. Each  $\hat{S}^{(k)}(i)$  operates within the basis functions of its own (i-th) spin and thus  $k$ 's should be restricted to  $0 \leq k_1 \leq 2S_1$ ,  $0 \leq k_2 \leq 2S_2$  and  $0 \leq k_3 \leq 2S_3$ . Tensors  $\hat{S}^{(k_1)}$  and  $\hat{S}^{(k_2)}$  are coupled to give an irreducible tensor  $\{\dots\}^{(k_{12})}$ ,  $k_{12} = k_1 + k_2, \dots, |k_1 - k_2|$  operating in the space of spin-functions belonging to spins 1 and 2. The tensor  $\{\dots\}^{(k_{12})}$  is coupled with  $\hat{S}^{(k_3)}$  to give the  $q$ -th component of the irreducible tensor of rank  $k$  ( $k = k_{12} + k_3, \dots, |k_{12} - k_3|$ ). The irreducible tensor  $\{\dots\}_q^{(k)}$  obtained in such a way operates in the full space of three coupled spins (Eq. (29)). Parameters  $C_q^{(k)}(\dots)$  are numbers depending on the symmetry of the system:

The hamiltonian (46) allows to consider all kinds of spin-interactions, particularly exchange interactions in the three spin system. To extract this interactions we have only to substitute the appropriate  $k$ 's and  $q$ 's in (46).

Consider for example isotropic exchange interaction. Comparing the generalized hamiltonian (46) with the isotropic one:  $H = -2J_{12}S_1S_2 - 2J_{13}S_1S_3 - 2J_{23}S_2S_3$ . For all kinds of isotropic exchange interactions  $k = 0$ . Substituting also  $k_1 = k_2 = 1$ ,  $k_{12} = 0$  we obtain:

$$\hat{H}_{12} = C^{(0)}(1100) \left\{ \left\{ \hat{S}^{(1)}(1) \otimes \hat{S}^{(1)}(2) \right\}^{(0)} \otimes \hat{S}^{(0)}(3) \right\}^{(0)} \quad (47)$$

Recalling Eq. (35) and keeping in mind that  $\hat{S}^{(0)}(3)$  is simply the identity operator we can identify  $\hat{H}_{12}$  with  $-2J_{12}\bar{S}_1\bar{S}_2$  in our original exchange hamiltonian if  $C^{(0)}(1100) = 2\sqrt{3}J_{12}$ . Then, putting  $k_1 = 1$ ,  $k_2 = 0$ ,  $k_{12} = 1$ ,  $k_3 = 1$  and  $C^{(0)}(1011) = 2\sqrt{3}J_{13}$  we obtain  $-2J_{13}\bar{S}_1\bar{S}_3$  and in a similar way  $-2J_{23}\bar{S}_2\bar{S}_3$ . The remaining problem now is how to find the matrix elements of  $H_{ef}$  in the basis (29) in order to build the exchange matrix. It turns out that this problem can be solved easily in

general, i.e. for an arbitrary set of  $k$ 's. One should also apply the Wigner-Eckart theorem to  $H_{\text{ef}}$  remembering that for  $k=0$   $S'=S$  and  $C_{SM00}^{\text{SM}}=1$ :

$$\begin{aligned} & \langle S_1 S_2 (S_{12}') S_3 S M | \hat{H}_{\text{ef}} | S_1 S_2 (S_{12}) S_3 S M \rangle = \\ & = \sum_{k_1 k_2 k_3} \sum_{k_{12}} C^{(0)}(k_1 k_2 k_{12} k_3) [S]^{-1/2} \times \\ & \langle S_1 S_2 (S_{12}') S_3 S \left\| \left\{ \hat{S}^{(k_1)}(1) \otimes \hat{S}^{(k_2)}(2) \right\}^{(k_{12})} \otimes \hat{S}^{(k_3)}(3) \right\}^{(0)} \left\| S_1 S_2 (S_{12}) S_3 S \right\rangle \end{aligned} \quad (48)$$

Eq. (48) shows that we have arrived to the problem of decoupling of three spins. From the first glance this problem seems to be intricate, but if we look at Eq. (31) we can see that nothing more has been used to decouple two spins except the fact that  $\hat{S}^{(k_1)}$  and  $\hat{S}^{(k_2)}$  in Eq. (32) are the irreducible tensors. In fact, since both  $\left\{ \hat{S}^{(k_1)}(1) \otimes \hat{S}^{(k_2)}(2) \right\}^{(k_{12})}$  and  $\hat{S}^{(k_3)}$  are the irreducible tensors one can consider aggregate consisting of two spins  $S_1$  and  $S_2$  as first spin, and spin  $S_3$  as the second spin. Now we can explore Eq. (32) for decoupling in (48):

$$\begin{aligned} & \langle S_1 S_2 (S_{12}') S_3 S \left\| \left\{ \hat{S}^{(k_1)}(1) \otimes \hat{S}^{(k_2)}(2) \right\}^{(k_{12})} \otimes \hat{S}^{(k_3)}(3) \right\}^{(0)} \left\| S_1 S_2 (S_{12}) S_3 S \right\rangle = \\ & [S]^{1/2} \begin{Bmatrix} k_{12} & k_3 & 0 \\ S_{12}' & S_3 & S \\ S_{12} & S_3 & S \end{Bmatrix} \langle S_1 S_2 S_{12} \left\| \left\{ \hat{S}^{(k_1)}(1) \otimes \hat{S}^{(k_2)}(2) \right\}^{(k_{12})} \left\| S_1 S_2 S_{12} \right\rangle \langle S_3 \left\| \hat{S}^{(k_3)} \left\| S_3 \right\rangle \end{aligned} \quad (49)$$

In (49) the 9j-symbol contains one zero if we are dealing with the isotropic exchange ( $k=0$ ). Using the property (36) one can reduce 9j-symbol to 6j-symbol. The next two-spin decoupling can be done using the decoupling rule (32) once more and the final result is the following:

$$\begin{aligned} & \langle S_1 S_2 (S_{12}') S_3 S \left\| \left\{ \hat{S}^{(k_1)}(1) \otimes \hat{S}^{(k_2)}(2) \right\}^{(k_{12})} \otimes \hat{S}^{(k_3)}(3) \right\}^{(0)} \left\| S_1 S_2 (S_{12}) S_3 S \right\rangle = \\ & = ([S_{12}][S_{12}'])^{1/2} \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k_{12} \\ S_1 & S_2 & S_{12}' \\ S_1 & S_2 & S_{12} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S_3 & S_{12} & S \\ S_{12} & S_3 & k_3 \end{Bmatrix} \\ & (-1)^{S_{12}+S_3+S+k_3} \delta_{k_{12}k_3} \langle S_1 \left\| \hat{S}^{(k_1)} \left\| S_1 \right\rangle \langle S_2 \left\| \hat{S}^{(k_2)} \left\| S_2 \right\rangle \langle S_3 \left\| \hat{S}^{(k_3)} \left\| S_3 \right\rangle \end{aligned} \quad (50)$$

From Eq. (50) one can see that the two-step decoupling procedure allows to obtain a closed expression for the matrix elements of the generalized spin-hamiltonian of exchange interaction in a trimeric system. At the same time it is clear that the procedure

of decoupling can be automatically extended for evaluation of the matrix elements for the high-nuclearity spin systems. In fact for a cluster consisting of  $N$  ions  $N-1$  steps decoupling procedure is required. The another important observation is that Eq. (50) actually relates to all (but not only Heisenberg's type) exchange interactions. Let us consider for example the biquadratic exchange in a homonuclear trimer ( $S_i = S_0$ ):

$$\hat{H}_{BE} = -j_1(\bar{S}_2\bar{S}_3)^2 - j_2(\bar{S}_1\bar{S}_3)^2 - j_3(\bar{S}_1\bar{S}_2)^2$$

For each  $(\bar{S}_i\bar{S}_j)^2$  one can use its expression in terms of irreducible tensor products.

The matrix elements of all  $\{\hat{S}^{(1)}(i) \otimes \hat{S}^{(1)}(j)\}^{(0)}$  are already found and for all  $\{\hat{S}^{(2)}(i) \otimes \hat{S}^{(2)}(j)\}^{(0)}$  we can use once more the general expression (50). For example, to evaluate  $\{\hat{S}^{(2)}(1) \otimes \hat{S}^{(2)}(2)\}^{(0)}$  one must substitute in (46)  $k_1 = k_2 = 2$ ,  $k_{12} = 0$ ,  $k_3 = 0$ ; etc.

The procedure of successive decoupling can be applied also for the anisotropic exchange hamiltonian (24). In this case one should use  $k = 0$  (isotropic part of  $H_{AN}$ ) and  $k = 2$  ( $q = 0, \pm 2$ ). For the antisymmetric exchange part of (46)  $k = 1$  and two  $k_i$ 's ( $k_i$  and  $k_j$ ) are also 1. The matrix elements of the inelastic neutron scattering can be also calculated as the matrix elements of  $\hat{S}_q^{(1)}$  (or  $S_x, S_y, S_z$ ) from  $H_{ef}$  providing one of  $k$ 's ( $k_i$ ) is 1,  $k = 1$  and all remaining  $k$ 's are zero.

The main advantage of the described approach is that all operations of spin decoupling don't need to write down the spin-functions of the complex systems explicitly, only the sets of intermediate spins appear in calculations.

The approach based on irreducible tensor techniques uses full advantage of the spin-symmetry. In the most important case of the isotropic Heisenberg's type interactions this approach allows to bloc full hamiltonian matrix according to the total spin-values. Use of point symmetry provides important advantage allowing to reduce the matrices according to irreducible representation of the point group [4,5]. An impressive example of the calculation of spin levels with the use of both spin and point symmetries is given in [23].

### Acknowledgments

Financial support by the Dirección General de Ciencia y Tecnología (Grant PB94-0998) is acknowledged. J.M.C. thanks the Generalitat Valenciana for a predoctoral grant. B.S.T. thanks the Universidad de Valencia for a visiting professor grant. A.V.P. thanks the Ministerio de Educación y Ciencia for a postdoctoral fellowship.

## References

1. van Vleck, J.H. (1932) *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, London.
2. Hatfield, W.E.(1976) *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*.
3. Bencini, A. and Gatteschi, D.(1990) *Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems* , Springer-Verlag .
4. Tsukerblat, B.S. and Belinskii, M.I. (1983) *Magnetochemistry and Spectroscopy of Exchange Clusters* , Shtiintsa, Kishinev.
5. Tsukerblat, B.S., Belinskii, M.I. and Fainzilberg, V.E. (1987) *Magnetochemistry and Spectroscopy of Transition Metal Exchange Clusters*, in Sov. Sci. Rev. B Chem. v.9, p. 337-481, Horwood Academic Pub. .
6. Kahn, O. (1993) *Molecular Magnetis*, VCH Publishers.
7. Sinha, K.P. and Kumar, N. (1980) *Interactions in Magnetically Ordered Solids*, Oxford University Press.
8. Stevens, K.W.H. (1976) *Physics Reports* **24**, 1-75.
9. Varshalovich, D.A., Moskalev, A.N. and Khersonskii, V.K.(1988) *Quantum Theory of Angular Momentum*, World Scientific, Singapur .
10. Edwards, A. R. (1956) *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton Univ. Press, New Jersey .
11. Rotenberg, M., Bivins, R., Metropolis, N. and Wooten, F.K. (1959) *The 3j and 6j Symbols*, MIT Press, Cambridge.
12. Biedenharn, L.S. and Louck, J.D. (1981) *Angular Momentum in Quantum Physics. Theory and Applications*, Addison-Wesley, Reading.
13. Landau, L.D. and Lifshitz, E.M. *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory* , 3rd edn., Pergamon, Oxford.
14. Silver, B.L. (1976) *Irreducible Tensor Methods. An Introduction for Chemists* , Academic Press, London .
15. Tsukerblat, B.S. (1965) *Group Theory in Chemistry and Spectroscopy. A simple guide to Advanced Usage*, Academic Press .
16. Dzyloshinski, I. *Phys. Chem.* (1958) **4**, 241.
17. Moriya, T. (1960) *Phys. Rev.* **117**, 635; (1960) *Phys. Rev.* **120**, 91.
18. Delfs, C.D., Gatteschi, D. and Pardi,L. (1993) *Comments Inorg. Chem.* **15**, 27.
19. Schrödinger, E. (1941) *Proc. R. Irish. Acad.* **47**, 39.
20. Griffith, J.S. (1972) *Structure and Bonding* **10**, 87.
21. Belinskii, M.I., Rakitin, Yu. V. and Ablov, A.V. (1976) *Sov. Dokladi Acad. Naut.* **228**, 1136.
22. Güdel, H. and Furrer, A. (1977) *Molec. Phys.* **33**, 1335; Güdel, H., Stebler, A. and Furrer, A. (1979) *Inorg. Chem.* **18**, 1021.
23. Delfs, C., Gatteschi, D., Pardi, L., Sessoli, R., Weighardt, K. and Hanke, D. (1993) *Inorg. Chem.*, **32** 3099.

**Artículo 2**

J.M. Clemente, Hanspeter Andres, Eugenio Coronado, Hans U. Güdel, Herma Büttne,  
Gordon Kearly,

**”Magnetic excitations in tetrameric transition metal complexes observed by inelastic  
neutron scattering. Evidence for anisotropic exchange interaction in cobalt(II) clusters”**

Inorg. Chem. 36 (1997) 2244.



---

**Magnetic Excitations in Tetrameric  
Clusters of Polyoxometalates Observed by  
Inelastic Neutron Scattering. Evidence  
for Anisotropic Exchange Interactions in  
Cobalt(II) Clusters**

---

**Juan M. Clemente, Hanspeter Andres, Michael Aebersold,  
Juan J. Borrás-Almenar, Eugenio Coronado, Hans U. Güdel,  
Herma Büttner, and Gordon Kearly**

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Valencia,  
Dr. Moliner 50, E-46100 Burjassot, Spain, Departement für Chemie,  
Freiestrasse 3, Universität Bern, CH-3000 Bern 9, Switzerland,  
and Institut Laue-Langevin, Avenue des Martyrs, B. P. 156,  
F-38042 Grenoble Cedex 9, France

**Inorganic  
Chemistry<sup>®</sup>**

Reprinted from  
Volume 36, Number 11, Pages 2244–2245

## Magnetic Excitations in Tetrameric Clusters of Polyoxometalates Observed by Inelastic Neutron Scattering. Evidence for Anisotropic Exchange Interactions in Cobalt(II) Clusters

Juan M. Clemente,<sup>†</sup> Hanspeter Andres,<sup>‡</sup> Michael Aebbersold,<sup>‡</sup> Juan J. Borrás-Almenar,<sup>†</sup> Eugenio Coronado,<sup>\*,†</sup> Hans U. Güdel,<sup>\*,‡</sup> Herma Büttner,<sup>§</sup> and Gordon Kearly<sup>§</sup>

Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Valencia, Dr. Moliner 50, E-46100 Burjassot, Spain, Departement für Chemie, Freiestrasse 3, Universität Bern, CH-3000 Bern 9, Switzerland, and Institut Laue-Langevin, Avenue des Martyrs, B. P. 156, F-38042 Grenoble Cedex 9, France

Received February 12, 1997

Polyoxometalate complexes are proving especially valuable for the study of magnetic interactions in clusters.<sup>1</sup> Many of these molecular metal oxides have structures that permit the inclusion of well-isolated clusters of paramagnetic ions with various nuclearities and definite topologies and geometries. A good example of this ability is provided by the complexes obtained from the lacunary trivacant Keggin ligands  $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$  and paramagnetic transition metal ions. In these a rich diversity of magnetic clusters with nuclearities 3, 4, and 9 can be created with ferromagnetic interactions resulting in high spin multiplicities, as well as antiferromagnetic clusters with spin frustration and clusters with competing ferro- and antiferromagnetic interactions.<sup>2</sup>

In this communication inelastic neutron scattering (INS) is used to determine the energies of the different spin states of the tetrameric clusters  $\text{M}_4\text{O}_{16}$  encapsulated in between two  $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$  anions, where  $\text{M}^{2+} = \text{Mn}, \text{Co},$  and  $\text{Ni}$  (Figure 1). This spectroscopic technique has proved to be very powerful for the direct determination of the exchange interactions in magnetic clusters.<sup>3–5</sup> They serve as molecular models for the more complicated magnetic systems with extended interactions. Molecular concepts can be used for the representation of the various interactions in the data analysis. In contrast to extended systems, exact solutions of the respective effective Hamiltonians are obtained either analytically or numerically.

High-resolution INS spectra of fully deuterated polycrystalline samples of the three potassium salts of these polyoxoanions  $\text{K}_{10}[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  were obtained on the instrument IN6 at ILL, Grenoble, France. They reveal a rich fine structure in the energy range up to  $32 \text{ cm}^{-1}$ ; see the spectra of  $\text{Co}_4\text{O}_{16}$  (Figure 2) as an example. The structure of the tetramers created in these polyoxotungstates consists of four coplanar  $\text{M}^{\text{II}}\text{O}_6$  distorted octahedra sharing edges with a rhomblike shape<sup>6</sup> as shown in Figure 1b. There are two principal exchange pathways indicated by the two parameters  $J$  and  $J'$ . The combined action

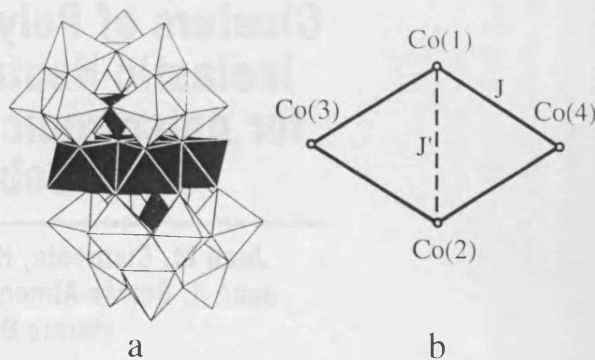


Figure 1. (a) Structure of the  $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  complex. (b) Tetramer symmetry and principal exchange interactions.

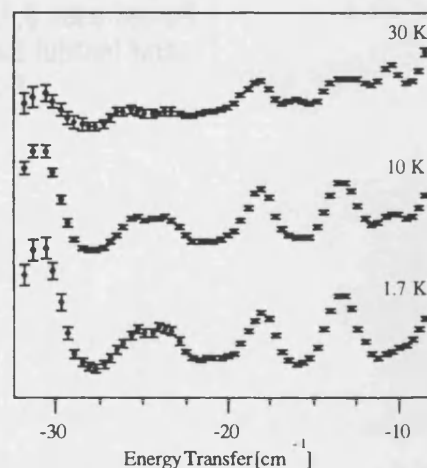


Figure 2. Inelastic neutron-energy loss spectra at 1.7, 10, and 30 K of  $\text{K}_{10}[\text{Co}_4(\text{D}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 20\text{D}_2\text{O}$  obtained on IN6 at ILL, Grenoble, France, using a neutron wavelength  $\lambda = 4.1 \text{ \AA}$ .

of spin-orbit coupling and low-symmetry crystal field splits the  $^4\text{T}_1$  single-ion ground state of  $\text{Co}^{2+}$  into six anisotropic Kramers doublets.<sup>7</sup> Assuming that only the lowest single-ion level is relevant for the excitations reported here and allowing for an axial spin-anisotropy, we can write the following effective spin Hamiltonian for the exchange coupling:<sup>5</sup>

$$\hat{H} = -2J_z(S_{1z}S_{3z} + S_{1z}S_{4z} + S_{2z}S_{3z} + S_{2z}S_{4z}) - 2J_{xy}(S_{1x}S_{3x} + S_{1x}S_{4x} + S_{2x}S_{3x} + S_{2x}S_{4x} + S_{1y}S_{3y} + S_{1y}S_{4y} + S_{2y}S_{3y} + S_{2y}S_{4y}) - 2J'_z(S_{1z}S_{2z}) - 2J'_{xy}(S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y}) \quad (1)$$

Magnetic susceptibility data down to liquid-He temperature are often used to determine exchange parameters and thus the strength and nature of the most important pathways. For the present tetranuclear magnetic clusters, however, and in particular

<sup>†</sup> Universidad de Valencia.

<sup>‡</sup> Universität Bern.

<sup>§</sup> Institut Laue-Langevin.

- (1) (a) Coronado, E.; Gómez-García, C. J. *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17*, 255. (b) Coronado, E.; Gómez-García, C. J. In *Polyoxometalates: from Platonic Solids to Anti-retroviral activity*; eds. Pope, M. T., Müller, A., Eds.; Kluwer Acad. Pub.: The Netherlands, 1994; p 233.
- (2) (a) Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Ouahab, L. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 240. (b) Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Borrás-Almenar, J. J. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1667. (c) Casañ-Pastor, N.; Bas, J.; Coronado, E.; Pourroy, G.; Baker, L. C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10380. (d) Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Gómez-Romero, P.; Casañ-Pastor, N. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3378. (e) Galán, J. R.; Gómez-García, C. J.; Borrás-Almenar, J. J.; Coronado, E. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 221.
- (3) Furrer, A.; Güdel, H. U. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 657.
- (4) Güdel, H. U.; Hauser, U.; Furrer, A. *Inorg. Chem.* **1979**, *10*, 2730.
- (5) Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Borrás-Almenar, J. J.; Aebbersold, M.; Güdel, H. U.; Mutka, H. *Physica B* **1992**, *180*, 181, 238.
- (6) Evans, H. T.; Tourné, G. F.; Tourné, C. M.; Weakley, T. J. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2699.

(7) Carlin, R. L. *Magnetochemistry*; Springer: Berlin, 1986.



for  $\text{Co}_4\text{O}_{16}$ , the information content of magnetic susceptibility data is insufficient for a determination of all the relevant parameters (including those derived from the Zeeman Hamiltonian).<sup>2b,c</sup> The additional information provided by INS becomes invaluable. In Figure 2 six cold peaks are identified by simple inspection, the peaks at 10.2, 12.5, and 15.7  $\text{cm}^{-1}$  obviously being hot. The magnetic nature of these excitations was confirmed by their dependence on the scattering angle. This dependence is significantly different from the one expected for vibrational excitations; it is therefore an important means of distinction. The transitions shown in Figure 2 correspond to magnetic excitations of the tetramer by neutron-energy loss. We also measured the corresponding energy-gain spectra in which the energy transfer is from the cluster to the neutrons. The two modes correspond to the Stokes and Antistokes modes in Raman spectroscopy. From a complete analysis of all the data the energy splitting pattern in Figure 3 was obtained. This energy splitting results from exchange interactions, and we can try to fit the eigenvalues of eq 1 to reproduce it. A good reproduction of the energy pattern is obtained with the following parameters:

$$J_z = 10.2 \text{ cm}^{-1} \quad J_{xy} = 4.21 \text{ cm}^{-1} \quad J'_z = 4.04 \text{ cm}^{-1} \\ J'_{xy} = 0.87 \text{ cm}^{-1} \quad (2)$$

Both interactions are ferromagnetic and anisotropic, thus leading to the  $M = \pm 2$  ground level, which is in good agreement with the results of EPR and magnetic measurements.<sup>2b</sup> Evidence for an exchange anisotropy is thus clearly demonstrated by INS.

On the basis of the wave functions obtained by diagonalizing the Hamiltonian (1) with the parameters (2) and using a formula derived for the differential scattering-cross section, the relative intensities of the various transitions in Figure 3 and their dependence on the scattering angle can be calculated. A

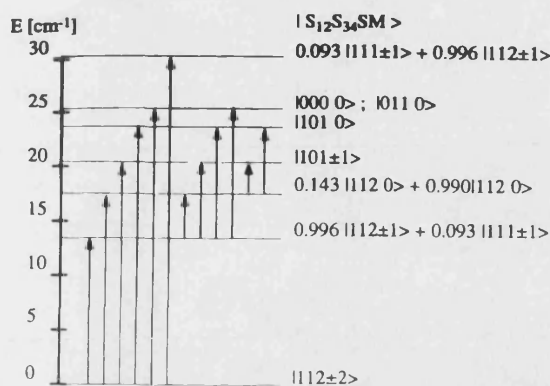


Figure 3. Exchange-splitting diagram derived from the high-resolution INS experiments. Arrows correspond to observed transitions. The magnetic quantum numbers correspond to the fit derived from eq 1 and the parameters listed in the text.

comparison with the experimental data clearly shows that the model needs to be refined, despite the good reproduction of the energy splitting. We are presently exploring the effect of antisymmetric exchange on the energies and intensities of the magnetic excitations.

In summary, we conclude that for the tetrameric complexes  $\text{Mn}_4\text{O}_{16}$ ,  $\text{Co}_4\text{O}_{16}$ , and  $\text{Ni}_4\text{O}_{16}$  INS provides a much deeper and more detailed insight into the nature of the magnetic coupling than bulk techniques.

**Acknowledgment.** This work was financially supported by the Swiss National Science Foundation, the Spanish DGICYT (Grant PB94-0998), and the Human Capital and Mobility Program of the European Union (Network on Magnetic Molecular Materials). J.M.C. thanks the Generalitat Valenciana for a predoctoral grant.

IC9701672



**Artículo 3**

H. Andres, M. Aebersold, H. U. Güdel, J.M. Clemente, E. Coronado, H. Büttner, G. Kearly,  
M. Zolliker

**“Anisotropic exchange coupling in the Keggin derivative  
K<sub>8</sub>[Co<sub>2</sub>(D<sub>2</sub>O)(W<sub>11</sub>O<sub>39</sub>)]·nD<sub>2</sub>O”**

Chem. Phys. Lett. (en prensa)



# Anisotropic Exchange Coupling in the Keggin Derivative



Hanspeter Andres<sup>1</sup>, Michael Aebersold<sup>1</sup>, Hans. U. Güdel<sup>1</sup>

Juan M. Clemente<sup>2</sup>, Eugenio Coronado<sup>2</sup>,

Herma Büttner<sup>3</sup> Gordon Kearly<sup>3</sup>, Markus Zolliker<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Departement für Chemie und Biochemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, 3000 Bern 9, Switzerland

<sup>2</sup>Dipartimento de Química, Universidad de Valencia, Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain

<sup>3</sup>Institut Laue Langevin, Avenue des Martyrs, B. P. 156, F-38042 Grenoble Cedex 9, France

<sup>4</sup>Laboratorium für Neutronenstreuung, ETH Zürich & PSI Villigen, 5232 Villigen PSI, Switzerland

### Abstract

20 g of the fully deuterated title compound have been prepared in polycrystalline form and investigated by inelastic neutron scattering using both thermal and cold neutrons. Magnetic dimer excitations were observed and the energy-splitting pattern resulting from the exchange coupling within the  $\text{Co}^{2+}$  dimer was determined. The coupling is highly anisotropic with the parameter values  $J = -2.24$  meV and  $\eta = 0.33$  based on the effective coupling Hamiltonian  $\hat{H} = -2J[S_{1z}S_{2z} + \eta(S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y})]$ . The anisotropy results mainly from the single-ion anisotropy of the  $\text{Co}^{2+}$  ion in the distorted octahedral coordination.

# 1 Introduction

Clusters of transition and rare earth metal ions with unpaired electrons serve as molecular models for the study of exchange interactions [1]. The complications related to cooperative effects in systems with extended interactions are eliminated, and the nature and mechanisms of the exchange coupling can be analyzed in detail. The family of polyoxometalates provides structures in which well defined isolated clusters of divalent transition-metal ions can be incorporated [2, 3]. The subject of the present study is the  $\text{Co}^{2+}$  dimer shown in the inset of Figure 1. It consists of two inequivalent  $\text{Co}^{2+}$  ions, one in octahedral and the other one in tetrahedral oxo coordination [4, 5].

Information about exchange interactions in clusters of transition-metal ions is usually derived from the temperature dependence of the magnetic susceptibility. This requires a model fit to the experimental data and leads to values of the exchange parameters. The danger in this procedure lies in the low information content of the susceptibility versus temperature data, which often does not allow a discrimination between physically different models. As will be demonstrated in this letter, the title compound provides an illustrative example for this difficulty [6].

Our approach to the energy splittings resulting from exchange interactions is a more direct one. By using spectroscopic techniques we try to determine these splittings independent of any theoretical model. In a second step the experimentally determined energy-level pattern is then reproduced by the eigenvalues of an appropriate effective Hamiltonian. The experimental technique employed is inelastic neutron scattering (INS), which has proved to be valuable in the study of transition and rare earth metal ion clusters [7, 8]. The magnetic cluster excitations exhibit a characteristic dependence on the scattering vector and can thus be distinguished from vibrational excitations. Clear-cut selection rules can be derived for INS transitions in magnetic clusters, and these often allow an unambiguous assignment of observed transitions.

The title compound is of special interest because of the inequivalence of the two  $\text{Co}^{2+}$  ions. Whereas the ground state of the tetrahedral ion can be approximated as a spin-only  $S = \frac{3}{2}$ , we expect an anisotropic situation with an effective  $S = \frac{1}{2}$  for the ground state of the octahedral partner. The magnetic susceptibility has been interpreted in terms of a Heisenberg-coupling model which is usually considered valid for the coupling of spin-only ions [9]. The energy-splitting patterns of an isotropic and anisotropic exchange Hamiltonian are vastly different. INS will provide a clear answer.

## 2 Experimental

### Preparation

An amount of approximately 20 g of the title compound was obtained by following the preparation of  $K_8[Co_2(H_2O)(W_{11}O_{39})] \cdot n H_2O$  described in the literature [4]. The product was subsequently twice recrystallized from  $D_2O$ . The product was characterized by chemical analysis and x-ray powder diffraction using the program LAZY PULVERIX [10] and the structure information from ref. [5]. The polycrystalline sample was then sealed under helium in an aluminium container of 15 mm diameter and 55 mm length suitable for inelastic neutron-scattering experiments.

### Inelastic neutron scattering

Inelastic neutron scattering (INS) spectra with cold neutrons were recorded on the time-of-flight spectrometer IN6 at the Institut Laue Langevin (ILL) in Grenoble. The measurements were performed at temperatures of 1.7, 10 and 30 K with incident neutron wavelengths of 4.1 and 5.9 Å. The data treatment involved the subtraction of a background spectrum using an empty aluminium container of the same size and the calibration of detectors by means of a spectrum of vanadium metal. The time-of-flight to energy conversion and the data reduction were done with the standard program INX at the ILL.

INS spectra with thermal neutrons of  $\lambda = 2.44$  Å were recorded on the triple-axis instrument IN3 at the ILL at temperatures of 1.5 and 10 K. The axes of the spectrometer were chosen to scan the neutron-energy loss region at constant  $Q$  values. The data treatment involved the subtraction of a constant background.

Further data treatment was done using the commercial program Igor (Wave Metrics).

The intensities derived from the IN6 and IN3 spectra are not directly comparable, the former being a time-of-flight instrument simultaneously measuring a  $Q$  range from 0.3 to 2.3 Å<sup>-1</sup> for  $\lambda = 4.1$  Å, whereas the latter is a triple-axis instrument measuring at a fixed  $Q$  value. Since no INS transition could be measured on both instruments the theoretical intensity ratio was used to bring the two data sets onto the same scale.

## 3 Differential neutron-cross section

Encapsulation of two  $Co^{2+}$  ions in the Keggin structure leads to the dimer shown in black in the inset of Figure 1. One  $Co^{2+}$  ion has an octahedral oxo environment formed by five oxo groups and one water molecule whereas the other one has a tetrahedral oxo coordination. The two polyhedra share a corner to form the dimer with point symmetry  $C_s$ .



The divalent high-spin octahedral cobalt ion has a  ${}^4T_1$  ground state split into six Kramers doublets by spin-orbit coupling and the low-symmetry crystal field. This splitting is of the order of 50 meV, and in the following we assume that in the temperature range of 1.5 – 30 K only the lowest Kramers doublet is significantly populated. This is supported by the magnetic susceptibility measurements [6]. This Kramers doublet will be described as an effective  $S_1 = \frac{1}{2}$  state [11]. The divalent cobalt ion in the tetrahedral symmetry has a  ${}^4A_2$  ground state which can be described as a spin-only  $S_2 = \frac{3}{2}$  [11]. We are thus neglecting a possible zero-field splitting of the  ${}^4A_2$  in the slightly distorted tetrahedral site.

We adopt the coupling scheme  $\vec{S} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$  and use the coupled functions  $|S_1 S_2 S M\rangle$ , abbreviated  $|SM\rangle$  as basis functions for the calculations.  $S$  values thus range from 1 to 2. For the description of the exchange coupling we use the effective Hamiltonian [12, 13]:

$$\hat{H} = -2J[S_{1z}S_{2z} + \eta(S_{1x}S_{2x} + S_{1y}S_{2y})]. \quad (1)$$

For  $\eta \neq 1$  this operator is not diagonal in  $\hat{S}^2$  and thus will mix the  $|SM\rangle$  basis functions with  $M$  remaining the only valid quantum number. The dimer eigenfunctions are thus given by appropriate linear combinations of  $|SM\rangle$ :

$$\Psi_n = \sum_{S,M} a_n(S, M) |SM\rangle. \quad (2)$$

For dimer transitions between the levels  $|n\rangle$  and  $|m\rangle$ , the differential neutron-cross section is given by [14]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = C(Q, T) \sum_{\alpha} \left\{ 1 - \frac{Q_{\alpha}^2}{Q^2} \right\} \times \sum_{i,j} F_i(Q) F_j(Q) \exp(i\vec{Q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)) \langle \Psi_n | \hat{S}_i^{\alpha} | \Psi_m \rangle \langle \Psi_m | \hat{S}_j^{\alpha} | \Psi_n \rangle, \quad (3)$$

where

$$C(Q, T) = \frac{1}{4} \frac{N}{Z} \left\{ \frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right\} \frac{k'}{k} \exp(-2W(Q, T)) \exp\left\{ \frac{-E_n}{kT} \right\} \delta(\hbar\omega + E_n - E_m).$$

In equation (3)  $k$  and  $k'$  are the wavenumbers of the incoming and scattered neutrons,  $\vec{Q}$  is the scattering vector,  $\exp(-2W(\vec{Q}, T))$  is the Debye-Waller factor,  $F_i(Q)$  is the magnetic form factor,  $\vec{R}_i$  is the space vector of the  $i$ th  $\text{Co}^{2+}$  ion, and  $\alpha$  and  $\beta$  stand for the spatial coordinates  $x$ ,  $y$  and  $z$ . The remaining symbols have their usual meaning.

The matrix elements of  $\hat{S}_i^{\alpha}$  and  $\hat{S}_j^{\beta}$  are best evaluated by using irreducible tensor-operator techniques [15]. Since our experiments are performed on a powdered sample with random orientation of the dimer with respect  $\vec{Q}$ , the cross section has to be averaged in  $\vec{Q}$  space. The procedure has been outlined for a  $\text{Ni}^{2+}$  dimer [16]. The  $\vec{Q}$  averaged cross section for a transition between the levels  $|n\rangle$  and  $|m\rangle$  is then:

$$\left\langle \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right\rangle_{\Delta M=0} = C(Q, T) F(Q)^2 \times \left[ \frac{2}{3} \mathcal{A}_{11} + \frac{2}{3} \mathcal{A}_{22} + 2\mathcal{A}_{12} \left\{ \frac{2\sin(QR)}{Q^3 R^3} - \frac{2\cos(QR)}{Q^2 R^2} \right\} \right] \quad (4)$$

$$\left\langle \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right\rangle_{\Delta M=\pm 1} = C(Q, T) F(Q)^2 \times \left[ \frac{2}{3} \mathcal{B}_{11} + \frac{2}{3} \mathcal{B}_{22} - 2\mathcal{B}_{12} \left\{ \frac{\sin(QR)}{Q^3 R^3} - \frac{\cos(QR)}{Q^2 R^2} - \frac{\sin(QR)}{QR} \right\} \right] \quad (5)$$

where

$$R = |\vec{R}_1 - \vec{R}_2|,$$

and  $\mathcal{A}$  and  $\mathcal{B}$  are products of reduced matrix elements of the spin-tensor operators as follows:

$$\mathcal{A}_{ij} = \langle \Psi_n || \hat{T}_0^1(i) || \Psi_m \rangle \langle \Psi_m || \hat{T}_0^1(j) || \Psi_n \rangle,$$

$$\mathcal{B}_{ij} = \langle \Psi_n || \hat{T}_{\pm 1}^1(i) || \Psi_m \rangle \langle \Psi_m || \hat{T}_{\mp 1}^1(j) || \Psi_n \rangle,$$

with  $\hat{T}$  and  $\hat{S}$  related by [15]

$$\hat{T}_{\pm 1}^1 = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\hat{S}_x \pm i\hat{S}_y), \quad \hat{T}_0^1 = \hat{S}_z.$$

In terms of our  $|\text{SM}\rangle$  basis functions the following selection rules are easily derived from eqs. (4) and (5) [17]:

$$\begin{aligned} \Delta M &= 0, \pm 1 \\ \Delta S &= 0, \pm 1. \end{aligned} \quad (6)$$

Eqs. (4) and (5) allow the calculation of INS intensities as a function of  $Q$ . Since  $Q$  is an experimental variable related to the scattering angle  $\theta$  by  $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\frac{\theta}{2})$ , the  $Q$  dependence of the intensity of a given INS transition is a key element in making spectroscopic assignments. The expressions in curly brackets in eqs. (4) and (5) are the so-called interference factors. They lead to different types of sinusoidal modulations of the INS intensity as illustrated for four selected prototype  $|\text{SM}\rangle \rightarrow |\text{S}'\text{M}'\rangle$  transitions in the lower part of Figure 2. Included in the plots of Fig. 2 is the  $Q$  dependence of the form factor which is evaluated from the calculated Hartree-Fock atomic scattering function of  $\text{Co}^{2+}$  [18].

## 4 Results

In Figure 3 we report the INS spectra of a polycrystalline sample of  $\text{K}_8[\text{Co}_2(\text{D}_2\text{O})(\text{W}_{11}\text{O}_{39})] \cdot n \text{D}_2\text{O}$  obtained on IN6 with an incident neutron wavelength of  $4.1 \text{ \AA}$  for three temperatures. They reveal the region up to  $3.8 \text{ meV}$  on the neutron-energy loss side (negative energy transfer) with a resolution of  $170 \mu\text{eV}$ . At  $1.7 \text{ K}$  we observe one inelastic transition, labeled  $I$ , at  $1.15 \text{ meV}$ . Transition  $I$  is slightly obscured on the low energy-transfer side by a spurious peak at  $0.8 \text{ meV}$ , most probably a Bragg reflection of the aluminium-shielded cryostat. An increase of the temperature to  $10$  and  $30 \text{ K}$  is concomitant with the appearance of a hot transition, labeled  $\alpha$  at  $3 \text{ meV}$  and a decrease of the scattering intensity of transition  $I$ . On the neutron-energy gain side (positive energy transfer) in Figure 3 both these transitions are observed at elevated temperatures. The temperature dependence of the two bands labeled  $I'$  and  $\alpha'$  on the gain side is in excellent agreement with the assignment of the corresponding cold and hot transitions  $I$  and  $\alpha$ , respectively. In Table 1 we list position and intensity of transitions  $I$  and  $\alpha$  on the gain and loss side as a function of temperature. The intensity was obtained assuming a constant background and Gaussian band shapes.

In order to better resolve transition  $I$  we measured with a higher incident neutron wavelength of  $\lambda = 5.9 \text{ \AA}$  at a temperature  $T = 1.7 \text{ K}$ . This INS spectrum obtained on IN6 is plotted in the inset of Figure 3. The inelastic peak is well resolved on the loss side and its position is at  $1.15 \text{ meV}$ ; no lower-lying transition is observed. The good statistics of the  $1.7 \text{ K}$  spectrum enabled us to study the behavior of the scattering intensity of transition  $I$  as a function of  $Q$  at five discrete points between  $0.5$  and  $2 \text{ \AA}^{-1}$ . The result is plotted in the upper trace of Figure 2.

To observe transitions above  $3.8 \text{ meV}$  we performed an experiment with thermal neutrons of  $\lambda = 2.44 \text{ \AA}$  on IN3, expanding the available energy range on the neutron-energy loss side to  $9.5 \text{ meV}$ . The measured spectrum at  $1.5 \text{ K}$  and a  $Q$  value of  $1.3 \text{ \AA}^{-1}$  is depicted in Figure 4. The experimental resolution of  $0.8 \text{ meV}$  on IN3 prevents us from resolving transition  $I$ ; however, it enables the observation of three overlapping cold transitions  $II-IV$  at  $4.1$ ,  $5.7$  and  $7.0 \text{ meV}$ , respectively. There is considerable inelastic scattering by phonons between  $6$  and  $9.5 \text{ meV}$  which increases with increasing  $Q$ . In Figure 4 this is modeled by a broad Gaussian. The uncertainty both in energy and intensity of the magnetic transitions  $II$ ,  $III$  and  $IV$  thus increases with increasing energy. A spectrum recorded at  $10 \text{ K}$  showed the appearance of a hot transitions around  $3 \text{ meV}$ . The relevant parameters extracted from Figure 4 are collected in Table 1.

From the experimental data presented in Figures 3, 4 and Table 1 we derive the energy-level diagram in Figure 5. The cold transitions  $I-IV$  originating in the dimer ground level are shown with full arrows. Hot transitions originating in the excited levels at  $1.15$  and  $4.1 \text{ meV}$  are shown with broken arrows.

## 5 Analysis and Discussion

The temperature dependence of the magnetic susceptibility of the title compound was interpreted in terms of a Heisenberg exchange Hamiltonian, i.e. assuming  $\eta = 1$  in eq. (1) and an equal spin situation  $S_1 = S_2 = \frac{3}{2}$ . An antiferromagnetic coupling with a  $J$  value of  $-0.26$  meV was obtained from a least-squares fit to the data [6]. This would correspond to a Landé-type ground-state splitting into a  $S = 0$  ground level and  $S = 1, 2$  and  $3$  excited levels at  $0.52, 1.56$  and  $3.11$  meV, respectively. Our INS results immediately show that this model is too simplistic and, at closer examination, completely unrealistic. Of course the authors of ref. [6] had to use a simple model because the information content of a susceptibility versus temperature curve is intrinsically limited and does not allow a discrimination between more refined models, i.e. introduction of a larger number of parameters.

The advantage of a spectroscopic technique is that it allows a direct determination of the ground-state splitting without assuming a model. The splitting pattern in Figure 5 immediately tells us that anisotropy is important, as the deviation from the simple Heisenberg picture is significant. We thus used the effective Hamiltonian eq. (1) with  $J$  and  $\eta$  as adjustable parameters to fit the energy levels of Figure 5. In doing so, the restrictions imposed by eqs. (6) on the assignment of the energy levels were considered. The result of this fit is shown in the first two columns of Table 2. Considering the experimental inaccuracy of the two highest-energy levels the agreement is excellent. The parameters are:

$$\begin{aligned} J &= -2.24 \text{ meV} \\ \eta &= 0.33. \end{aligned} \tag{7}$$

The corresponding dimer wavefunctions are given in the last column of Table 2. These were used together with eqs. (4 and 5) to compute the relative intensities of the observed transitions at the experimental temperatures. The comparison between experimental and calculated intensities is given in Table 1. For the transitions *I*, *II*, *IV* and  $\alpha$  the agreement is excellent. The intensity of the cold band *III* is calculated too low. An additional test of the wavefunctions is provided by a comparison of the calculated and observed  $Q$  dependence of transitions *I* and  $\alpha$ , the result of which is shown in the upper trace of Figure 2.

Considering both energies (Table 2) and intensities (Table 1 and Figure 2) the overall agreement between experiment and model calculation is good. We conclude that the model Hamiltonian eq. (1) is adequate and the parameters (7) and wavefunctions in Table 2 are reliable. The value of the anisotropy parameter  $\eta = 0.33$  indicates a significant anisotropy. In the Heisenberg and Ising limits  $\eta = 1$  and  $0$ , respectively. With  $\eta = 0.33$  we are thus closer to an Ising situation [19]. We note that the anisotropy is

also reflected in the wavefunctions. If the ground level was a pure  $|1\pm 1\rangle$ , only transitions  $I (|1\pm 1\rangle \rightarrow |10\rangle)$ ,  $III (|1\pm 1\rangle \rightarrow |2\pm 1\rangle)$  and  $IV (|1\pm 1\rangle \rightarrow |2\pm 2\rangle)$  would carry intensity according to the selection rules of eqs. (6). Incidentally, transition  $I$  would have zero energy in the absence of anisotropy. It is the  $|2\pm 1\rangle$  character in the ground level which provides intensity to transition  $II$ .

The zero-field splitting (ZFS) of the  ${}^4A_2$  in the tetrahedral  $Co^{2+}$  ion has been neglected in the analysis [20]. It is non-zero because of the non-cubic crystal-field potential induced by the neighboring octahedral  $Co^{2+}$  ion. But there is no independent way to determine its sign and magnitude. We could undoubtedly fit our experimental data with a model containing two additional ZFS parameters. We do not feel that the result would be physically more significant than that presented above.

A final test of the derived parameter values is a confrontation of the calculated magnetic susceptibility with the experimental data. This is shown for the temperature range 2 - 50 K in Figure 1. In the calculation  $g_2 = 2.0$  was fixed for the tetrahedral  $Co^{2+}$  site, for the octahedral site the ratio  $\eta = g_{1\perp}/g_{1\parallel}$  was fixed and  $g_{1\perp}$  was an adjustable parameter. An additional parameter was used to account for a small amount of a paramagnetic impurity  $K_6[Co(W_{12}O_{40})]$ . The calculated curve in Figure 1 was obtained with  $g_{1\perp} = 2.3$ , corresponding to  $g_{1\parallel} = 7.0$ . These are reasonable  $g$  values for a  $Co^{2+}$  site with slightly distorted octahedral coordination [11]. Above 50 K there is a deviation of the calculated susceptibility from the experimental data. We ascribe it to the population of higher Kramers doublets of the octahedral  $Co^{2+}$ . It is clear that a susceptibility data set as in Figure 1 can be fit with a multitude of theoretical models. Without additional independent information about the level splitting neither the adequacy of a model nor the correctness of parameter values can be tested by such a data set. This is particularly true when one or both of the participating magnetic ions exhibit a single-ion anisotropy as is the case of our dimer.

## 6 Acknowledgments

This work was financially supported by the Swiss National Science Foundation, the Spanish DGICYT (Grant PB94-0998), and the Human Capital and Mobility Program of the European Union (Network on Magnetic Molecular Materials). J. M. C. thanks the Generalitat Valenciana for a predoctoral grant.

## References

- [1] H.U. Güdel, in: *Molecular Magnetism*, eds. E. Coronado, et al. (Kluwer Acad. Pub., The Netherlands, 1996) p. 229.
- [2] E. Coronado and C.J. Gomez-Garcia, in: *Polyoxometalates: from platonic solids to Anti-retroviral activity*, eds. M.T. Pope and A. Müller (Kluwer Acad. Pub., The Netherlands, 1994) p. 233.
- [3] E. Coronado and C.J. Gomez-Garcia, *Comments Inorg. Chem.* 17 (1995) 255.
- [4] L.C.W. Baker and T.P. McCutcheon, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 4503.
- [5] L.C.W. Baker, V. Simmons Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. Shibata, O.W. Rollins, J. H. Fang and L.L. Koh, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 2329.
- [6] L.C.W. Baker, V.E.S. Baker, S.H. Washfi, G.A. Candela and A.H. Kahn, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 4917.
- [7] M.A. Aebersold, H.U. Güdel, A. Hauser, A. Furrer, H. Blank and R. Kahn, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 12723.
- [8] J.M. Clemente, H.P. Andres, M. Aebersold, J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, H.U. Güdel, H. Büttner and G. Kearly, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 2244.
- [9] W. Heisenberg, *Z. Physik* 38 (1926) 411.
- [10] K. Yvon, W. Jeitschko and P. Erwin, *J. Appl. Cryst.* 10 (1977) 73.
- [11] R.L. Carlin, *Magnetochemistry* (Springer, Berlin, 1986).
- [12] C.N. Yang and C.P. Yang, *Phys. Rev.* 150 (1966) 321.
- [13] N.W. Dalton and D.W. Wood, *Proc. Phys. Soc.* 90 (1967) 459.
- [14] W. Marshall and S. W. Lovesey, *Theory of thermal neutron scattering* (Clarendon Press, Oxford, 1971).
- [15] B.L. Silver, *Irreducible Tensor operators* (Academic Press, New York, 1976).
- [16] A. Stebler, H.U. Güdel, A. Furrer and J.K. Kjems, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 380.
- [17] H.U. Güdel and A. Furrer, *Mol. Phys.* 33 (1977) 411.
- [18] R.E. Watson and A.J. Freeman, *Acta Cryst.* 27 (1961) 27.
- [19] E. Ising, *Z. Physik* 31 (1925) 253.
- [20] M. Clemente-Leon, C. Mingotaud, B. Agricole, C.J. Gomez-Garcia, E. Coronado and P. Delhaes, *Angewandte Chem.* 36 (1997) 1114.



Figure 1: The measured magnetic susceptibility of a polycrystalline sample between 2 and 50 K is depicted with full circles and the line represents the calculated susceptibility when applying the Hamiltonian in eq. (1) with the parameters  $J = -2.24$  meV,  $\eta = 0.33$ ,  $g_{1\perp} = 2.3$ ,  $g_{1\parallel} = 7.0$ , and  $g_2 = 2.0$ . The inset depicts the structure of the  $[\text{Co}_2(\text{D}_2\text{O})(\text{W}_{11}\text{O}_{39})]$  complex. The white octahedra contain an oxo coordinated W atom, whereas the black polyhedra contain an oxo coordinated  $\text{Co}^{2+}$  ion in the central position.

Figure 2: The lower part depicts the calculated  $Q$  dependence of the intensity for four prototype  $|SM\rangle \rightarrow |S'M'\rangle$  transitions, whose superposition for transitions  $I$  and  $\alpha$  are compared in the upper trace with the experimental data. The parameter  $\mathcal{C}(Q,T)$  in eqs. (4 and 5) is set equal to unity, and the form factor  $F(Q)$  and the radius  $R$  are taken from the literature [6, 18]

Figure 3: INS spectra of the title compound recorded on IN6 at  $\lambda = 4.1$  Å for temperatures  $T = 1.7, 10$  K and 30 K, respectively. The peaks are labeled at the bottom of the Figure. The inset shows the INS spectrum of the same compound recorded on IN6 for  $\lambda = 5.9$  Å and  $T = 1.7$  K.

Figure 4: INS spectrum of the title compound obtained on IN3 at  $\lambda = 2.44$  Å,  $Q = 1.3$  Å<sup>-1</sup> and  $T = 1.5$  K. The dotted and solid lines represent a deconvolution into three Gaussians with equal width.

Figure 5: Experimentally determined energy splitting pattern of the ground state. Full arrows correspond to observed cold transitions  $I-IV$ , whereas the dashed arrows belong to hot transitions.

Table 1: Experimentally determined energies and relative intensities with estimated errors of the various INS transitions for neutron-energy gain and loss. The values were scaled to a value of 1.0 for transition  $I$  at 1.7 K. Calculated intensities with the parameters  $J = -2.24$  meV,  $\eta = 0.33$ ,  $g_{1\perp} = 2.3$ ,  $g_{1\parallel} = 7.0$  and  $g_2 = 2.0$  are given for comparison.

label	energy [meV]	normalized intensities					
		energy loss					
		1.7 K		10 K		30 K	
	exp	calc	exp	calc	exp	calc	
$I$	1.15	1.00±0.10	1.00	0.83±0.08	0.87	0.51±0.10	0.61
$\alpha$	3.00	0.00±0.01	0.00	0.06±0.03	0.04	0.10±0.053	0.07
$II$	4.1	0.32±0.03	0.29	—	—	—	—
$III$	5.7	0.4±0.2	0.08	—	—	—	—
$IV$	7.0	0.5±0.3	0.55	—	—	—	—

label	energy [meV]	normalized intensities					
		energy gain					
		1.7 K		10 K		30 K	
	exp	calc	exp	calc	exp	calc	
$I$	1.15	0.00±0.01	0.00	0.26±0.01	0.24	0.28±0.03	0.40
$\alpha$	3.00	0.00±0.01	0.00	0.00±0.01	0.00	0.07±0.03	0.02

Table 2: Experimental and calculated energy levels with corresponding wavefunctions expanded in the  $|SM\rangle$  basis obtained by diagonalisation of the Hamiltonian eq. (1) with the parameters  $J = -2.24$  meV,  $\eta = 0.33$ .

energy [meV]		wavefunctions
experimental	calculated	
0	0.00	$\mp 0.26  2\pm 1\rangle - 0.97  1\pm 1\rangle$
1.15	1.10	$ 10\rangle$
4.1	4.1	$ 20\rangle$
5.7	5.2	$-0.97  2\pm 1\rangle \pm 0.26  1\pm 1\rangle$
7.0	7.1	$ 2\pm 2\rangle$



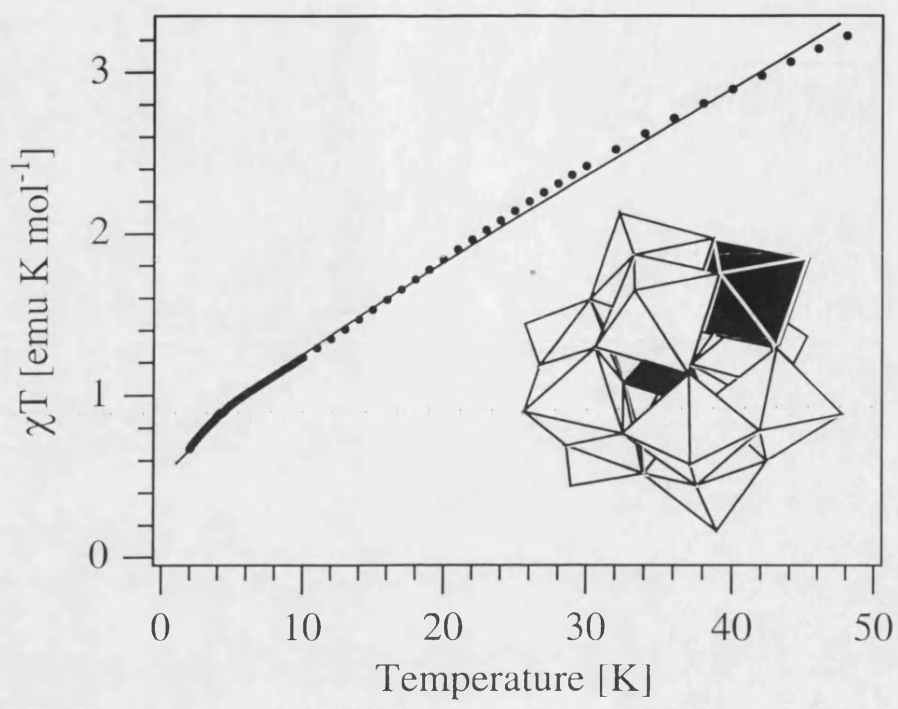


Figure 1

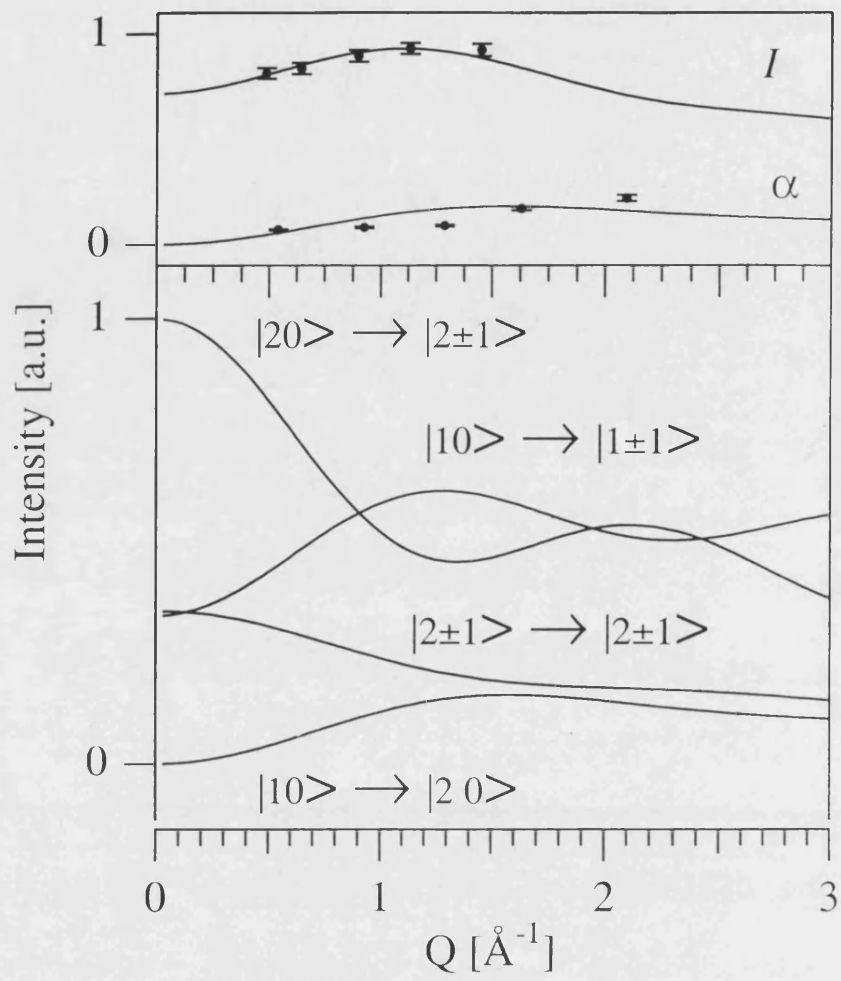


Figure 2

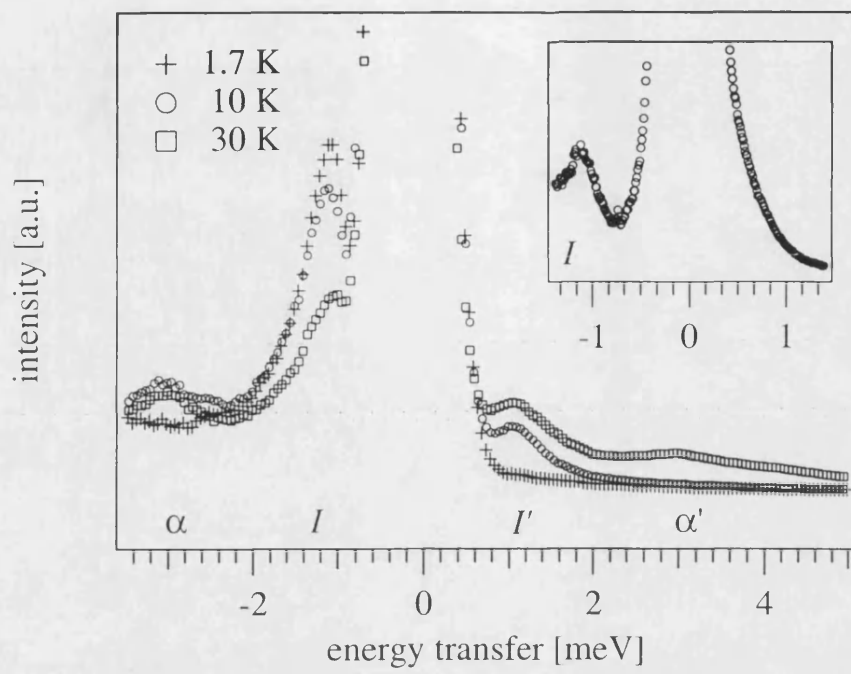


Figure 3

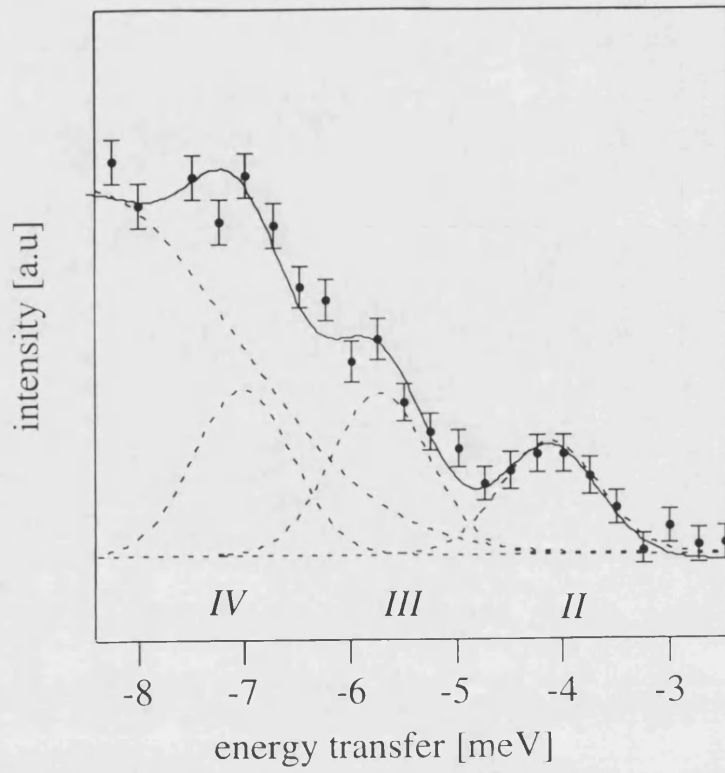


Figure 4

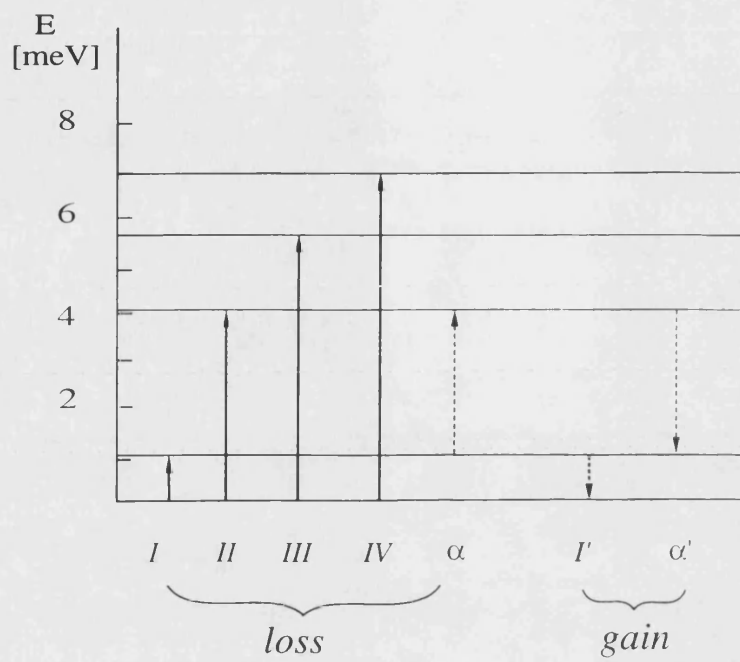


Figure 5



**Artículo 4**

J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, F. Lloret

**“Alternating antiferromagnetic and ferromagnetic exchange-interactions in the S=1  
Heisenberg chain. Theory and magnetic properties.”**

Chem. Phys. Lett. 275 (1997) 79.







22 August 1997

**CHEMICAL  
PHYSICS  
LETTERS**

Chemical Physics Letters 275 (1997) 79–84

## Alternating antiferromagnetic and ferromagnetic exchange interactions in the $S = 1$ Heisenberg chain. Theory and magnetic properties

Juan J. Borrás-Almenar, Juan M. Clémente-Juan, Eugenio Coronado, Francesc Lloret

*Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Valencia, C / Doctor Moliner 50, 46100 Burjassot, Valencia, Spain*

Received 5 March 1997; in final form 17 June 1997

### Abstract

We focus on the magnetic properties of the  $S = 1$  Heisenberg chain with alternating antiferromagnetic and ferromagnetic exchange interactions  $J_1$  and  $J_2$ . The magnetic behavior of this system is calculated as a function of the alternation parameter  $\alpha = J_2/|J_1|$ , from a general numerical procedure based on closed spin chains of increasing length. These theoretical results are fitted to rational unified expressions, which are subsequently used to describe the magnetic behavior of a nickel (II) complex,  $[\text{Ni}(\text{bipy})(\text{N}_3)_2]_n$ , exhibiting an alternating chain structure with a dominant ferromagnetic exchange. © 1997 Published by Elsevier Science B.V.

### 1. Introduction

One-dimensional magnetism is characterized by a close coupling between chemistry and physics. Thus, many novel types of low dimensional magnetic materials of increasing complexity are being prepared that motivate the development of new models in order to explain their magnetic properties [1,2]. One of the most thoroughly investigated systems is the exchange-alternating chain with spins  $S = 1/2$  [3]. The interest for this system is connected with the problem of the spin–Peierls transition [4], by which a uniform antiferromagnetic chain undergoes a dimerization due to coupling with the phonon system. An additional stimulus is related with the discovery of  $S = 1/2$  chain compounds in which antiferromagnetic and ferromagnetic exchange interactions (in short AF–F) are alternating along the chain

[5–7]. The theory for this kind of system has been recently developed and applied to real compounds [8–10]. Other types of techniques can be applied to analyse the magnetic properties of these systems, such as the Monte Carlo simulations [11,12] and the density matrix renormalization group (DMRG) approach [13,14].

The  $S = 1$  exchange-alternating linear chain has received much less attention and only recently has the purely antiferromagnetic case (AF–AF) been theoretically treated by us and used to fit the magnetic properties of nickel (II) compounds with alternating chain structures [15–18]. With the recent discovery of nickel (II) chain complexes of AF–F type, it seemed of interest to us to calculate the magnetic properties of this new class of 1-d system. We report general closed-form expressions for the susceptibility expressed in terms of the two alternating exchange

parameters  $J_1$  and  $J_2$ . These will be used to describe the magnetic behavior of a nickel (II) complex exhibiting an alternating chain structure with a dominant ferromagnetic exchange.

## 2. Calculation of the magnetic properties

By using a closed-chain computational procedure [19], we have calculated the magnetic susceptibility of the AF–F  $S = 1$  Heisenberg chain as a function of the exchange alternation parameter  $\alpha = J_2/|J_1|$ , where  $J_1$  and  $J_2$  are the antiferromagnetic and ferromagnetic exchange parameters, respectively. The exchange hamiltonian may be written as

$$H = -2 \sum_{i=1}^{N-1} [J_1 S_{2i} \cdot S_{2i+1} + J_2 S_{2i} \cdot S_{2i-1}], \quad (1)$$

where  $2N$  corresponds to the number of interacting spins and a negative value of  $J$  refers to an antiferromagnetic coupling.

All the magnetic curves are plotted in terms of reduced (adimensional) quantities. The reduced temperature is defined as  $T_r = kT/|J_1|$  and the reduced susceptibility as  $\chi_r = \chi_M |J_1| / [2 N_A g^2 \mu_B^2 / 3]$ . With this definition the product  $\chi_r T_r$  tends to unity in the high temperature limit. The calculations are limited up to closed-chains of 10 spins ( $N = 5$ ). The convergence of the data when  $N$  increases depends on the ratio  $\alpha$ . When  $\alpha$  increases the difference between the  $N = 4$  and 5 curves increases in the low temperature range. Taking into account the range of temperature where this difference is less than 5%, we ensure that the  $N = 5$  chain describes the behavior of the infinite chain in a satisfying manner, making it unnecessary to extrapolate the finite-chain results to the infinite limit (the values for  $N = 5$  probably differ from the true limiting curve by less than 1%). The range of temperature is shown in the inset of Fig. 1 as a function of  $[T_r]_{\min}$  vs.  $\alpha$ , where  $[T_r]_{\min}$  is the minimum temperature above which the  $N = 5$  chain describes well the infinite chain behavior. As we can see this reduced temperature increases with  $\alpha$  from  $T_r = 0$  when  $\alpha = 0$  to a limit of around  $T_r = 2.5$  for  $\alpha > 10$ .

In Fig. 1 we report the magnetic properties of this system as a plot of the product  $\chi_r T_r$  vs.  $T_r$ . Depending on the alternation parameter  $\alpha$  two different

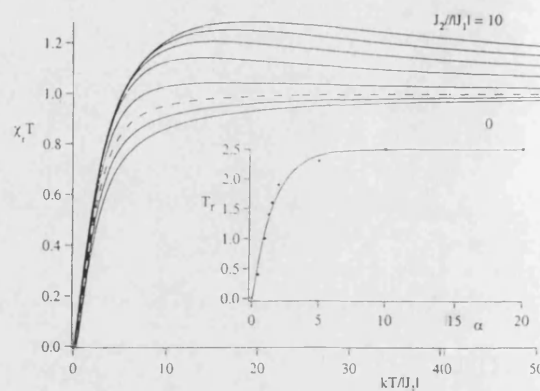


Fig. 1. Thermal dependence of the reduced product  $\chi_r T_r$  of the  $N = 5$  ring for different values of the alternating parameter  $\alpha$ . The dashed curve corresponds to  $\alpha = 1$ . Above and below this curve are situated the curves for  $\alpha > 1$  (2, 4, 6, 8, 10) and  $\alpha < 1$  (0, 0.5). Inset: Dependence of the minimum value of  $T_r$  with  $\alpha$  in order to keep the difference between the curves with  $N = 4$  and 5 less than 5%.

regimes can be distinguished: (i) when antiferromagnetic interactions are dominant ( $\alpha < 1$ ), an antiferromagnetic-like behavior is observed in which  $\chi_r T_r$  exhibits a continuous decrease upon cooling approaching zero at  $T = 0$ ; (ii) when the ferromagnetic exchange  $J_2$  is the leading parameter ( $\alpha > 1$ ),  $\chi_r T_r$  increases continuously until it reaches a rounded maximum which can be taken as the signature of an alternating AF–F chain with dominant ferromagnetic interactions; finally,  $\chi_r T_r$  sharply decreases towards zero when approaching  $T = 0$ , in agreement with the non magnetic  $S = 0$  ground state of the chain.

In order to handle with ease the above numerical results for the analysis of experimental data, it is convenient to fit these theoretical susceptibility curves to a unified expression for  $\chi_r$  as a function of  $T_r$  and of the alternation parameter  $\alpha$ . Following a similar procedure to that previously reported for the alternating  $S = 1/2$  chain [8–10], we have found that the simplest rational expression which best reproduces the numerical results are

$$\chi_r = \left[ AT_r^3 + BT_r^2 + CT_r + D \right] / \left[ T_r^4 + ET_r^3 + FT_r^2 + GT_r + H \right], \quad (2)$$

$$\chi_r = \left[ AT_r^4 + BT_r^3 + CT_r^2 + DT_r + E \right] / \left[ T_r^5 + FT_r^4 + GT_r^3 + HT_r^2 + IT_r + J \right], \quad (3)$$

where  $A$ – $J$  are the fitting parameters. The choice of

Table 1  
Coefficients for the polynomials valid in the range  $0 \leq \alpha \leq 2.5$

	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$
A	1	0	0	0	0	0
B	-0.53179	-0.257254	2.26042	-1.80034	0.681531	-0.0939218
C	0.98989	0.118297	-0.875084	-0.957615	-0.438171	0.0690411
D	-0.00622969	-0.0105603	0.073206	-0.0889913	0.04288	-0.00699582
E	0.631753	-1.55507	1.89768	-1.27912	0.455501	-0.0609963
F	3.25342	0.375299	5.92952	-4.87702	1.79687	-0.240897
G	-2	0	0	0	0	0
H	0.709271	-0.204346	-0.72102	1.1711	-0.616891	0.105816

Table 2  
Coefficients for the polynomials valid in the range  $2 \leq \alpha \leq 12$

	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$X_5$
A	1	0	0	0	0	0
B	-3.2205	2.52156	-0.423	0.257234	-0.0245892	0.00063526
C	0.4509	-0.468099	-0.00515701	0.0356094	-0.0030821	6.14018e-05
D	-0.00731213	0.0140453	0.00474435	-0.00421149	0.00037082	-8.2398e-06
E	-0.00020882	7.53396e-05	-0.00015033	7.7724e-05	-6.6282e-06	1.50124e-07
F	-1.97669	1.08478	-0.181843	0.155838	-0.0152071	0.00039137
G	1.27484	4.62066	-0.819082	0.421168	-0.0396586	0.00102997
H	-10.1854	4.22695	-0.531012	0.486191	-0.0477278	0.00120624
I	3.89173	-2.14263	0.270454	-0.120208	0.0115299	-0.00030091
J	-0.529028	0.33623	-0.0438771	0.0150293	-0.00141133	3.71238e-05

[2] or [3] is in order to keep a good fitting in all the range of applicability of the polynomial. In view of the definition of  $\chi_r$ , the parameter A is equal to unity. For the rest of the parameters, a careful study of their dependence on  $\alpha$  allows them to be fit to polynomial expressions of third or fifth degree in  $\alpha$ :

$$X_i = x_0 + x_1\alpha + x_2\alpha^2 + x_3\alpha^3, \quad (4)$$

$$X_i = x_0 + x_1\alpha + x_2\alpha^2 + x_3\alpha^3 + x_4\alpha^4 + x_5\alpha^5. \quad (5)$$

Three sets of polynomials have been obtained

which are valid in three different ranges of  $\alpha$ . The first one covers the range  $0 \leq \alpha \leq 2.5$  (Table 1), the second one is valid for  $2 \leq \alpha \leq 12$  (Table 2), and the third one for the range  $10 \leq \alpha \leq 25$  (Table 3). The agreement obtained from these three sets of parameters is excellent as we can see in Fig. 2 where the thermal dependence of the reduced susceptibility and the fitted curves are plotted. We can observe how the maximum in  $\chi_r$  shifts to low temperatures and increases in value when  $\alpha$  increases. In the overall temperature range these expressions reproduce the numerical results with an agreement criterion, de-

Table 3  
Coefficients for the polynomials valid in the range  $10 \leq \alpha \leq 25$

	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$
A	1	0	0	0
B	11.3204	-1.21813	0.180901	-0.00221183
C	396.54	-58.2811	6.31997	-0.0958665
D	229.477	-33.332	4.43852	-0.0697206
E	7.06542	-1.32503	0.11062	-0.00108187
F	252.58	-29.3889	4.42934	-0.0660958
G	449.351	-72.201	5.80027	-0.0770129
H	1622.38	-209.516	30.1291	-0.457473

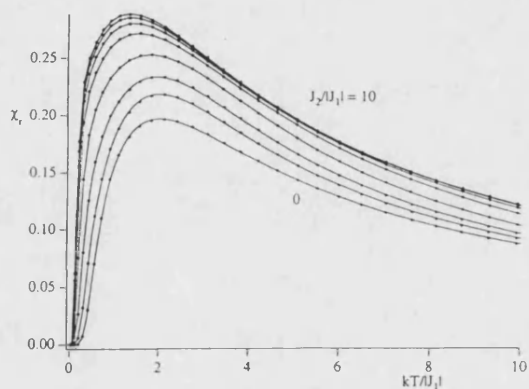


Fig. 2. Thermal dependence of the reduced susceptibility of  $N = 5$  rings (dotted line) and the curve coming from the polynomial expressions (solid line) corresponding to the same cases as Fig. 1.

defined as the square of the relative deviations, much better than 0.1%.

### 3. The compound $[\text{Ni}(\text{bipy})(\text{N}_3)_2]_n$ (**1**)

Using these expressions we have analyzed the magnetic behavior of the nickel complex exhibiting an alternating chain structure  $[\text{Ni}(\text{bipy})(\text{N}_3)_2]_n$ . X-ray crystallography reveals that **1** is a chain compound [20] where the metal ion is alternately linked by two end-on (EO) and two end-to-end (EE) azido bridges (Fig. 3). Two nitrogen atoms of the bipy ligand complete a distorted  $\text{NiN}_6$  octahedral environment around the metal atom. The EE and EO bridges are propagated within the chain with a mutual perpendicular arrangement. The EE bridges adopt a chair

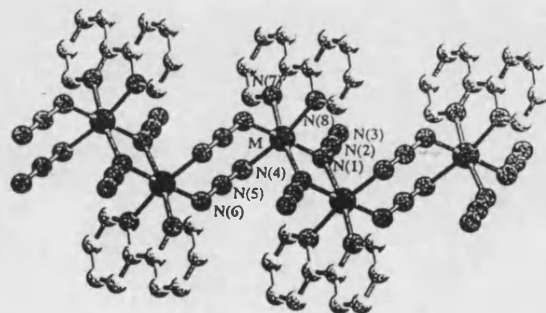


Fig. 3. Crystal structure of the  $[\text{Ni}(\text{bipy})(\text{N}_3)_2]_n$  chain (**1**).

conformation for the  $\text{Ni}-(\text{N}_3)_2-\text{Ni}$  unit and the dihedral angle between  $\text{N}(6)-\text{N}(7)-\text{N}(8)-\text{N}(6a)-\text{N}(7a)-\text{N}(8a)$  and  $\text{Ni}-\text{N}(6)-\text{N}(8b)$  is  $35.2(1)^\circ$ . The value of the  $\text{Ni}(1)-\text{N}(3)-\text{Ni}(1a)$  angle is  $101.5(1)^\circ$ . The intra-chain metal-metal separation through EO azido is  $3.25 \text{ \AA}$  and that through EE azido is  $5.12 \text{ \AA}$ . The shortest interchain metal-metal separation is  $8.46 \text{ \AA}$ . In the light of the magneto-structural studies on the azido-bridged dinuclear metal complexes [21–25] **1** should exhibit alternating ferro- (through EO) [21–23] and antiferromagnetic (through EE) [24,25] interactions.

Magnetic susceptibility measurements (2–290 K) on polycrystalline samples of **1** reveal that the  $\chi_M T$  value smoothly increases as the temperature is lowered, attains a plateau at 70 K and quickly decreases in the lower temperature region (Fig. 3). This is the typical behavior of an AF–F chain with dominant ferromagnetic interactions. The susceptibility curve (Fig. 4) increases monotonically on cooling, attains a shoulder in the temperature range 50–20 K and then increases achieving a maximum at 8.5 K. These data are field-dependent at  $T < 50 \text{ K}$  but the temperature of the maximum remains unchanged (inset of Fig. 5). Such a behavior is attributed to the occurrence of competing ferro- and antiferromagnetic interactions together with a local anisotropy. In fact, in the lack of a significant anisotropy, this feature is not ob-

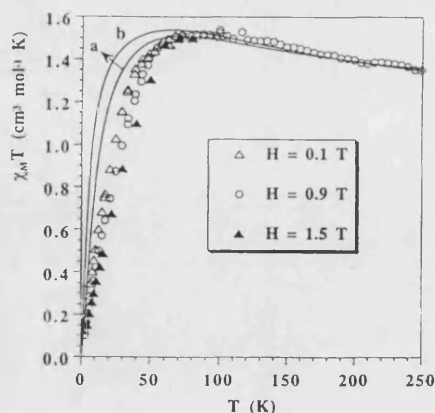


Fig. 4.  $\chi_M T$  versus  $T$  plots for complex **1** at different applied fields. The solid lines correspond to the fit to Eqs. (2) and (3) with: (a)  $J_1 = -2.6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha = 10$  and  $g = 2.17$ , (b)  $J_1 = -1.4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha = 25$  and  $g = 2.11$ .

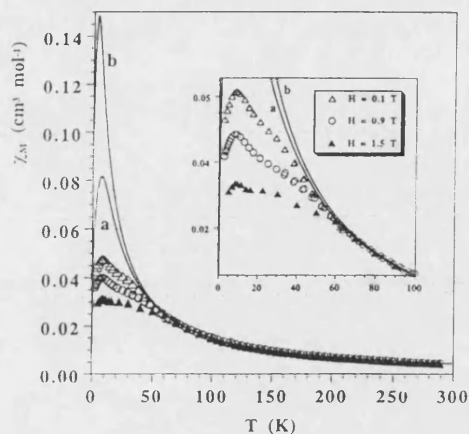


Fig. 5.  $\chi_M$  versus  $T$  plot for complex 1 at different applied fields. The inset shows the field dependence of the susceptibility in the low temperature region. The solid lines correspond to the fit indicated in the text of Fig. 2.

served as has been seen in the case of alternating F–AF magnetic Cu(II) [26] and Mn(II) chains [20]. Peculiar susceptibility and magnetization curves were also observed for honeycomb layered materials with alternating intralayer ferro- and antiferromagnetic interactions [27–29].

The susceptibility data have been fitted to the developed approach. Several sets of parameters can be obtained with  $J_1$  (coupling through EO azido bridges) in the range  $-1$  to  $-3$   $\text{cm}^{-1}$  and  $J_2$  (coupling through EE azido bridges) in the range  $20$  to  $50$   $\text{cm}^{-1}$ . In the figure are plotted two of these fits. As we can see, these curves match well the experimental data in the low dimensional region but clearly deviate at  $T < 50$  K due to the occurrence of the mentioned field dependence behavior. The fact that the maximum in  $\chi_r$  appears in the field dependence region makes an accurate determination of the values of the two exchange coupling parameters difficult.

#### Acknowledgements

This work was supported by the Spanish DGI-CYT (PB94-0998). JMC thanks Generalitat Valenciana for a predoctoral grant.

#### References

- [1] See, for example: J.S. Miller, ed., *Extended Linear Chain Compounds*, vol. 3 (Plenum, New York, 1983).
- [2] P. Delhaes and M. Drillon, eds., *Organic and Inorganic Low Dimensional Crystalline Materials, Series B: Physics Vol. 168* (Plenum, New York, 1987).
- [3] J.W. Hall, W.E. Marsh, R.R. Welles, W.E. Hatfield, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 1033.
- [4] J.W. Bray, L.W. Interrante, I.S. Jacobs, J.C. Bonner, in: *Extended Linear Chain Compounds*, ed. J.S. Miller (Plenum, New York, 1993) Vol 3.
- [5] M.L. Kirk, W.E. Hatfield, M.S. Lah, D. Kessissoglou, V.L. Pecoraro, L.W. Morgan, J.D. Petersen, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 6013.
- [6] I. Vasilevsky, N.R. Rose, R. Stenkamp, R.D. Willett, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 4082.
- [7] G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, M. Verdager, A. Caneschi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 1046.
- [8] J.J. Borrás-Almenar, Doctoral Dissertation, University of Valencia, 1992.
- [9] J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, J. Curely, R. Georges, J.C. Gianduzzo, *Inorg. Chem.* 33 (1995) 5171.
- [10] E. Hernandez-Casio, M. Mas, E. Molins, C. Rovira, J. Veciana, J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, *Chem. Commun.* 6 (1994) 2398.
- [11] U. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 361.
- [12] J. Leandri, Y. Leroyer, S.V. Meshkov, Y. Meurdesoif, O. Kahn, B. Mombelli, D. Price, *J. Cons.: Condens. Matter* 8 (1996) L271.
- [13] A.M. Polyakov, *Phys. Lett.* 59B (1975) 79.
- [14] E. Brézin, J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. Lett.* 36 (1976) 691.
- [15] E. Coronado, M. Drillon, A. Fuertes, D. Beltrán, A. Mosset, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 900.
- [16] R. Vicente, A. Escuer, J. Ribas, X. Solans, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 1726.
- [17] A. Escuer, R. Vicente, M.S. El Fallah, J. Ribas, X. Solans, M. Font-Bardia, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 31 (1993) 2975.
- [18] J. Ribas, M. Monfort, B. Kumar-Ghosh, X. Solans, M. Font-Bardia, *Chem. Commun.* (1995) 2375.
- [19] E. Coronado, M. Drillon, R. Georges, in *Research Frontiers in Magnetochemistry*, ed. C. O'Connor (World Scientific Publishing, Singapore, 1993) pp. 27–66.
- [20] G. Viau, M.G. Lombardi, G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, A. Caneschi and J.M. Clemente-Juan, submitted to *Chem. Commun.*
- [21] R. Cortés, J.L. Pizarro, L. Lezama, M.I. Arriortua, T. Rojo, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 2697.
- [22] A. Escuer, R. Vicente, J. Ribas, X. Solans, *Inorg. Chem.* 34 (1995) 1793.
- [23] M.G. Drew, C.J. Harding, J. Nelson, *Inorg. Chim. Acta* 246 (1996) 73.
- [24] O. Kahn, *Comments Inorg. Chem.* 3 (1984) 105.
- [25] J. Ribas, M. Monfort, C. Diaz, C. Bastos, X. Solans, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 3557.

- [26] G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, M. Verdaguer and A. Caneschi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1046; *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 157.
- [27] G. De Munno, M. Julve, G. Viau, F. Lloret, J. Faus, D. Viterbo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 1807.
- [28] R. Cortés, L. Lezama, J.L. Pizarro, M.I. Arriortua, T. Rojo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 1810.
- [29] G. DeMunno, T. Poerio, G. Viau, M. Julve, F. Lloret, Y. Journaux and E. Rivière, *Chem. Commun.* (1996) 2587

**Artículo 5**

J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat

**“Mixed valence polyoxometalate clusters. I. Delocalization of electronic pairs in dodecanuclear heteropoly blues with Keggin structure”**

Chem. Phys., 195 (1995) 1-15.







# Mixed-valence polyoxometalate clusters. I. Delocalization of electronic pairs in dodecanuclear heteropoly blues with Keggin structure

J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat<sup>1</sup>

*Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Valencia, C / Doctor Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain*

Received 9 June 1994; in final form 3 January 1995

---

## Abstract

The problem of delocalization of a pair of electrons over dodecanuclear polyoxometalate clusters with the Keggin structure is considered with the aim of explaining the spin pairing in these multi-nuclear mixed-valence systems. A general approach that considers the Coulomb interactions between the two delocalized electrons, as well as the single and double electron transfer processes which can be operative in delocalization of the electronic pairs is developed. The new approach is based on the site-symmetry concept which makes possible a group theoretical classification for the delocalized states of electronic pairs. This procedure proves to be very efficient in the calculation of the transfer matrices which are expressed in terms of the Coulomb energy, and the single- and double-transfer parameters. The influence of these electronic parameters on the spectrum of the low-lying energy levels of the cluster is discussed, and the conditions giving rise to the stabilization of a singlet ground spin state for the electronic pair are elucidated.

---

## 1. Introduction

This is the first paper of a series aimed at elucidation of the role played by electron delocalization in determining electronic structures and magnetic properties of high nuclearity mixed-valence clusters. The mixed-valence compounds we focus our attention on are the so-called heteropoly complexes. This class of inorganic compounds contains highly symmetrical networks of  $MO_6$  octahedra ( $M = V, Mo, W$ ), which resemble discrete fragments of metal oxide structures

[1]. From the electronic point of view, these molecular metal oxides have a remarkable electron storage capacity which attracts considerable interest in catalysis and other interrelated areas [2] including applications in materials and solid-state chemistry, e.g. electron acceptor components of charge-transfer salts, electronic conductivity in oxide lattices, etc.; and biomedical applications, e.g. antitumoral, antiviral and antiretroviral activity.

Two polyanion structures are particularly important in the present context, namely the Keggin structure (Fig. 1) and the Wells–Dawson structure (see Fig. 1 of the following paper). These anions can be reversibly reduced by addition of various specific numbers of electrons, which are delocalized over a large number of atoms of the heteropoly framework

---

<sup>1</sup> On leave from the Quantum Chemistry Department, Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova, Academy Street 3, 277028 Kishinev, Moldova.

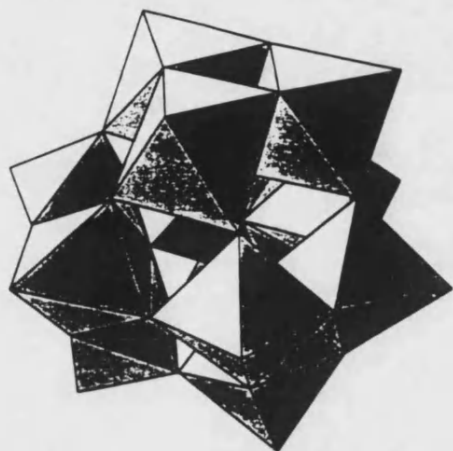


Fig. 1. Keggin structure of a  $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$  anion.

yielding multi-nuclear mixed-valence species of class II in the Robin and Day classification [3]. On the other hand, these structures can accommodate d-transition metal atoms at specific sites, which contain localized magnetic electrons. Therefore, localized and mobile electrons can coexist and interact in these cluster anions. An exhaustive characterization of these systems has been reported by Baker and co-workers in a continuing series of papers [4]. Using NMR and magnetic measurements, these authors elucidated the electron distributions in these materials, as well as the influence of electron delocalization in the magnetic properties of species containing paramagnetic metal ions.

With regard to the theory of mixed-valence, heteropoly-blue complexes can be very suitable as model systems for the study of electron delocalization and magnetic interactions in large clusters. In fact, the molecular topologies exhibited by these clusters are much more complicated than those previously examined in the mixed-valence area, which have been almost restricted to dimers [5], trimers [6] and tetramers [7] with one delocalized electron. The high symmetry exhibited by heteropoly blues allows to exploit the group-theoretical approach, which facilitates the obtention of analytical solutions, providing at the same time a clear picture of the role of the different types of electronic processes involved in these complex structures.

Here and in the following paper we will examine the problem of delocalization of two electrons in this

kind of systems. Experimentally, it has been found that when a heteropoly complex contains an even number of delocalized electrons, their spins are always completely paired, even at room temperature. A very strong antiferromagnetic coupling via multi-route superexchange has been proposed to explain this result [4]. However, in a mixed-valence system, the delocalization of a pair of electrons can also result in a very efficient stabilization of the antiferromagnetic spin state. This was firstly shown in a planar square topology [8]. Very recently, electron delocalization has also been invoked to explain the spin pairing in the two-electron reduced heteropoly anion with a twelve-site Keggin structure [9]. In this case, a simple model has been used which only considers the single-transfer processes, neglecting so the differences in the Coulomb interactions between the two delocalized electrons, arising from the different inter-site distances of the Keggin structure, as well as double-transfer processes which can be operative in delocalization of the electronic pairs. We propose here a more general approach to this problem, which considers all these electronic effects.

## 2. General considerations on the model

Let us start by presenting the general features of the Keggin unit formulated as  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  ( $M = Mo$  or  $W$ ;  $X = B^{III}, Si^{IV}, P^V, Co^{2+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}$ , etc.). For the  $\alpha$ -isomer, its structure consists of four edge-sharing triads of  $MO_6$  arranged around the heteroatom X, by sharing corners in such a way that the resulting species has a tetrahedral symmetry (Fig. 1). In Fig. 2a we represent the idealized metal network of the Keggin cluster. As we can see, each one of the four metal triangles is perpendicular to a  $C_3$  axis of a regular tetrahedron  $abcd$ . A view of this network along one of the  $C_3$  axes, allows to observe that the Keggin structure contains a hexagonal belt  $M_6$  in between two triangles  $M_3$ ; in one of them the  $MO_6$  sites are sharing edges while in the another they are sharing corners. On the other hand, we can distinguish up to five different intermetallic distances which are summarized in Table 1. The largest one (denoted as  $l$  in Fig. 2b) involves two metals of the  $M_6$  belt separated by two other metals (for example, distance  $b_3-c_1$ ). The following shorter distance (de-

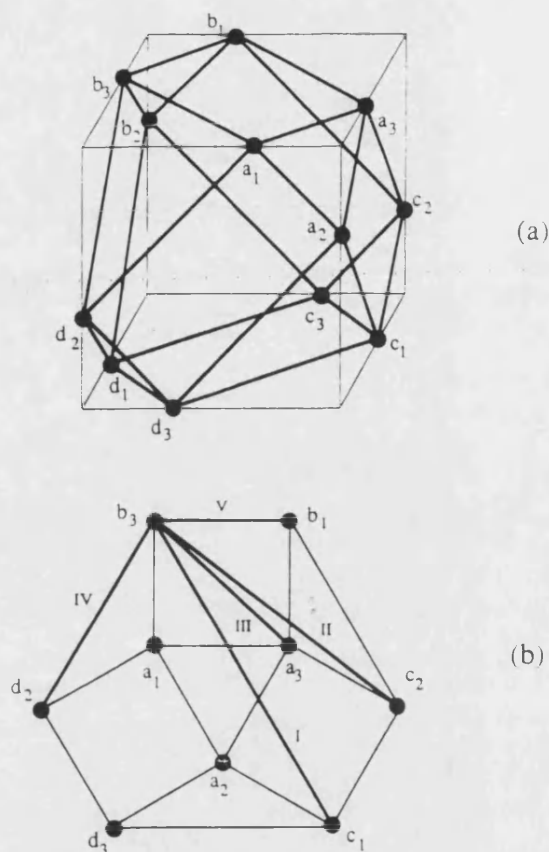


Fig. 2. (a) Idealized network of Keggin structure. (b) Five types of electronic pairs in a Keggin structure looking down a three-fold symmetry axis of the cube.

noted as II) involves two next-nearest neighbours of the  $M_6$  belt ( $b_3-c_2$ ). Distance III connects a metal from the  $M_6$  belt with a metal of edge-sharing triangle ( $b_3-a_3$ ). Finally the shortest distances (denoted as IV and V) correspond to adjacent sites sharing corners ( $b_3-d_2$ ) or edges ( $b_3-b_1$ ), respectively.

Table 1  
Intermetallic distances in the Keggin structure

Pair	$d$ (Å)
I	6.997
II	6.063
III	4.956
IV	3.702
V	3.295

In view of the distortions exhibited by the octahedral metal sites, each metal is supposed to have a non-degenerate orbital ground state  $a_i, b_i, d_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ). For the same reason the spin-orbit interaction for  $W^V$  ions is assumed to be reduced and will be omitted in the following consideration. These assumptions cannot be rigorously justified since although the magnetic behaviour found in the one-electron reduced species follows a Curie law, the magnetic moment is somewhat smaller than the spin only value ( $1.4-1.5 \mu_B$  in the  $SiW_{12}$  compared to  $1.73 \mu_B$ ). In the case under consideration, two electrons are shared among twelve sites, forming thus spin-triplet ( $S_p = 1$ ) and spin-singlet ( $S_p = 0$ ) electronic pairs. For each  $S_p$ , there are 66 different dispositions for the electronic pairs, which can be classified according to their position in the abcd-tetrahedron, and according to the intermetallic distances. In fact, the five different intermetallic distances should lead to five different interelectronic Coulombic repulsions, so that the 66 dispositions can be distributed over five different types of pairs denoted as (I)–(V) which are at different energies. A very rough estimate of the Coulombic energies can be obtained by assuming a point charge model for the electronic density distribution, which neglects shielding effects. This gives energy gaps which are several thousands of wave numbers (Fig. 3). These energy values can be of the same order of magnitude to, or even larger than, the electron transfer parameters. Therefore, in the first stage of the following calculations of electronic levels we assume that each set (I–V) of electronic states forms a well isolated

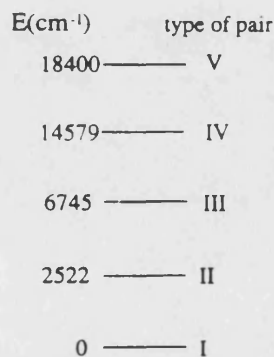


Fig. 3. Coulombic energy levels of electronic pairs of Keggin structure.

group of levels separated from the another ones by the Coulombic gaps (first-order approximation). Transfer processes and isotropic exchange interaction split these states. Then, the configuration mixing between different groups of levels will be taken into account in the framework of the developed approach using the microscopic theory and taking fully advantage of the symmetry.

### 3. Site-symmetry approach for the group-theoretical classification of the delocalized states of electronic pairs

Site symmetry or local symmetry of an atom in a molecule is determined by the site group  $G_a$  whose elements are those elements of the full molecular symmetry group  $G$  that, when acting on the molecule, leave that atom in its initial position. For instance, in a tetrahedron  $AB_4$  ( $T_d$ ) the site group of each B atom is  $C_{3v}$  while for A it is  $T_d$ . Site group  $G_a$  is always a subgroup of the full molecular symmetry group  $G$ . Usually site-symmetry approach is used for the classification of hybrid orbitals in molecules.

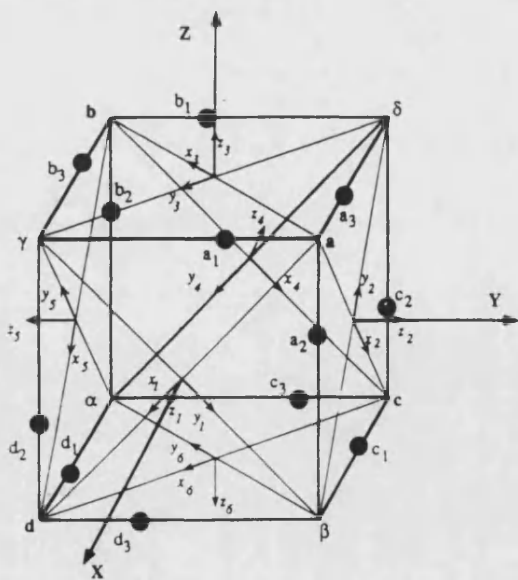


Fig. 4. Enumeration of the metal sites of twelve-nuclear mixed-valence cluster of heteropoly blues: molecular ( $XYZ$ ) and local ( $x_i, y_i, z_i$ ) coordinate system.

We will show that a relevant definition of site symmetry of a pair makes possible a group-theoretical classification for the delocalized states of electronic pairs. This procedure will be very efficient in the calculation of the transfer matrix. As distinguished from site symmetry of an atom in a  $T_d$  molecule, we determine the site symmetry of a pair as a site symmetry of a side of the abcd-tetrahedron. This polyhedron is the simplest one which retains the full  $T_d$  symmetry of the Keggin unit. Site symmetry of each side is thus  $C_{2v}$  and we assign six local coordinate systems, with axes  $z_i$  ( $i = 1$  to 6) along the  $C_2$  axis of the  $C_{2v}$  group, to each of the six faces of the cube as shown in Fig. 4. The enumeration of the site-symmetry positions of the electronic pairs can be specified by the side of the tetrahedron (ab, ac, etc.) or by the number of the face of the cube  $k$  ( $k = 1, 2, \dots, 6$ ). The wavefunctions for pairs of type I belong to the irreducible representations of  $C_{2v}$ . We will use the notation  $\Psi_1([a_2 b_2] S_p m_p) \equiv \Psi_1([a_2 \bar{b}_2] S_p)$  ( $S_p = 0, 1; m_p = S_p$ ) for the wavefunctions of a pair of type I:

$$\begin{aligned} \Psi_1([a_2 b_2] 1) &= |a_2 b_2|, \\ \Psi_1([a_2 \bar{b}_2] 0) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|a_2 \bar{b}_2| - |\bar{a}_2 b_2|) \equiv |\widetilde{a_2 b_2}|, \end{aligned} \quad (1)$$

where  $|\dots|$  is the sign of the Slater determinant, and the usually accepted notations for the one-electron spin orbitals are used ( $a_2 \equiv a_2(\mathbf{r})\alpha$ ,  $\bar{a}_2 \equiv a_2(\mathbf{r})\beta$ , etc.).  $\alpha$  and  $\beta$  are the spin functions with  $m_s = 1/2$  and  $m_s = -1/2$ ;  $|a_2 b_2|$  is antisymmetric with respect to the permutation of  $a_2$  and  $b_2$  orbitals, while  $|\widetilde{a_2 b_2}|$  is symmetric. That is why  $\Psi_1([a_2 b_2] 1)$  is antisymmetric with respect to the  $\hat{\sigma}_x$  reflection ( $\hat{\sigma}_x \perp x$ ) of the  $C_{2v}$  group, and symmetric with respect to  $\hat{\sigma}_y$  reflection (Fig. 5). Therefore, this function belongs to the  $B_1$  irreducible representation of  $C_{2v}$ :

$$\Psi([a_2 b_2] 1) \equiv \Psi_1(^3B_1). \quad (2)$$

In the same way we find that  $\Psi([a_2 b_2] 0)$  is invariant with respect to all operations of  $C_{2v}$ :

$$\Psi([a_2 b_2] 0) \equiv \Psi_1(^1A_1). \quad (3)$$

Each one of the four pairs of the type II does not belong to the  $C_{2v}$  site group (see Fig. 5); but the part

of the full Hamiltonian of the system involving the two triangles that are associated with the ab-side (sites  $a_1, a_2, a_3, b_1, b_2, b_3$ ) is invariant under the transformations of  $C_{2v}$ . That is why using as a basis set the four localized states of the pair II (Fig. 5) one can construct the basis functions belonging to the irreducible representations of  $C_{2v}$ . This procedure can be extended to the pairs of type III-V. The resulting irreducible representations of the site-symmetry group for singlet and triplet spin pairs, as well

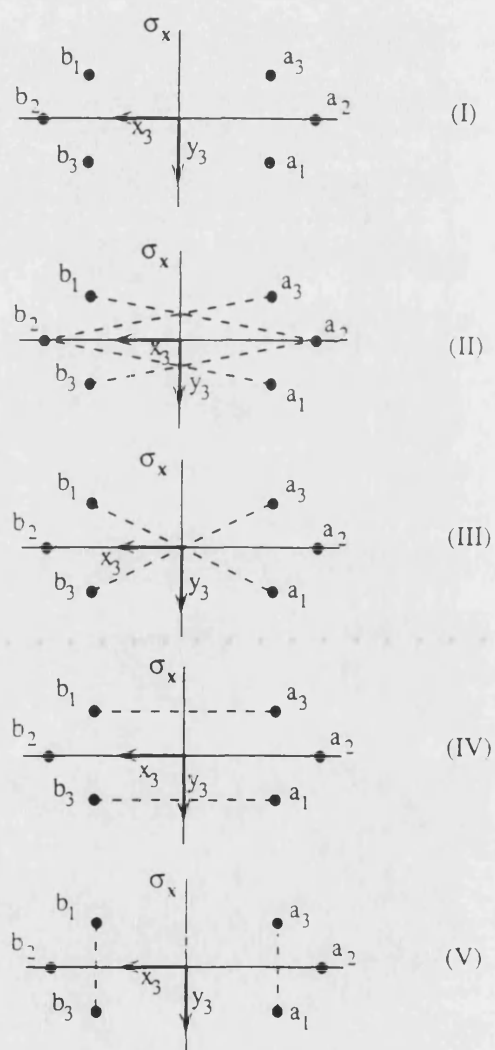


Fig. 5. Coordinate system of  $C_{2v}$  and pictorial representation of localized pairs associated with the ab-side.

Table 2

Site-symmetry adopted terms for the electronic pairs in Keggin structure (ab-side or face  $k = 3$  of the cube)

Type of pair	Terms $S\Gamma_i$ ( $C_{2v}$ )	Wavefunction of ab-side
(I)	${}^1B_1$	$ a_1b_2\rangle$
	${}^1A_1$	$ a_2b_1\rangle$
(II)	${}^3A_1$	$( a_1b_2\rangle +  a_3b_2\rangle -  a_2b_1\rangle -  a_2b_3\rangle)/2$
	${}^3A_2$	$( a_1b_2\rangle -  a_3b_2\rangle -  a_2b_1\rangle +  a_2b_3\rangle)/2$
	${}^3B_1$	$( a_1b_2\rangle +  a_3b_2\rangle +  a_2b_1\rangle +  a_2b_3\rangle)/2$
	${}^3B_2$	$( a_1b_2\rangle -  a_3b_2\rangle +  a_2b_1\rangle -  a_2b_3\rangle)/2$
	${}^1A_1$	$( a_1b_2\rangle +  a_3b_2\rangle +  a_2b_1\rangle +  a_2b_3\rangle)/2$
	${}^1A_2$	$( a_1b_2\rangle -  a_3b_2\rangle +  a_2b_1\rangle -  a_2b_3\rangle)/2$
	${}^1B_1$	$( a_1b_2\rangle +  a_3b_2\rangle -  a_2b_1\rangle -  a_2b_3\rangle)/2$
	${}^1B_2$	$( a_1b_2\rangle -  a_3b_2\rangle -  a_2b_1\rangle +  a_2b_3\rangle)/2$
(III)	${}^3B_1$	$( a_1b_1\rangle +  a_3b_3\rangle)/\sqrt{2}$
	${}^3B_2$	$( a_1b_1\rangle -  a_3b_3\rangle)/\sqrt{2}$
	${}^1A_1$	$( a_1b_1\rangle +  a_3b_3\rangle)/\sqrt{2}$
	${}^1A_2$	$( a_1b_1\rangle -  a_3b_3\rangle)/\sqrt{2}$
(IV)	${}^3A_2$	$( a_3b_1\rangle -  a_1b_3\rangle)/\sqrt{2}$
	${}^3B_1$	$( a_3b_1\rangle +  a_1b_3\rangle)/\sqrt{2}$
	${}^1A_1$	$( a_3b_1\rangle +  a_1b_3\rangle)/\sqrt{2}$
	${}^1B_2$	$( a_3b_1\rangle -  a_1b_3\rangle)/\sqrt{2}$
(V)	${}^3B_2$	$( a_1a_3\rangle -  b_1b_3\rangle)/\sqrt{2}$
	${}^3A_2$	$( a_1a_3\rangle +  b_1b_3\rangle)/\sqrt{2}$
	${}^3A_1$	$( b_1b_2\rangle +  a_1a_2\rangle -  b_2b_3\rangle -  a_2a_3\rangle)/2$
	${}^3A_2$	$( b_1b_2\rangle +  a_1a_2\rangle +  b_2b_3\rangle +  a_2a_3\rangle)/2$
	${}^3B_1$	$( b_1b_2\rangle -  a_1a_2\rangle -  b_2b_3\rangle +  a_2a_3\rangle)/2$
	${}^3B_2$	$( b_1b_2\rangle -  a_1a_2\rangle +  b_2b_3\rangle -  a_2a_3\rangle)/2$
	${}^1A_1$	$( a_1a_3\rangle +  b_1b_3\rangle)/\sqrt{2}$
	${}^1B_1$	$( a_1a_3\rangle -  b_1b_3\rangle)/\sqrt{2}$
	${}^1A_1$	$( b_1b_3\rangle +  a_1a_3\rangle +  b_2b_3\rangle +  a_2a_3\rangle)/2$
	${}^1A_2$	$( b_1b_3\rangle +  a_1a_3\rangle -  b_2b_3\rangle -  a_2a_3\rangle)/2$
${}^1B_1$	$( b_1b_3\rangle -  a_1a_3\rangle +  b_2b_3\rangle -  a_2a_3\rangle)/2$	
${}^1B_2$	$( b_1b_3\rangle -  a_1a_3\rangle -  b_2b_3\rangle +  a_2a_3\rangle)/2$	

as the corresponding wave-functions associated with the ab-side are summarized in Table 2.

Applying symmetry operations of the full symmetry  $T_d$  group to each basis function belonging to a certain irreducible representations  $\Gamma_0$  of the site group  $C_{2v}$ , one can now generate the six-dimensional reducible representations  $\Gamma_f$  of  $T_d$ . Decomposing  $\Gamma_f$

Table 3  
Correlation between the irreducible representations  $\Gamma_0$  of the  $C_{2v}$  site group, and  $\Gamma$  of the full  $T_d$  group

$\Gamma_0(C_{2v})$	E	$3C_2$	$3C_2'$	$5S_4$	$6C_3$	$\Gamma(T_d)$
$A_1(L_z)$	6	0	2	0	2	$A_1 + E + T_2$
$A_2(L_x)$	6	0	2	0	-2	$A_2 + E + T_1$
$B_1(x)$	6	0	-2	0	0	$T_1 + T_2$
$B_2(y)$	6	0	-2	0	0	$T_1 + T_2$

into the irreducible parts one can classify the delocalized states of the pairs according to the irreducible representations  $\Gamma$  of  $T_d$ . This procedure allows to obtain the correspondence between the irreducible representations of the site group  $C_{2v}$ ,  $\Gamma_0$ , and those of the full symmetry  $T_d$  group,  $\Gamma$ . The results are collected in Table 3. In this table the bases of  $\Gamma_0$  are pointed out in parentheses. Finally, taking into account the interrelation between the spin of a pair and  $\Gamma_0$ , already found for each type of pair (Table 2), and the correspondence between  $\Gamma_0$  and  $\Gamma$  (Table 3), one can find all allowed terms  $S\Gamma$  for the delocalized states (Table 4).

#### 4. Wavefunctions and matrix elements, application of the site-symmetry approach

The full notation for the wavefunctions of the delocalized states can be written as

$$|(\lambda)(S\Gamma_0)S\Gamma M\gamma\rangle, \quad (4)$$

where  $\lambda$  refers to the type of pair ( $\lambda = I, II, \dots, V$ );  $(S\Gamma_0)$  is the site-symmetry term associated with a given pair  $\lambda$  (see Table 2);  $S\Gamma$  is the full-symmetry term associated with the delocalized state (see Table 4); and  $\gamma$  is a component of  $\Gamma$ .

These delocalized wavefunctions can be ex-

pressed as a linear combination of site-symmetry terms as follows:

$$|(\lambda)(S\Gamma_0)S\Gamma M\gamma\rangle = \sum_{k=1}^6 C_k(\Gamma_0\Gamma\gamma) |(\lambda)(k)S\Gamma M\rangle, \quad (5)$$

where  $k$  is the number of the face of the cube which enumerates the site-symmetry positions of the electronic pairs, and  $C_k$  are coefficients dependent on  $\Gamma_0$  and  $\Gamma\gamma$ , only. Since the orbital parts of site-symmetry terms are associated with the bases of irreducible representations of the  $C_{2v}$  group, the  $C_k$  coefficients are the same as those obtained when we apply the projection operator to the unit polar vectors  $x_k, y_k, z_k$ , and to the axial vector  $K_{z_k}$  along the  $z_k$  axis, which can be expressed in terms of irreducible representations  $\Gamma_0$  of the site-symmetry group  $C_{2v}$ , as we can see in Table 2. Therefore, Eq. (5) can be re-written in an equivalent way in terms of unit vectors (Eq. (6)). The final results are given in Table 5.

$$|(\Gamma_0)\Gamma\gamma\rangle = \sum_{k=1}^6 C_k(\Gamma_0\Gamma\gamma) |(\lambda)(k)\Gamma_0\rangle. \quad (6)$$

In order to calculate the energy levels, we introduce the full Hamiltonian  $H$  as

$$H = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{g}_{12}, \quad (7)$$

where  $\hat{h}_i$  are the one-electron parts and  $\hat{g}_{12}$  is the interelectronic interaction. Taking into account transformation from delocalized to localized functions (Eq. (5)), the matrix elements of the full Hamiltonian can be expressed in the localized basis as

$$\begin{aligned} \langle(\lambda')(S\Gamma'_0)S\Gamma'M\gamma'| H |(\lambda)(S\Gamma_0)S\Gamma M\gamma\rangle \\ = \sum_{k_1=1}^6 \sum_{k_2=1}^6 C_{k_1}(\Gamma'_0\Gamma'\gamma') C_{k_2}(\Gamma_0\Gamma\gamma) \\ \times \langle(\lambda')(k_2)S\Gamma'_0 M' | H |(\lambda)(k_1)S\Gamma_0 M\rangle. \quad (8) \end{aligned}$$

Table 4  
 $S\Gamma$ -multiplets for the five types of electronic pairs in the Keggin structure (number of positions is pointed out in parentheses)

$S\Gamma$ -multiplets	Type of pair				
	I(6)	II(24)	III(12)	IV(12)	V(12)
	${}^1T_1, {}^3T_2$	${}^1A_1, {}^1A_2, 2{}^1E, 3{}^1T_1, 3{}^1T_2$	$2{}^1T_1, 2{}^3T_2$	${}^1A_2, {}^1E, 2{}^1T_1, {}^1T_2$	${}^1A_2, {}^1E, 2{}^1T_1, {}^1T_2$
	${}^1A_1, {}^1E, {}^1T_2$	${}^1A_1, {}^1A_2, 2{}^1E, 3{}^1T_1, 3{}^1T_2$	${}^1A_1, {}^1A_2, 2{}^1E, {}^1T_1, {}^1T_2$	${}^1A_1, {}^1E, {}^1T_1, 2{}^1T_2$	${}^1A_1, {}^1E, {}^1T_1, 2{}^1T_2$



Table 5

Delocalized wavefunctions of the electronic pairs expressed in terms of unit vectors defined in local coordination systems of Fig. 1. The number  $k$  defines each of the faces of the cube (see Fig. 1). Each vector associated with a Slater determinant function contains two orbitals. The convention concerning the order of orbitals in determinants is the following: orbitals in each determinant are arranged in the order of increase of the alphabet position among for the letters a, b, c, d (for example,  $z_3 = |a_2 b_2|$ ,  $x_5 = |b_1 d_3|$ ,  $y_2 = |a_1 c_3| \dots$ ). Basis function of  $T_d$ : E ( $u \sim 3z^2 - r^2$ ,  $v \sim \sqrt{3}(x^2 - y^2)$ );  $T_1$  ( $l_x, l_y, l_z$ ), basis functions are labeled as  $x, y, z$  and  $T_2$  ( $\xi \sim yz, \eta \sim xz, \zeta \sim xy$ )

$C_{2v}$	$T_d$
$A_1(z_k)$	$ A_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(z_1 + z_2 + z_3 + z_4 + z_5 + z_6)$ $ E_u\rangle = \frac{1}{2\sqrt{3}}(z_1 + z_2 - 2z_3 + z_4 + z_5 - 2z_6)$ $ E_g\rangle = \frac{1}{2}(z_1 - z_2 + z_4 - z_5)$ $ T_2 \xi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_1 - z_4)$ $ T_2 \eta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_2 - z_5)$ $ T_2 \zeta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_3 - z_6)$
$B_1(x_k)$	$ T_1 x\rangle = \frac{1}{2}(x_2 - x_3 - x_5 + x_6)$ $ T_1 y\rangle = \frac{1}{2}(x_1 - x_3 - x_4 - x_6)$ $ T_1 z\rangle = \frac{1}{2}(x_1 - x_2 + x_4 - x_5)$ $ T_2 \xi\rangle = \frac{1}{2}(x_2 + x_3 - x_5 - x_6)$ $ T_2 \eta\rangle = \frac{1}{2}(x_1 + x_3 - x_4 + x_6)$ $ T_2 \zeta\rangle = \frac{1}{2}(x_1 + x_2 + x_4 + x_5)$
$B_2(y_k)$	$ T_1 x\rangle = \frac{1}{2}(y_2 + y_3 - y_5 - y_6)$ $ T_1 y\rangle = \frac{1}{2}(y_1 + y_3 - y_4 + y_6)$ $ T_1 z\rangle = \frac{1}{2}(y_1 + y_2 + y_4 + y_5)$ $ T_2 \xi\rangle = \frac{1}{2}(y_2 - y_3 - y_5 - y_6)$ $ T_2 \eta\rangle = \frac{1}{2}(y_1 - y_3 - y_4 - y_6)$ $ T_2 \zeta\rangle = \frac{1}{2}(y_1 - y_2 + y_4 - y_5)$
$A_2(l_{z,k})$	$ A_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(l_1 + l_2 + l_3 + l_4 + l_5 + l_6)$ $ E_u\rangle = \frac{1}{2}(l_1 - l_2 + l_4 - l_5)$ $ E_g\rangle = \frac{1}{2\sqrt{3}}(l_1 + l_2 - 2l_3 + l_4 + l_5 - 2l_6)$ $ T_1 x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(l_1 - l_4)$ $ T_1 y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(l_2 - l_5)$ $ T_1 z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(l_3 - l_6)$

The above matrix elements can symbolically be expressed in terms of a vectorial representation of the wavefunctions:

$$\langle (\Gamma'_0)\Gamma \| (\Gamma_0)\Gamma \rangle = \sum_{k_1, k_2=1}^6 C_{k_2}(\Gamma'_0\Gamma) C_{k_1}(\Gamma_0\Gamma) \langle (k_2)\Gamma'_0 \| (k_1)\Gamma_0 \rangle \quad (9)$$

The results are given in Table 6. It is important to notice that there are only three types of matrix elements: one is diagonal with respect to delocalization ( $\langle x_3 \| x_3 \rangle$ , etc.), the second is connecting adjacent faces ( $\langle x_1 \| x_2 \rangle$ , etc.), and the third is connecting parallel faces ( $\langle x_1 \| x_4 \rangle$ , etc.).

In order to illustrate the calculation of the matrix elements let us consider as example the matrix elements the  ${}^1E$  delocalized state belonging to the group of levels of type I, with the two  ${}^1E$  delocalized states belonging to the group of levels of type II (see Table 4). These two elements (1 and 2) can be written as

$$1: \langle (I)(S\Gamma_0 = {}^1A_1) {}^1E | H | (II)(S\Gamma_0 = {}^1A_1) {}^1E \rangle \quad (10a)$$

$$2: \langle (I)(S\Gamma_0 = {}^1A_1) {}^1E | H | (II)(S\Gamma_0 = {}^1A_2) {}^1E \rangle \quad (10b)$$

In the above expressions the terms  $S\Gamma_0 = {}^1A_1$  for pairs of type I, and  $S\Gamma_0 = {}^1A_1, {}^1A_2$  for pairs of type II, have been deduced by inspecting Tables 2 and 3. From Table 3 we see that the E representation of  $T_d$  arises from  $\Gamma_0 = A_1$  and  $A_2$ . Pairs of type I contain the representation  $A_1$  (term  $S\Gamma_0 = {}^1A_1$ ), while pairs of type II contain both representations  $A_1$  and  $A_2$  (terms  $S\Gamma_0 = {}^1A_1, {}^1A_2$ ) as we can see in Table 3. Thus,  ${}^1E$  term occurs once for pairs of type I, and twice for pairs of type II.

For the calculation of Eqs. (10a) and (10b) we need the elements  $\langle (A_1)E \| (A_1)E \rangle$  and  $\langle (A_1)E \| (A_2)E \rangle$  of Table 6 which, after taking into account the correspondence between unit vectors and  $\Gamma_0$  representations, give us

$$1 = \langle (I)(k=3) {}^1A_1 \| (II)(k=3) {}^1A_1 \rangle - 2\langle (I)(k=3) {}^1A_1 \| (II)(k=2) {}^1A_1 \rangle + \langle (I)(k=3) {}^1A_1 \| (II)(k=6) {}^1A_1 \rangle$$

$$2 = -2\sqrt{2} \langle (I)(k=3) {}^1A_1 \| (II)(k=2) {}^1A_2 \rangle \quad (11)$$

The above matrix elements can be calculated by substituting the explicit expressions of the localized wavefunctions expressed in terms of Slater determinants as is given in Table 2 for face  $k=3$ . The functions for the other  $k$  values can be obtained from this table by the corresponding change of symbols.

### 5. Electronic transfer processes

Fig. 3 shows that the pairs of types I and II form a well separated group of levels. That is why, for the sake of simplicity, the basis set of electronic states will be restricted by the wavefunctions belonging to pairs of types I and II. The  $U$  parameter is the difference in electronic repulsion between I and II pairs. In calculation of the matrix elements of the full Hamiltonian one- and two-electron transfer processes are involved in the delocalization of the two electrons over the twelve metal sites. The associated parameters are collected in Table 7, where  $t_i$  ( $i=1, 2, 3, 4$ ) and  $P_i$  ( $i=1, \dots, 5$ ) are the single and double electron transfer parameters, respectively. In

view of the structure, only the processes involving transfer between adjacent octahedral units, which are connected through oxygen bridges, have been taken into account.

Single-transfer parameters contain one- and two-electron contributions, arising from one-electron part  $\hat{h}$  and from the interelectronic interaction  $\hat{g}$  of the full Hamiltonian. For example the transfer between  $b_2$  and  $c_3$ , namely  $t_1$ , can be expressed as

$$t_1 = \langle b_2 \| c_3 \rangle + \langle a_3 b_2 \| a_3 c_3 \rangle,$$

where  $\langle b_2 \| c_3 \rangle = \langle b_2 | \hat{h} | c_3 \rangle$ ,  $\langle a_3 b_2 \| a_3 c_3 \rangle = \langle a_3 b_2 | \hat{g} | a_3 c_3 \rangle$ , etc.

Fig. 6 gives pictorial representations of the different single-transfer processes. For each transfer process the two full lines represent the positions of the two involved pairs (which can be of type I and II), while the dotted line symbolizes the one-electron transfer. As we can see in the figure, for each transfer process, one of the electrons remains localized, while the second one jumps. For example, for transfer  $t_1$  one electron remains on site  $a_3$ , while the second one moves between  $b_2$  and  $c_3$  sites. According to the polyoxoanion structure, two types of one-

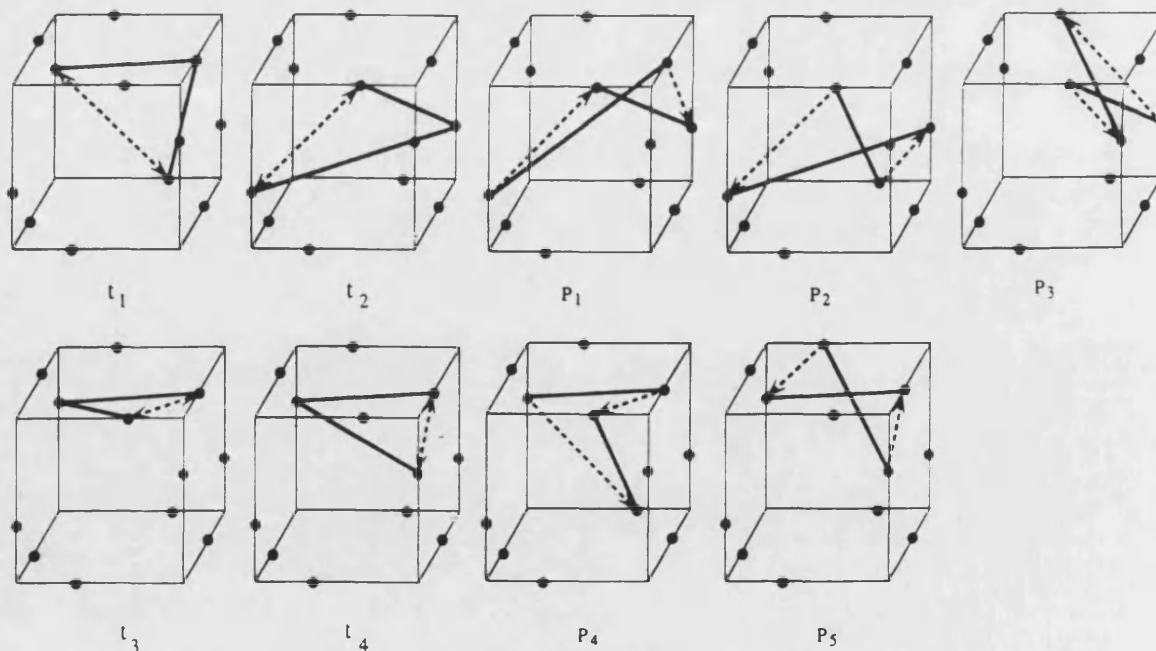


Fig. 6. Pictorial representation of the transfer processes in pairs I and II in Keggin structure.



electron contributions to the transfer are possible namely transfer through the corner and transfer through the edge of two neighbouring MO<sub>6</sub> octahedra. The pathway transfer through the corner is involved in  $t_1$  and  $t_2$  parameters, which differ in the two-electron contributions. In this case, the transfer process can result in delocalization of the pair II ( $t_1$  parameter) or in transformation between pairs I and II ( $t_2$  parameter), depending on the site which contains the localized electron. This is shown in Table 7 and Fig. 6. The similar processes through the edge of the octahedron are described by  $t_3$  and  $t_4$  parameters. It should be noted that  $t_1$  and  $t_3$  processes mix different pairs of type II being thus operative in the first-order splitting of the group of levels II. In turn,  $t_2$  and  $t_4$  parameters are involved in the mixing between groups I and II and do appear in the second-order perturbation. It should be stressed that

Table 6  
Matrix elements of the Hamiltonian in terms of vectorial representation of the basis functions

$\Gamma = A_1$	$\langle (A_1)A_1    (A_1)A_1 \rangle = \langle z_3    z_3 \rangle + 4\langle z_3    z_2 \rangle + \langle z_3    z_6 \rangle$
$\Gamma = A_2$	$\langle (A_2)A_2    (A_2)A_2 \rangle = \langle I_{2_1}    I_{2_1} \rangle + 4\langle I_{2_1}    I_{2_2} \rangle + \langle I_{2_1}    I_{2_6} \rangle$
$\Gamma = E$	$\langle (A_1)E    (A_1)E \rangle_{u_i} = \langle z_3    z_3 \rangle - 2\langle z_3    z_2 \rangle + \langle z_3    z_6 \rangle$ $\langle (A_2)E    (A_2)E \rangle_{u_i} = \langle I_{2_1}    I_{2_1} \rangle - 2\langle I_{2_1}    I_{2_2} \rangle + \langle I_{2_1}    I_{2_6} \rangle$ $\langle (A_1)E    (A_2)E \rangle_w = \sqrt{12} \langle z_3    I_{2_2} \rangle$ $\langle (A_1)E    (A_2)E \rangle_v = -\sqrt{12} \langle z_3    I_{2_2} \rangle$
$\Gamma = T_2$	$\langle (A_1)T_2    (A_1)T_2 \rangle_{\epsilon, \eta, \zeta} = \langle z_3    z_3 \rangle - \langle z_3    z_6 \rangle$ $\langle (B_2)T_2    (B_2)T_2 \rangle_{\epsilon, \eta, \zeta} = \langle y_3    y_3 \rangle - 2\langle y_3    y_2 \rangle$ $\langle (B_1)T_2    (B_1)T_2 \rangle_{\epsilon, \eta, \zeta} = \langle x_3    x_3 \rangle + 2\langle x_3    x_2 \rangle$ $\langle (B_1)T_2    (A_1)T_2 \rangle_{\epsilon, \eta, \zeta} = 2\sqrt{2} \langle x_3    z_2 \rangle$ $\langle (B_2)T_2    (A_1)T_2 \rangle_{\epsilon, \zeta} = 2\sqrt{2} \langle y_3    z_2 \rangle$ $\langle (B_2)T_2    (A_1)T_2 \rangle_{\eta} = -2\sqrt{2} \langle y_3    z_2 \rangle$ $\langle (B_1)T_2    (B_2)T_2 \rangle_{\epsilon, \zeta} = 2\langle x_3    y_2 \rangle + \langle x_3    y_6 \rangle$ $\langle (B_1)T_2    (B_2)T_2 \rangle_{\eta} = -2\langle x_3    y_2 \rangle - \langle x_3    y_6 \rangle$
$\Gamma = T_1$	$\langle (B_1)T_1    (B_1)T_1 \rangle_{\zeta, \eta, \zeta} = \langle x_3    x_3 \rangle - 2\langle x_3    x_2 \rangle$ $\langle (B_2)T_1    (B_2)T_1 \rangle_{\zeta, \eta, \zeta} = \langle y_3    y_3 \rangle + 2\langle y_3    y_2 \rangle$ $\langle (A_2)T_1    (A_2)T_1 \rangle_{\zeta, \eta, \zeta} = \langle I_{2_1}    I_{2_1} \rangle - \langle I_{2_1}    I_{2_6} \rangle$ $\langle (B_1)T_1    (A_2)T_1 \rangle_{\zeta, \eta, \zeta} = 2\sqrt{2} \langle x_3    I_{2_2} \rangle$ $\langle (B_1)T_1    (A_2)T_1 \rangle_{\eta, \zeta} = -2\sqrt{2} \langle x_3    I_{2_2} \rangle$ $\langle (B_1)T_1    (B_2)T_1 \rangle_{\zeta, \eta, \zeta} = -2\langle x_3    y_2 \rangle + \langle x_3    y_6 \rangle$ $\langle (B_1)T_1    (B_2)T_1 \rangle_{\eta, \zeta} = 2\langle x_3    y_2 \rangle - \langle x_3    y_6 \rangle$ $\langle (B_2)T_1    (A_2)T_1 \rangle_{\zeta, \eta, \zeta} = 2\sqrt{2} \langle y_3    I_{2_2} \rangle$

Table 7  
Transfer processes operation in the space of states belonging to pairs I and II

Notation	Transfer parameter	Processes, pathways of transfer
$t_1$	$\langle b_2    c_3 \rangle + \langle a_3 b_2    a_3 c_3 \rangle$	del. II, corner
$t_2$	$\langle d_2    a_1 \rangle + \langle d_2 c_2    a_2 c_2 \rangle$	I ↔ II, corner
$t_3$	$\langle a_3    a_1 \rangle + \langle a_3 b_2    a_1 b_2 \rangle$	del. II, edge
$t_4$	$\langle a_3    a_2 \rangle + \langle a_3 b_2    a_2 b_2 \rangle$	I ↔ II, edge
$P_1$	$\langle a_1 c_2    d_2 a_3 \rangle$	del. II, corner-corner
$P_2$	$\langle c_2 d_2    c_3 a_1 \rangle$	del. I, corner-edge
$P_3$	$\langle a_2 b_1    a_1 c_2 \rangle$	del. II, corner-edge
$P_4$	$\langle a_1 c_3    a_3 b_2 \rangle$	I ↔ II, corner-edge
$P_5$	$\langle a_1 b_2    a_2 b_1 \rangle$	del. II, edge-edge

one-electron transfer processes do not split in the first-order approximation the low-lying levels belonging to pairs of type I.

For the two-electron jumps three types of transfer pathways are possible, which correspond to corner-corner transfer (both electrons jump through the corners), corner-edge and edge-edge transfer. These three kinds of processes give rise to five double-transfer parameter as shown in Table 7. We can see that  $P_1$ ,  $P_3$  and  $P_5$  processes promote delocalization between the different positions available for pairs of type II. In this way, these processes are operative in the first-order splitting of the group of levels II, as well as  $t_1$  and  $t_3$ . In turn,  $P_2$  promotes delocalization of pairs of type I being thus responsible for the splitting of the ground group of levels in the first-order approximation. It is to be noticed that this is the only transfer process which is involved in the electron delocalization of pairs of type I. Finally,  $P_4$  process is responsible for a reversible transformation of pairs of type I and II. Thus, this parameter is involved in the mixing between groups I and II.

Energy matrices in the basis set belonging to the groups of pairs I and II, obtained using the site-symmetry approach, are given in Table 8 in terms of the relevant (single and double) transfer parameters.

## 6. Discussion

The proposed model gives a description of the energy levels of the Keggin heteropoly blue in terms of one interelectronic repulsion parameter, and nine

transfer parameters (associated to four single-transfer processes and five double-transfer ones). The problem is now to discuss under which circumstances the

relevant parameters are able to stabilize a singlet ground spin state. This discussion is not straightforward in the present case, due to the large number of

Table 8  
Energy matrices for the electronic pairs in the Keggin structure

${}^1A_1$	$(I, {}^1A_1) {}^1A_1$	$(II, {}^1A_1) {}^1A_1$		
	$4P_2$	$2t_2 + 2t_4 + 2P_4$ $U + t_1 + t_3 + 2P_1 + 4P_3 + 2P_5$		
${}^1A_2$	$(II, {}^1A_2) {}^1A_2$			
	$U - t_1 - t_3$			
${}^1E$	$(I, {}^1A_1) {}^1E$	$(II, {}^1A_1) {}^1E$	$(II, {}^1A_2) {}^1E$	
	$-2P_2$	$-t_2 + 2t_4 - P_4$ $U - \frac{1}{2}t_1 + t_3 + \frac{1}{2}P_1 - 2P_3 + 2P_5$	$-\sqrt{3}t_2 + \sqrt{3}P_4$ $(\sqrt{3}/2)t_1 + (\sqrt{3}/2)P_1 - \sqrt{3}P_3$ $U + \frac{1}{2}t_1 + t_3 + \frac{1}{2}P_1$	
${}^1T_1$	$(II, {}^1A_2) {}^1T_1$	$(II, {}^1B_1) {}^1T_1$	$(II, {}^1B_2) {}^1T_1$	
	$U - t_3 - P_1$	$(1/\sqrt{2})t_1 - (1/\sqrt{2})P_1$ $U - \frac{1}{2}t_1 + t_3 - \frac{1}{2}P_1 - 2P_3 - 2P_5$	$-(1/\sqrt{2})t_1 + (1/\sqrt{2})P_1 + \sqrt{2}P_3$ $-\frac{1}{2}t_1 + \frac{1}{2}P_1 + P_3$ $U - \frac{1}{2}t_1 - t_3 - \frac{1}{2}P_1$	
${}^1T_2$	$(I, {}^1A_1) {}^1T_2$	$(II, {}^1A_1) {}^1T_2$	$(II, {}^1B_1) {}^1T_2$	$(II, {}^1B_2) {}^1T_2$
	0	$2t_4$ $U + t_3 - P_1 + 2P_5$	$\sqrt{2}t_2 + \sqrt{2}P_4$ $(1/\sqrt{2})t_1 - (1/\sqrt{2})P_1 + \sqrt{2}P_3$ $U + \frac{1}{2}t_1 + t_3 + \frac{1}{2}P_1 + 2P_3 - 2P_5$	$\sqrt{2}t_2 - \sqrt{2}P_4$ $-(1/\sqrt{2})t_1 + (1/\sqrt{2})P_1$ $\frac{1}{2}t_1 + \frac{1}{2}P_1 - P_3$ $U + \frac{1}{2}t_1 - t_3 + \frac{1}{2}P_1$
${}^3A_1$	$(II, {}^3A_1) {}^3A_1$			
	$U + t_1 + t_3 - 2P_1 + 4P_3 - 2P_5$			
${}^3A_2$	$(II, {}^3A_2) {}^3A_2$			
	$U - t_1 - t_3$			
${}^3E$	$(II, {}^3A_1) {}^3E$		$(II, {}^3A_2) {}^3E$	
	$U - \frac{1}{2}t_1 + t_3 - \frac{1}{2}P_1 - 2P_3 - 2P_5$		$(\sqrt{3}/2)t_1 - (\sqrt{3}/2)P_1 - \sqrt{3}P_3$ $U + \frac{1}{2}t_1 - t_3 - \frac{1}{2}P_1$	
${}^3T_1$	$(II, {}^3B_1) {}^3T_1$	$(II, {}^3B_1) {}^3T_1$	$(II, {}^3A_2) {}^3T_1$	$(II, {}^3B_2) {}^3T_1$
	$-2P_2$	$-t_2 + 2t_4 - P_4$ $U - \frac{1}{2}t_1 + t_3 + \frac{1}{2}P_1 - 2P_3 + 2P_5$	$-\sqrt{2}t_2 + \sqrt{2}P_4$ $(1/\sqrt{2})t_1 + (1/\sqrt{2})P_1$ $U - t_3 + P_1$	$t_2 - P_4$ $-\frac{1}{2}t_1 - \frac{1}{2}P_1 + P_3$ $-(1/\sqrt{2})t_1 - (1/\sqrt{2})P_1 + \sqrt{2}P_3$ $U - \frac{1}{2}t_1 - t_3 + \frac{1}{2}P_1$
${}^3T_2$	$(I, {}^3B_1) {}^3T_2$	$(II, {}^3B_1) {}^3T_2$	$(II, {}^3A_1) {}^3T_2$	$(II, {}^3B_2) {}^3T_2$
	$2P_2$	$t_2 + 2t_4 + P_4$ $U + \frac{1}{2}t_1 + t_3 - \frac{1}{2}P_1 + 2P_3 + 2P_5$	$\sqrt{2}t_2 + \sqrt{2}P_4$ $(1/\sqrt{2})t_1 + (1/\sqrt{2})P_1 + \sqrt{2}P_3$ $U + t_3 + P_1 - 2P_5$	$-t_2 + P_4$ $\frac{1}{2}t_1 - \frac{1}{2}P_1 - P_3$ $-(1/\sqrt{2})t_1 - (1/\sqrt{2})P_1$ $U + \frac{1}{2}t_1 - t_3 - \frac{1}{2}P_1$

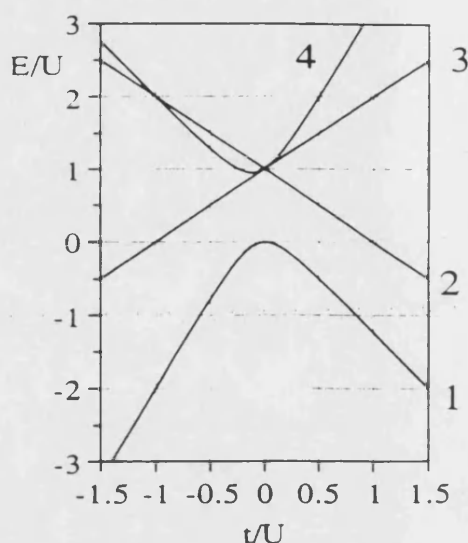


Fig. 7. Energy spectrum as function of one of the  $t$  parameter and  $U$ , where 1 and 4 are  ${}^1A_1$ ,  ${}^1E$ ,  ${}^1T_2$ ,  ${}^3T_1$ ,  ${}^3T_2$ , 2 are  ${}^1A_2$ ,  ${}^3A_2$ ,  ${}^1E$ ,  ${}^3E$ ,  ${}^1T_2$ ,  ${}^1T_2$ ,  ${}^3T_1(2)$  and 3 are  ${}^3A_1$ ,  ${}^3E$ ,  ${}^1T_2$ ,  ${}^1T_1$ ,  ${}^3T_2$ .

interdependent parameters and thus, several justified assumptions should be introduced in the following discussion in order to reduce this number.

#### 6.1. Influence of the one-electron transfer parameters

The four transfer parameters can be reduced to two if we neglect the differences arising from the two-electron contributions. That means that the rate of jump of a moving electron is assumed to be independent from the site occupied by the another electron and thus only the two types of transfer pathways between neighbouring  $MO_6$  octahedra are taken as relevant:  $t_1 = t_2 = t$  (transfer through corners);  $t_3 = t_4 = t'$  (transfer through edges). The parameter  $t$  is expected to be stronger than  $t'$  since the transfer pathways through edges involve M–O–M angles close to the orthogonality value (in the range  $90$ – $100^\circ$ ), which are unfavourable to support the electron transfer. Therefore,  $t$  will be taken as the leading transfer parameter.

In Fig. 7 we plot the evolution of the energy levels with the ratio between one of the two transfer parameters, say  $t$ , and  $U$  (the other transfer, say  $t'$ , is fixed to 0). In this particular situation the electron

delocalization is restricted to each one of the four triangular units of the Keggin anion. We observe that the curves are unsymmetric with respect to the reversal of the sign of  $t$ . On the other hand, the electron transfer splits the group of levels of type II into three set of levels, but is completely unable to split the group of levels of type I. This last result can be explained by the fact that  $t$ -process transform a pair of type I into one of type II and back, but the position of the pair I remains unchanged.

When the two transfer parameters are different from zero this ground state is split in four levels ( ${}^1A_1$ ,  ${}^3T_2$ ,  ${}^1T_2$  and  $[{}^1E, {}^3T_1]$ ) as shown in Fig. 8. As we can see, the ground state can be either the singlet  ${}^1A_1$  or a degenerate level formed by the multiplets  ${}^1E$  and  ${}^3T_1$ , depending on the relative sign of  $t$  and  $t'$ . Thus, for positive values of the ratios  $t'/t$  the singlet  ${}^1A_1$  is the ground state, while for negative values of  $t'/t$  the singlet–triplet spin mixture  $[{}^1E, {}^3T_1]$  becomes the ground state. On the other hand, the splitting of the ground state increases when the ratio  $t'/t$  is increased from 0 to 1, being maximum when the ratio  $|t'/t|$  approach to 1; for larger values of this ratio the splitting remains constant (the four levels of type I tend to be parallel). This splitting is unsymmetric with respect to the sign reversal, being minimal when both  $t$  and  $t'$  are positive. For example, in the particular case  $t'/t = 1$ , the ground state  ${}^1A_1$  is separated from the first excited one,  ${}^3T_2$ , by an energy of  $\approx 0.3 t$ , when both  $t$  and  $t'$  are positive; when both are negative this value increases to  $0.6 t$ . Furthermore, the type of evolution of the curves allows one to predict that, even if the differ-

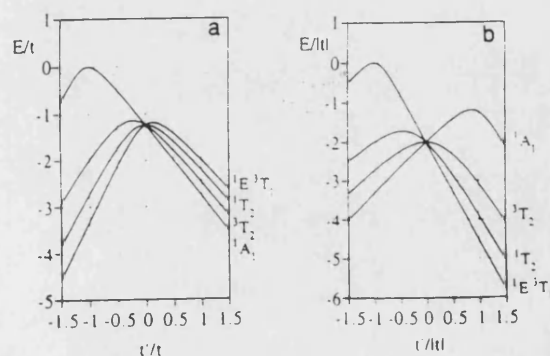


Fig. 8. Energy spectrum of the pair I as function of  $t'/t$  ratio: (a)  $t > 0$  and (b)  $t < 0$ .

ence between the Coulomb repulsion of the electronic pairs of type I and type II is neglected (i.e. if  $U = 0$ ), the low-lying levels of type I are below those of type II. Finally, it is interesting to notice that the splitting of the ground state levels is little dependent on the ratio  $U/t$ . For example, in the particular case of  $t'/t = 1$  and negative  $t$  values, we observe that in the range  $0 < U/|t| < 10$  the three low-lying levels stay nearly parallel in the plot  $E/|t|$  versus  $U/|t|$  (Fig. 9). Therefore, the magnitude of the splitting as well as the type of splitting (with singlet or triplet ground spin state), will be mainly controlled by the ratio and sign of  $t'/t$ : when this ratio is positive (that is, when both  $t$  and  $t'$  have the same sign) the singlet  $^1A_1$  is the ground state, while when  $t'/t$  is negative ( $t$  and  $t'$  of different signs) the ground state is formed by a singlet–triplet spin mixture. This conclusion is different from that obtained when the Coulomb repulsion term is neglected (see Ref. [9]). In this oversimplified model spin singlet is the ground state when both  $t$  and  $t'$  are negative, only. In all other cases the transfer processes are unable to produce any singlet–triplet splitting or lead to a small stabilization of spin triplets. It follows that the oversimplified model proposed in Ref. [9] is inappropriate to give reliable conclusion about the ground state of these clusters since in many cases a

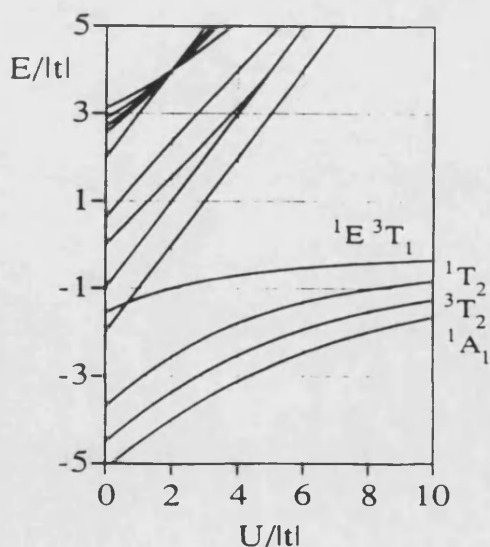


Fig. 9. Energy spectrum as function of  $U$  in the particular case of  $t'/t = 1$  and  $t < 0$ .

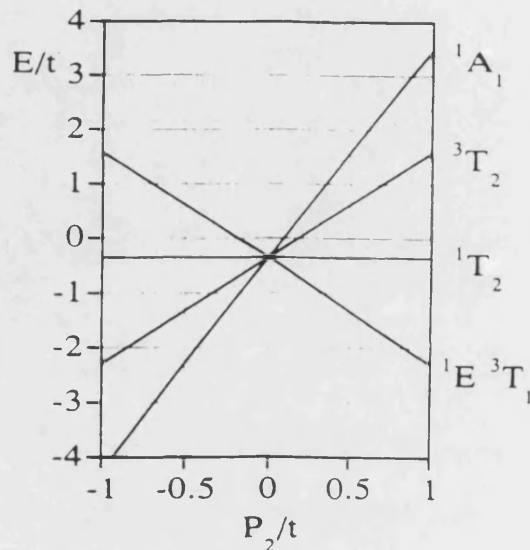


Fig. 10. Energy spectrum as function of the  $P_2$  parameter and  $t$ .

fully degenerate ground state including all the spin multiplets is found. As we have seen in the present work, a more rigorous approach that take into account the interelectron repulsion effect prove to be more efficient in discriminating against spin singlet and triplet energies.

### 6.2. Influence of the double-transfer parameters

As we have pointed out before (see Table 7), single-transfer processes are unable to split in first order the group of levels of type I. That is why we need to consider double-transfer processes of type  $P_2$ , which are operative in the first-order splitting of this ground group of levels, although their values are expected to be of smaller magnitude than those of the single-transfer ones (see below). We restrict the present discussion to parameter  $P_2$  since the other double-transfer parameters are only operative in the first-order splitting of the group of levels of type II ( $P_1$ ,  $P_3$  and  $P_5$ ), or in the mixing of levels I and II ( $P_4$ )<sup>2</sup>.

<sup>2</sup>  $P_4$  is associated to a process which involves a double transfer through a corner and an edge, and therefore it must be much smaller than  $P_2$  which involves the transfer through two corners.

The influence of the double-transfer  $P_2$  on the ground group of levels is reported in Fig. 10. We observe a large splitting of the levels, which is nearly linear with the ratio  $P_2/|t|$ . Thus, the energy gap between two consecutive levels is proportional to  $P_2$ , being around  $2t$  when  $P_2 = t$ . The singlet  ${}^1A_1$  is stabilized and becomes the ground state when  $P_2$  is negative irrespective of the sign of  $t$ , while when  $P_2$  is positive the situation is reversed (the singlet–triplet spin mixture [ ${}^1E, {}^3T_1$ ] is then the ground state). In order to know the relative importance of this double-transfer parameter with respect to the single-transfer ones, it is convenient to compare the order of magnitude and sign of the two kinds of parameters.

From the definition of double-transfer parameters it is straightforward to demonstrate that in a first approximation these are proportional to the product of the corresponding single-transfer parameters. The proportionality constant is roughly of the order of  $1/U_0$ , where  $U_0$  corresponds to the Coulombic repulsion between the considered electron pairs. In the case of  $P_2$ , for which the double transfer occurs through an edge and a corner, the relation of this parameter with the single-transfer ones may be written as  $P_2 \propto tt'/U_0$ , where the Coulombic repulsion is that associated to pair I. Notice that this relation is similar to that found between the magnetic exchange interaction  $J$  and transfer integral:  $J \propto -t^2/U_0$ , where in this context  $U_0$  represents the intra-atomic

electron repulsion, and  $t$  is the transfer integral associated with the electron transfer from the half filled orbital of one ion to the same orbital of the another one, in order to give a double occupied excited state separated from the ground state by an energy  $U_0$ . For heteropoly blues the double-transfer parameters are expected to be at least one order of magnitude larger than the exchange parameters since the intra-atomic electron repulsion is much stronger than the inter-atomic repulsion between the fairly separated electronic pairs. Compared with the single-transfer parameters, double-transfer ones may be an order of magnitude smaller, or even of the same order of magnitude, and therefore, their influence in determining the ground spin state can be significant. With respect to the sign, the above relation allows to deduce that a negative sign for  $P_2$  involves different signs for  $t$  and  $t'$ . This is a very important observation, since it allows to predict that single- and double-transfer parameters are in competition with respect to the stabilization of the singlet state  ${}^1A_1$ . Thus, while  $t$  and  $t'$  tend to stabilize this state when both have the same sign,  $P_2$  leads to a significant stabilization of the spin singlet when this is negative, that is, when  $t$  and  $t'$  have different signs.

It is very difficult to determine in the present case which is the leading process, since the ground state of the cluster may depend on the first-order contribution of the double transfer  $P_2$ , and on the second-

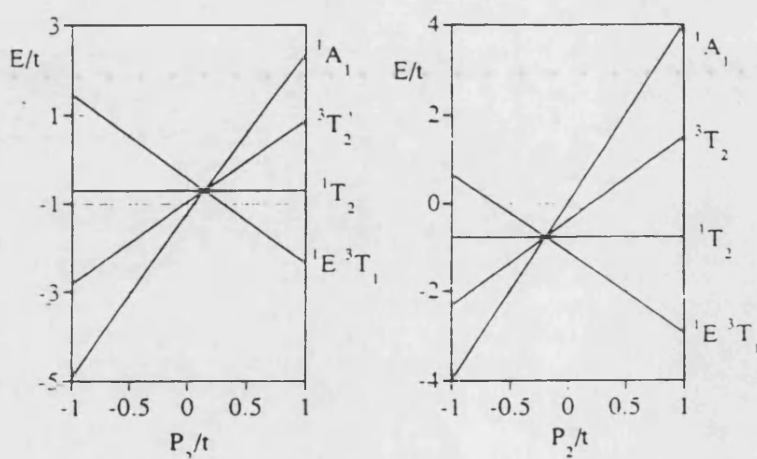


Fig. 11. Energy spectrum as function of the  $P_2$  parameter and (a)  $t'/t = 1$  and (b)  $t'/t = -1$  ( $t < 1$ ).

order contribution of the single-transfer parameters  $t$  and  $t'$ . Thus, although the value of  $P_2$  is expected to be somewhat smaller than those of  $t$  and  $t'$ , their effects may be comparable. For example, when we consider the simultaneous effect of  $t$ ,  $t'$  and  $P_2$ , we observe that the splitting of the ground group of levels is reversed when the ratio  $|P/t|$  is larger than 0.1 (Fig. 11). Quantum mechanical calculations of these transfer integrals are now required in order to conclude on this point. In any case, the above discussion calls for the following concluding remarks:

(1) The spin pairing in the two-electron reduced heteropoly blues with Keggin structure results from the simultaneous (competing) effects of single- and double-electron-transfer processes, which occur through the corners or through the edges of neighbouring  $\text{MO}_6$  octahedra ( $M = \text{W}, \text{Mo}$ ). This transfer mechanism of the spin pairing can be reduced at low temperature due to vibronic interactions that tend to localize the blue electron. The vibronic problem is investigated in the following paper (part III).

(2) These processes are operative even when the two 'blue' electrons are widely separated in the structure in order to minimize the Coulombic electron repulsions. This makes inoperative the possibility of spin pairing via a superexchange pathway which involves the presence of strong antiferromagnetic interactions.

(3) In this approach, the final electronic wavefunctions are expressed as mixtures of the wavefunctions belonging to different kinds of electron pairs. It means that the electronic density of the two 'blue' electrons is distributed over the different distances. Then, this approach allows to relate the relevant parameters (electron repulsion and transfer parameters) with the electronic distribution. This can be of interest in the analysis of the NMR experiments.

(4) The spin-orbit coupling for the  $\text{W}^{VI}$  ion ( $\approx 3500 \text{ cm}^{-1}$  for the free ion) has been neglected in the present approach. This interaction is reduced in the ligand surrounding due to the covalency and low-symmetric crystal fields. However even being reduced this interaction can be of the same order of magnitude as the other interactions considered in the paper. We plan to introduce this term in the next future.

## Acknowledgement

This research was supported by the Dirección General de Investigación Científica y Técnica (Grant PB91-0652 and sabbatical year grant to BST), Caja de Ahorros del Mediterraneo and the Human Capital and Mobility Program of the European Union (Network on Magnetic Molecular Materials and post-doctoral grant to JJB-A). JMC thanks the Generalitat Valenciana for a pre-doctoral grant.

## References

- [1] M.T. Pope, *Heteropoly and isopoly oxometalates* (Springer, Berlin, 1983).
- [2] M.T. Pope and A. Müller, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 30 (1991) 34; *Polyoxometalates: from platonic solids to antiviral activity* (Kluwer, Dordrecht, 1994).
- [3] M.T. Pope, in: *Mixed valence compounds*, ed. D.B. Brown, NATO ASI Series (Reidel, Dordrecht, 1980).
- [4] M. Kozik, C.F. Hammer and L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2748, 2627; M. Kozik and L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3159; M. Kozik, N. Casan-Pastor, C.F. Hammer and L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7697; M. Kozik and L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 7604; N. Casan-Pastor and L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10384.
- [5] C. Zener, *Phys. Rev.* 82 (1951) 4093; P.W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* 100 (1955) 675; M. Drillon, G. Pourroy and J. Darriet, *Chem. Phys.* 88 (1984) 27; J.J. Girerd, V. Papaefthymiou, K.K. Suresh and E. Münck, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 805; M.I. Belinskii, B.S. Tsukerblat and N.V. Górbelóu, *Soviet Phys. Solid State* 25 (1983) 497; S.A. Borshch, *Soviet Phys. Solid State* 26 (1984) 1142; G. Blondin and J.J. Girerd, *Chem. Rev.* 90 (1990) 1359; J.J. Girerd, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 1766; L. Noodelman and E.J. Baerends, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2316; M.I. Belinskii, V.Ya. Gamuraz and B.S. Tsukerblat, *Phys. Stat. Sol. (b)* 135 (1986) 189, 135 (1986) 555; B.S. Tsukerblat, A.V. Palii, H.M. Kishinevskii, V.Ya. Gamuraz and A.S. Berengolts, *Phys. Letters* 158 (1991) 341, 354; *Phys.* 76 (1992) 1103; G. Blondin, S. Borshch and J.J. Girerd, *Comments Inorg. Chem.* 12 (1992) 315, and references therein.
- [6] G. Pourroy, E. Coronado, M. Drillon and R. Georges, *Chem. Phys.* 104 (1986) 73.



- M.I. Belinskii, *Mol. Phys.* 60 (1987) 793;  
C.J. Gómez-García, E. Coronado and G. Pourroy, *J. Appl. Phys.* 67 (1990) 5992;  
C.J. Gómez-García, E. Coronado, R. Georges and G. Pourroy, *Physica B* 182 (1992) 18;  
J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado and B.S. Tsukerblat, *Chem. Phys.* 177 (1993) 1;  
S.A. Borshch, E.L. Bominaar, G. Blondin and J.J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 5155;  
S.A. Borshch and L.F. Chibotaru, *Chem. Phys.* 135 (1989) 375;  
V. Papaefthymiou, J.J. Girerd, L. Moura, J.J.G. Moura and E. Munck, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4703;  
M.I. Belinskii, *Soviet Phys. Solid State* 27 (1985) 1761;  
S.I. Boldirev, V.Ya. Gamurar, B.S. Tsukerblat and A.V. Palii, *Mol. Phys.* 81 (1994) 621;  
J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, H.M. Kishinevskii and B.S. Tsukerblat, *Chem. Phys. Letters* 217 (1994) 525.  
[7] J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, R. Georges and C.J. Gómez-García, *Chem. Phys.* 166 (1992) 139;  
L. Noodleman, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3677;  
J. Jordanov, E.K.H. Roth, P.H. Fries and L. Noodleman, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 4288;  
L. Noodleman, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 246, 256;  
L. Banci, I. Bertini, F. Briganti, C. Luchinat, A. Scozzafava and M.V. Oliver, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 4517;  
M.I. Belinskii, B.S. Tsukerblat, S.A. Zaitsev and I.S. Belinskaya, *New J. Chem.* 16 (1992) 791, *Izv. Akad. Nauk Rep. Moldova* 3 (1987) 58;  
A.V. Palii, S.M. Ostrovsky and B.S. Tsukerblat, *New J. Chem.* 16 (1992) 943;  
S.A. Borshch, E.L. Bominaar and J.J. Girerd, *New J. Chem.* 17 (1993) 39;  
A.J. Marks and K. Prassides, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 4805;  
M.I. Belinskii, *Chem. Phys.* 173 (1993) 27; 176 (1993) 15;  
J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, R. Georges and B.S. Tsukerblat, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, in press.  
[8] J.J. Girerd and J.P. Launay, *Chem. Phys.* 74 (1983) 217.  
[9] S.A. Borshch and B. Bigot, *Chem. Phys. Letters* 212 (1993) 398.





**Artículo 6**

J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat

**“Mixed valence polyoxometalate clusters. II. Delocalization of electronic pairs in 18-site heteropoly blues with Wells-Dawson structure.”**

Chem. Phys., 195 (1995) 16-28.





## Mixed-valence polyoxometalate clusters. II. Delocalization of electronic pairs in 18-site heteropoly blues with Wells–Dawson structure

J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat<sup>1</sup>

*Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Valencia, C Doctor Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain*

Received 9 June 1994; in final form 3 January 1995

### Abstract

The problem of delocalization of two electrons in the 18-site Wells–Dawson polyoxometalate is examined from a general approach that takes into account both single- and double-transfer processes, as well as the Coulomb interactions between the two delocalized electrons. The electronic energy levels of this mixed-valence cluster are calculated and the conditions giving rise to the stabilization of a singlet ground spin state for the electronic pair are elucidated. It is shown that the spin pairing results from the simultaneous effects of single- and double-electron transfer processes, which are operative even when the two delocalized electrons are fairly widely separated in the Wells–Dawson structure.

### 1. Introduction

In the previous paper [1] we have examined the problem of delocalization of two electrons in the Keggin polyoxometalate from a general approach that takes into account both single- and double-transfer processes, which are operative in delocalization of the electronic pairs over the twelve metal sites. We have found that these two kinds of electronic processes play an essential role in the spin pairing of the delocalized ‘blue’ electrons, even if they are preferably on fairly widely separated metal atoms at a given instant, to minimize the Coulomb repulsions.

Here, we extend this kind of approach to the 18-site Wells–Dawson polyoxometalate containing two delocalized electrons. The structure of this anion ( $\alpha$ -isomer) [2], formulated as  $[X_2M_{18}O_{62}]^{6-}$  ( $M = Mo, W; X = As^V, P^V$ ), consists of two  $[XM_9O_{34}]$  moieties joined together by sharing six common oxygen atoms, lying on a plane of symmetry (Fig. 1). Each  $[XM_9O_{34}]$  moiety derives from the Keggin  $[XM_{12}O_{40}]^{3-}$  anion with a triad  $M_3O_{13}$  removed. The whole anion belongs to  $D_{3h}$  point group. A view of this anion along the  $C_3$  axes, allows to describe the structure in terms of two  $M_6$  hexagonal belts in between two triangular caps  $M_3O_{13}$ . In each  $M_6$  belt the octahedra are alternatively sharing edges and corners, while the two belts are joined by six common corners.

NMR experiments on the 2e-reduced species show that electron delocalization is restricted to the two

<sup>1</sup> On leave from the Quantum Chemistry Department, Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova, Academy Street 3, 277028 Kishinev, Moldova.

internal hexagonal belts [3]. At room temperature the two electrons are hopping rapidly among the twelve metal sites occupying at a given instant two different metal sites, although the rate constant is three orders of magnitude slower than that for the Keggin case, but this does not affect our model. On the other hand, the two electrons are completely spin paired at room temperature [4].

## 2. Delocalized states of electronic pairs and energy matrices

In view of the experimental evidence, the metal framework that will be considered for discussing electron delocalization in the Wells–Dawson structure is formed by the two hexagonal belts. This metallic network belongs to  $D_{3h}$  point group as shown in Fig. 2. There are 66 dispositions of electronic pairs for each  $S_p$  ( $S_p = 0$  and 1), which can be distributed over nine different groups according to nine possible distances between two metal sites in the twelve-nuclear moiety of Wells–Dawson structure (Fig. 3 and Table 1). As in Ref. [1] each metal ion in crystal environment is supposed to have a non-degenerate orbital ground state  $a_i, b_i, c_i, \alpha_i, \beta_i, \gamma_i$  ( $i = 1, 2$ ).

To obtain the delocalized states of electronic pairs

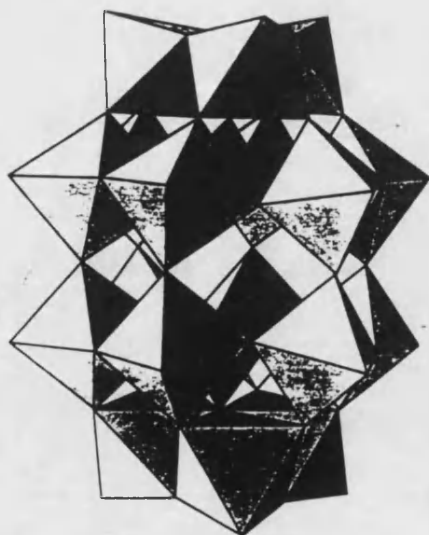


Fig. 1. Wells–Dawson structure of a  $[X_2W_{18}O_{62}]^{4-}$ .

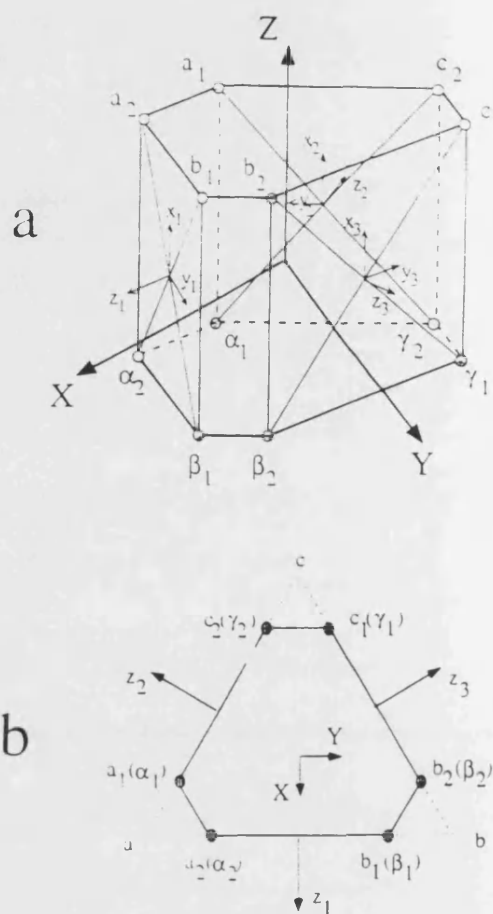


Fig. 2. Enumeration of the metal sites of twelve-nuclear mixed-valence cluster of heteropoly blues, molecular ( $XYZ$ ) and local ( $x_i, y_i, z_i$ ) coordinate systems. (a) General view. (b) Looking down the three-fold axis.

we use the site-symmetry approach developed in the preceding paper. The simplest polyhedron which retains the full  $D_{3h}$  symmetry in this structure is an equilateral triangle placed in the middle plane between the two hexagonal faces. Site symmetry of each side of the triangle is thus  $C_{2v}$  and we assign three local coordinate systems with axes  $z_i$  ( $i = 1, 2$  and 3) perpendicular to three rectangular faces of the metallic polyhedron ( $a_2\alpha_2\beta_1b_1, a_1\alpha_1\gamma_2c_2$  and  $b_2\beta_2\gamma_1c_1$ ). These three axes correspond to the  $C_2$  axes of the site groups  $C_{2v}$ . The enumeration of the site-symmetry positions of the electronic pairs can be specified by the side of the triangle (ab, ac and bc),

E(cm <sup>-1</sup> )	type of pair
16844	VII
8657	VI
7861	V
4543	IV
1654	II
1961	III
0	I

Fig. 3. Coulomb energy levels of electronic pairs in Wells-Dawson structure.

Table 1  
Intermetallic distances in the Wells-Dawson structure

Pair	<i>d</i> (Å)
I	8.0
II	7.0
III	7.2
I'	6.1
V	5.2
VI	5.0
VII	3.7

Table 2  
Site-symmetry adopted terms of electronic pairs in the hexanuclear entity of Wells-Dawson structure (side I, pairs I-III)

Type of pair	Terms $S\Gamma_0(C_{2v})$	Wavefunctions of ab-site
(I)	<sup>3</sup> B <sub>1</sub>	$( a_1\beta_2  +  b_2\alpha_1 )/\sqrt{2}$
	<sup>3</sup> B <sub>2</sub>	$( a_1\beta_2  -  b_2\alpha_1 )/\sqrt{2}$
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	$( a_1\beta_2  +  b_2\alpha_1 )/\sqrt{2}$
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub>	$( a_1\beta_2  -  b_2\alpha_1 )/\sqrt{2}$
(II)	<sup>3</sup> B <sub>2</sub>	$( a_1b_2  +  \alpha_1\beta_2 )/\sqrt{2}$
	<sup>3</sup> A <sub>2</sub>	$( a_1b_2  -  \alpha_1\beta_2 )/\sqrt{2}$
	<sup>1</sup> B <sub>1</sub>	$( a_1b_2  -  \alpha_1\beta_2 )/\sqrt{2}$
	<sup>1</sup> A <sub>1</sub>	$( a_1b_2  +  \alpha_1\beta_2 )/\sqrt{2}$
(III)	<sup>3</sup> A <sub>1</sub>	$( a_1\beta_1  -  b_1\alpha_1  +  b_2\alpha_2  -  a_2\beta_2 )/2$
	<sup>3</sup> B <sub>1</sub>	$( a_1\beta_1  +  b_1\alpha_1  +  b_2\alpha_2  +  a_2\beta_2 )/2$
	<sup>3</sup> B <sub>2</sub>	$( a_1\beta_1  -  b_1\alpha_1  -  b_2\alpha_2  +  a_2\beta_2 )/2$
	<sup>3</sup> A <sub>2</sub>	$( a_1\beta_1  +  b_1\alpha_1  -  b_2\alpha_2  -  a_2\beta_2 )/2$
	<sup>1</sup> <sub>g</sub> <sub>1</sub>	$( a_1\beta_1  +  b_1\alpha_1  +  b_2\alpha_2  +  a_2\beta_2 )/2$
	<sup>1</sup> A <sub>2</sub>	$( a_1\beta_1  -  b_1\alpha_1  -  b_2\alpha_2  +  a_2\beta_2 )/2$
	<sup>1</sup> B <sub>1</sub>	$( a_1\beta_1  -  b_1\alpha_1  +  b_2\alpha_2  -  a_2\beta_2 )/2$
	<sup>1</sup> B <sub>2</sub>	$( a_1\beta_1  +  b_1\alpha_1  -  b_2\alpha_2  -  a_2\beta_2 )/2$

or by the number of the rectangular faces (1, 2 and 3), as shown in Fig. 2. The localized states for pairs I, II III on side I are shown in Fig. 4. In the following calculations the basis set will be restricted by these wavefunctions, which allow us to construct the corresponding basis belonging to the irreducible representations of the  $C_{2v}$ . The resulting irreducible representations of the site-symmetry group for singlet and triplet spin pairs, as well as the corresponding localized wavefunctions associated with the ab-site are given in Table 2 in terms of Slater determinants.

Following the site-symmetry approach [1], we can obtain in a first step a three-dimensional reducible representation  $\Gamma_f$  of  $D_{3h}$  for each irreducible representation  $\Gamma_0$  of the site group  $C_{2v}$ . We can see the correspondence between  $\Gamma_0$  and  $\Gamma$  in Table 3. In a second step, the data of Tables 2 and 3 are used to find all allowed  $S\Gamma$ -multiplets for the delocalized states of the electronic pairs (Table 4). In a third step these delocalized wavefunctions  $|(\lambda)S\Gamma\rangle$  ( $\lambda =$

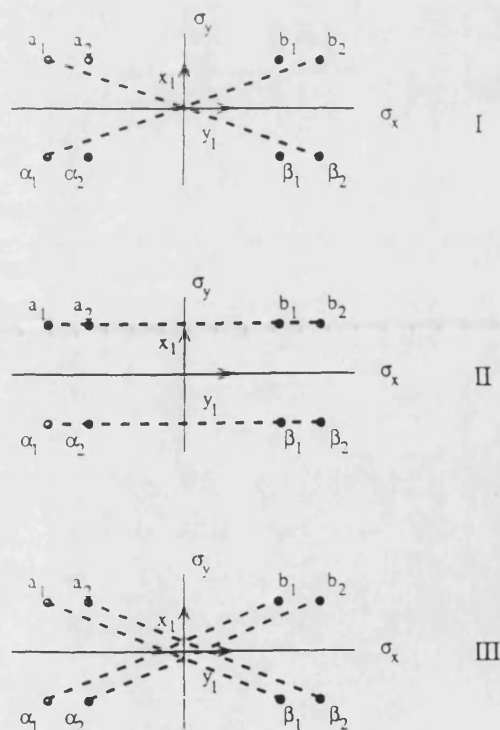


Fig. 4. Coordinate system of  $C_{2v}$  and pictorial representation of localized pairs associated with the face I.

Table 3  
Group-theoretical classification of delocalized states (the bases of  $\Gamma_0$  are pointed out in parentheses)

$\Gamma_0(C_{2v})$	$\hat{E}$	$\hat{\sigma}_h$	$2\hat{C}_2$	$2\hat{S}_2$	$3\hat{C}_2$	$3\hat{\sigma}_v$	$\Gamma$
$A_1(z)$	3	3	0	0	1	1	$A'_1, E'$
$A_2(L_z)$	3	-3	0	0	1	-1	$A''_1, E''$
$B_1(x)$	3	-3	0	0	-1	1	$A''_2, E''$
$B_2(y)$	3	3	0	0	-1	-1	$A'_2, E'$

I, II, III) are expressed in terms of the three unit polar vectors  $x_k, y_k, z_k$  and the axial vector  $l_{zk}$  (Table 5). Keeping in mind the interrelation between the unit vectors and the irreducible representations of the site-symmetry group, it is possible in a fourth step to evaluate the matrix elements of the full Hamiltonian in terms of these unit vectors (Table 6). In the final step these matrix elements can be calculated using the explicit expressions for site-symmetry terms expressed in terms of Slater determinants using Table 2. All energy matrices, including basis set of the pairs I to III, are summarized in Table 7.

### 3. Electronic transfer processes

In calculation of the matrix elements single- and double-transfer processes are involved in the delocalization of the two electrons over the twelve metal sites. The transfer parameters, namely  $t_i$  and  $P_i$ , and the associated transfer processes are collected in Table 8. In view of the structure, only processes involving transfer between adjacent octahedra, which are connected through oxygen bridges, have been taken into account. There are three different single-transfer parameters which are involved in the elec-

Table 4  
SF-multiplets for the three types of pairs in the twelve-nuclear entity of Wells–Dawson structure (number of positions is pointed out in parentheses)

SF-multiplets	Type of pair		
	I(6)	II(6)	III(12)
	${}^3A'_2, {}^3A''_2$	${}^3A'_2, {}^3A''_2$	${}^3A'_1, {}^3A'_2, {}^1A''_1, {}^3A''_2$
	${}^3E', {}^3E''$	${}^3E', {}^3E''$	$2 {}^3E', 2 {}^3E''$
	${}^1A'_1, {}^1A''_1$	${}^1A'_1, {}^1A''_1$	${}^1A'_1, {}^1A'_2, {}^1A''_1, {}^1A''_2$
	${}^1E', {}^1E''$	${}^1E', {}^1E''$	$2 {}^1E', 2 {}^1E''$

Table 5

Delocalized wavefunctions of the electronic pairs in the twelve-nuclear entity of Wells–Dawson structure expressed in terms of  $x_k, y_k, z_k$  and  $l_{zk}$  ( $l_z = l_{zk}$ ). The number  $k$  defines each of the rectangular faces of the metallic polyhedron. Each vector associated with a Slater determinant function contains two orbitals. The convention concerning the order of orbitals in each determinant are arranged in the order ab, ca, bc,  $\alpha\beta, \beta\gamma, \gamma\alpha, a\beta, a\gamma, b\alpha, b\gamma, c\alpha, c\beta$

$C_{2v}$	$D_{3h}$
$A_1(z_k)$	$ A'_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(z_1 + z_2 + z_3)$ $ E'x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_3 - z_2)$ $ E'y\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(2z_1 - z_2 - z_3)$
$A_2(l_{zk})$	$ A''_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(l_1 + l_2 + l_3)$ $ E''x\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(2l_1 - l_2 - l_3)$ $ E''y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(l_3 - l_2)$
$B_1(x_k)$	$ A''_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(x_1 + x_2 + x_3)$ $ E''x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_3 - x_2)$ $ E''y\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(2x_1 - x_2 - x_3)$
$B_2(y_k)$	$ A'_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(y_1 + y_2 + y_3)$ $ E'x\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(2y_1 - y_2 - y_3)$ $ E'y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(y_3 - y_2)$

tron transfer through a common corner of two adjacent  $MO_6$  sites from different hexagons ( $t_1$ ) or from the same hexagon ( $t_2$ ), and in the transfer through a common edge of two sites belonging to the same hexagon ( $t_3$ ) (Fig. 5);  $t_1$  process converts pair I into II, while  $t_2$  gives rise to a I–III transformation;  $t_3$  also gives a I–III transformation. Thus, the three single-transfer parameters contribute to the mixing between delocalized states belonging to the ground group of levels and the excited states belonging to the group of levels II and III.

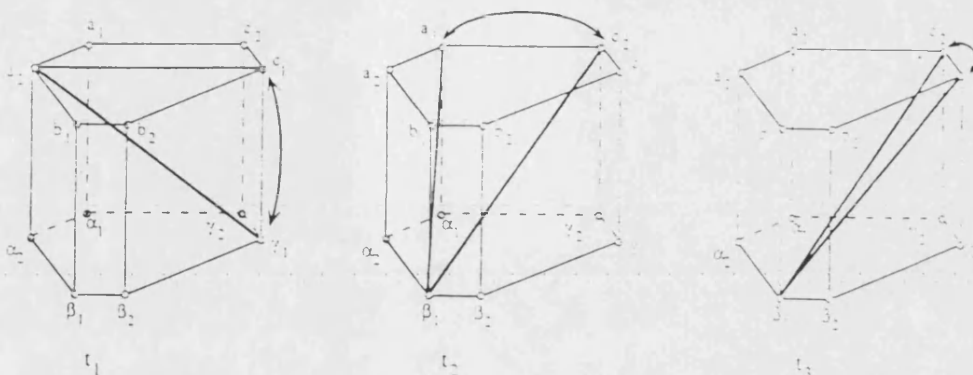


Fig. 5. Pictorial representation of the simple transfer processes in pairs I, II and III in Wells-Dawson structure.

For double-electron processes, ten different parameters are possible, which are also operative in delocalization of electronic pairs as shown in Table 8. For example, for delocalization of pairs of type I, a corner–corner transfer process between different hexagons (parameter  $P_1$ ), and a corner–edge transfer (parameter  $P_2$ ) are possible. The two parameters will be responsible for the first-order splitting of the ground group of levels. The remaining parameters are involved in delocalization of the excited pairs of type II and III, or in the mixing between these two

groups of levels. Thus, they will be operative in the second-order splitting of the ground group of levels, only. Pictorial representations of these processes are given in Fig. 6.

#### 4. Discussion

The low-lying energy levels of the Wells-Dawson heteropoly blue is described in terms of one inter-electronic repulsion parameter  $U$  ( $U_3 = U$  and  $U_2 = 1.2U$ ), three single-transfer parameters ( $t_1$ ,  $t_2$  and  $t_3$ ) and ten double-transfer parameters (from  $P_1$  to  $P_2$ ). In order to know the conditions which favour the stabilization of a singlet spin state, we will try in the following discussion to evaluate the influence of these parameters on the splitting of the low-lying energy levels. The procedure will be similar to that followed in the Keggin problem.

##### 4.1. Influence of the one-electron transfer parameters

As in the Keggin case, parameters  $t_1$  and  $t_2$  are expected to be stronger than  $t_3$  since the last process occurs through an edge pathway which is little favourable to support the electron transfer (the M–O–M angles are in the range  $90$ – $100^\circ$ , close to the orthogonality value).

In order to evaluate the influence of these three parameters let us consider in a first step the two limit situations A and B in which  $t_1$  or  $t_3$  are fixed to 0. In the case A ( $t_1 = 0$ ;  $t_2 = t_3$ ), the electron de-

Table 8  
Matrix elements of the full Hamiltonian in terms of vectorial representation of the basis functions. In these expressions all matrix elements are reduced to two types: One is diagonal with respect to the number of the site-symmetry position of the electronic pairs (for example  $\langle x_1 \| x_1 \rangle$ ), while the another is non-diagonal (for example  $\langle x_1 \| x_2 \rangle$ )

$\Gamma = A_1'$	$\langle (A_2)A_1' \  (A_2)A_1' \rangle = \langle t_1 \  t_1 \rangle + 2\langle t_1 \  t_2 \rangle$
$\Gamma = A_2'$	$\langle (B_1)A_2' \  (B_1)A_2' \rangle = \langle x_1 \  x_1 \rangle + 2\langle x_1 \  x_2 \rangle$
$\Gamma = A_1''$	$\langle (A_1)A_1'' \  (A_1)A_1'' \rangle = \langle z_1 \  z_1 \rangle + 2\langle z_1 \  z_2 \rangle$
$\Gamma = A_2''$	$\langle (B_2)A_2'' \  (B_2)A_2'' \rangle = \langle y_1 \  y_1 \rangle + 2\langle y_1 \  y_2 \rangle$
$\Gamma = E'$	$\langle (B_1)E' \  (B_1)E' \rangle_{1,1} = \langle x_1 \  x_1 \rangle - \langle x_1 \  x_2 \rangle$ $\langle (A_2)E' \  (A_2)E' \rangle_{1,1} = \langle t_1 \  t_1 \rangle - \langle t_1 \  t_2 \rangle$ $\langle (B_1)E' \  (A_2)E' \rangle_{1,1} = \sqrt{3} \langle x_1 \  t_2 \rangle$ $\langle (B_1)E' \  (A_2)E' \rangle_{1,2} = -\sqrt{3} \langle x_1 \  t_2 \rangle$
$\Gamma = E''$	$\langle (B_2)E'' \  (B_2)E'' \rangle_{1,1} = \langle y_1 \  y_1 \rangle - \langle y_1 \  y_2 \rangle$ $\langle (A_1)E'' \  (A_1)E'' \rangle_{1,1} = \langle z_1 \  z_1 \rangle - \langle z_1 \  z_2 \rangle$ $\langle (B_2)E'' \  (A_1)E'' \rangle_{1,1} = \sqrt{3} \langle y_1 \  z_2 \rangle$ $\langle (B_2)E'' \  (A_1)E'' \rangle_{1,2} = \sqrt{3} \langle y_1 \  z_2 \rangle$

Table 7  
Energy matrices for the electronic pairs in the Wells–Dawson structure

(II. $^1A_2$ ) $^3A_1''$	(III. $^3A_2$ ) $^3A_1''$		
$U_2 - P_2 - 2P_3$	$-\sqrt{2} P_4 - \sqrt{2} P_6$ $U_3 - P_3 - P_{10} - P_9 - P_5$		
(I. $^3B_1$ ) $^3A_2'$	(III. $^3B_1$ ) $^3A_2'$		
$-P_1 + 2P_7$	$\sqrt{2} t_2 + \sqrt{2} t_3$ $U_3 - P_3 + P_{10} + P_9 + P_5$		
(I. $^1A_2$ ) $^1A_1'$	(III. $^1A_2$ ) $^1A_1'$		
$-P_1 - 2P_7$	$-\sqrt{2} t_2 + \sqrt{2} t_3$ $U_3 - P_3 + P_{10} - P_9 + P_5$		
(II. $^1B_1$ ) $^1A_2'$	(III. $^1B_1$ ) $^1A_2'$		
$U_2 - P_2 + 2P_3$	$\sqrt{2} P_4 - \sqrt{2} P_6$ $U_3 - P_3 - P_{10} + P_9 - P_5$		
(I. $^3B_2$ ) $^3A_2'$	(II. $^3B_2$ ) $^3A_2'$	(III. $^3B_2$ ) $^3A_2'$	
$P_1 - 2P_7$	$2t_1$ $U_2 + P_2 - 2P_8$	$-\sqrt{2} t_2 + \sqrt{2} t_3$ $-\sqrt{2} P_4 + \sqrt{2} P_6$ $U_3 + P_3 + P_{10} - P_9 + P_5$	
(I. $^1A_1$ ) $^1A_1'$	(II. $^1A_1$ ) $^1A_1'$	(III. $^1A_1$ ) $^1A_1'$	
$P_1 + 2P_7$	$2t_1$ $U_2 + P_2 + 2P_8$	$\sqrt{2} t_2 + \sqrt{2} t_3$ $\sqrt{2} P_4 + \sqrt{2} P_6$ $U_3 + P_3 + P_{10} + P_9 + P_5$	
(I. $^3B_1$ ) $^3E''$	(II. $^3A_2$ ) $^3E''$	(III. $^3B_1$ ) $^3E''$	(III. $^1A_2$ ) $^3E''$
$-P_1 - P_7$	0 $U_2 - P_2 + P_8$	$-(1/\sqrt{2})t_2 + \sqrt{2} t_3$ $(\sqrt{3}/\sqrt{2})P_4$ $U_3 - P_3 + P_{10} - \frac{1}{2}P_9 - \frac{1}{2}P_5$	$(\sqrt{3}/\sqrt{2})t_2$ $(1/\sqrt{2})P_1 - \sqrt{2} P_6$ $-(\sqrt{3}/2)P_5 + (\sqrt{3}/2)P_9$ $U_3 - P_3 - P_{10} - \frac{1}{2}P_9 - \frac{1}{2}P_5$
(I. $^3B_2$ ) $^3E'$	(II. $^3B_2$ ) $^3E'$	(III. $^3B_2$ ) $^3E'$	(III. $^1A_1$ ) $^3E'$
$P_1 + P_7$	$2t_1$ $U_2 + P_2 + P_8$	$(1/\sqrt{2})t_2 + \sqrt{2} t_3$ $(1/\sqrt{2})P_4 + \sqrt{2} P_6$ $U_3 + P_3 + P_{10} + \frac{1}{2}P_9 - \frac{1}{2}P_5$	$(\sqrt{3}/\sqrt{2})t_2$ $(\sqrt{3}/\sqrt{2})P_4$ $(\sqrt{3}/2)P_5 + (\sqrt{3}/2)P_9$ $U_3 + P_3 - P_{10} - \frac{1}{2}P_9 + \frac{1}{2}P_5$
(I. $^1A_2$ ) $^1E''$	(II. $^1B_1$ ) $^1E''$	(III. $^1A_2$ ) $^1E''$	(III. $^1B_1$ ) $^1E''$
$-P_1 + P_7$	0 $U_2 - P_2 - P_8$	$(1/\sqrt{2})t_2 + \sqrt{2} t_3$ $(\sqrt{3}/\sqrt{2})P_4$ $U_3 - P_3 + P_{10} + \frac{1}{2}P_9 - \frac{1}{2}P_5$	$(\sqrt{3}/\sqrt{2})t_2$ $-(1/\sqrt{2})P_4 - \sqrt{2} P_6$ $(\sqrt{3}/2)P_5 + (\sqrt{3}/2)P_9$ $U_3 - P_3 - P_{10} - \frac{1}{2}P_9 + \frac{1}{2}P_5$
(I. $^1A_1$ ) $^1E'$	(II. $^1A_1$ ) $^1E'$	(III. $^1A_1$ ) $^1E'$	(III. $^1B_2$ ) $^1E'$
$P_1 - P_7$	$2t_1$ $U_2 + P_2 - P_8$	$-(1/\sqrt{2})t_2 + \sqrt{2} t_3$ $-(1/\sqrt{2})P_4 + \sqrt{2} P_6$ $U_3 + P_3 + P_{10} - \frac{1}{2}P_9 - \frac{1}{2}P_5$	$(\sqrt{3}/\sqrt{2})t_2$ $(\sqrt{3}/\sqrt{2})P_4$ $-(\sqrt{3}/2)P_5 + (\sqrt{3}/2)P_9$ $U_3 + P_3 - P_{10} + \frac{1}{2}P_9 + \frac{1}{2}P_5$
(III. $^3A_1$ ) $^3A_1'$	$U_3 + P_3 - P_{10} - P_9 + P_5$		
(III. $^1B_2$ ) $^1A_2'$	$U_3 - P_3 + P_{10} + P_9 - P_5$		



Table 8  
Transfer parameters for pairs I–III in twelve-nuclear cluster in Wells–Dawson structure

Notation	Transfer parameters	Processes, pathways of transfer
$t_1$	$\langle \beta_2 \  b_2 \rangle + \langle a_1 \beta_2 \  a_1 b_2 \rangle$	I–II, corner (dif. hex.)
$t_2$	$\langle b_1 \  a_2 \rangle + \langle b_1 \gamma_2 \  a_2 \gamma_2 \rangle$	I–III, corner (same hex.)
$t_3$	$\langle b_1 \  b_2 \rangle + \langle b_1 \gamma_2 \  b_2 \gamma_2 \rangle$	I–III, edge
$P_1$	$\langle b_1 \gamma_2 \  b_1 c_2 \rangle$	del. I, corner–corner (dif. hex.)
$P_2$	$\langle a_1 b_2 \  a_1 \beta_2 \rangle$	del. II, corner–corner (dif. hex.)
$P_3$	$\langle a_1 \beta_2 \  a_2 b_1 \rangle$	del. III, corner–corner (dif. hex.)
$P_4$	$\langle a_1 b_2 \  c_2 \beta_1 \rangle$	II–III, corner (dif. hex.)–corner (same hex.)
$P_5$	$\langle b_1 \alpha_1 \  a_2 \gamma_2 \rangle$	del. III, corner–corner (same hex.)
$P_6$	$\langle a_1 b_2 \  a_2 \beta_2 \rangle$	II–III, corner (dif. hex.)–edge
$P_7$	$\langle b_1 \gamma_2 \  a_2 \gamma_1 \rangle$	del. I, corner (same hex.)–edge
$P_8$	$\langle a_1 b_2 \  c_2 b_1 \rangle$	del. II, corner (same hex.)–edge
$P_9$	$\langle a_1 \beta_1 \  c_2 \beta_2 \rangle$	del. III, corner (same hex.)–edge
$P_{10}$	$\langle c_1 \beta_1 \  c_2 \beta_2 \rangle$	del. III, edge–edge

localization is restricted to each one of the two hexagons, while in the case B ( $t_3 = 0$ ;  $t_1 = t_2$ ), the electron delocalization occurs within a tetranuclear unit which connects a side of the upper hexagon with a side of the lower hexagon through the parameter  $t_1$ .

In Figs. 7 and 8 we report the evolution of the energy levels as a function of the ratio  $t_2/U$  for these two cases (S $\Gamma$  labels are given for the low-lying levels only). We observe that in both cases the splitting is symmetrical with respect to the reversal in the sign of  $t_2/U$ . Other general observation is that the minimum energy gap between the ground group of levels and the excited ones is  $U$ ; this gap increases when the transfer is increased since it leads to the stabilization of most of the levels of type I, and to the destabilization of the excited ones.

Focusing now on case A, we observe that electron delocalization gives rise to a splitting into four levels of the ground group of levels (originating from S $\Gamma$  functions of pair I) due to the mixing with the excited states of type III. Each resulting level contains two accidentally degenerate pairs consisting of a spin singlet and a spin triplet, when the two involved parameters have the same sign ( $t_2 = t_3$ ) these levels are in the order [ $^1A'_1$ ,  $^3A'_2$ ], [ $^1E''$ ,  $^3E'$ ], [ $^1E'$ ,  $^3E''$ ], [ $^1A''_1$ ,  $^3A''_2$ ]; when the two parameters have different signs ( $t_2 = -t_3$ ), the energy spectrum is the same but with the labelling of levels reversed (the mixture [ $^1A''_1$ ,  $^3A''_2$ ] becomes the ground state). In conclusion, the delocalization over the hexagonal

entity is completely inoperative in the stabilization of the singlet spin states with respect to the triplet ones.

The electron delocalization in case B mixes the state of type I with those of II and III. This results in a splitting of the ground group of levels into two accidentally degenerate levels in such a way that the ground level is formed by the two spin singlets  $^1A'_1$ ,  $^1E'$  and two spin triplets  $^3A'_2$ ,  $^3E'$  well separated in energy from the excited degenerate group of levels  $^1A''_1$ ,  $^1E''$ ,  $^3A''_2$ ,  $^3E''$  (for  $|t_2| = U$  the energy gap is equal to  $U$ , and increases with increase of ratio  $|t_2|/U$ ). The pattern of the energy levels is symmetric with respect to the sign of the  $t_2$  parameter (see Fig. 8).

When both delocalization within the hexagons and within rectangle connecting the two hexagons are taken into account no preference in energy for spin-singlet and spin-triplet states has been revealed. The general situation is reported in Fig. 9. In this plot  $t_1$  and  $t_2$  have been assumed to be equal since both processes depend on the same type of transfer pathway (through a common corner) and therefore, only small differences in values but not in signs are to be expected<sup>2</sup>; this assumption allows to reduce the number of transfer parameters in the following

<sup>2</sup> In rigor, the larger bridging angle exhibited by two corner-sharing octahedra from different hexagons, compared to those situated in the same hexagon ( $160^\circ$  compared to  $140^\circ$ ) suggests that  $t_1$  can be somewhat stronger than  $t_2$ .

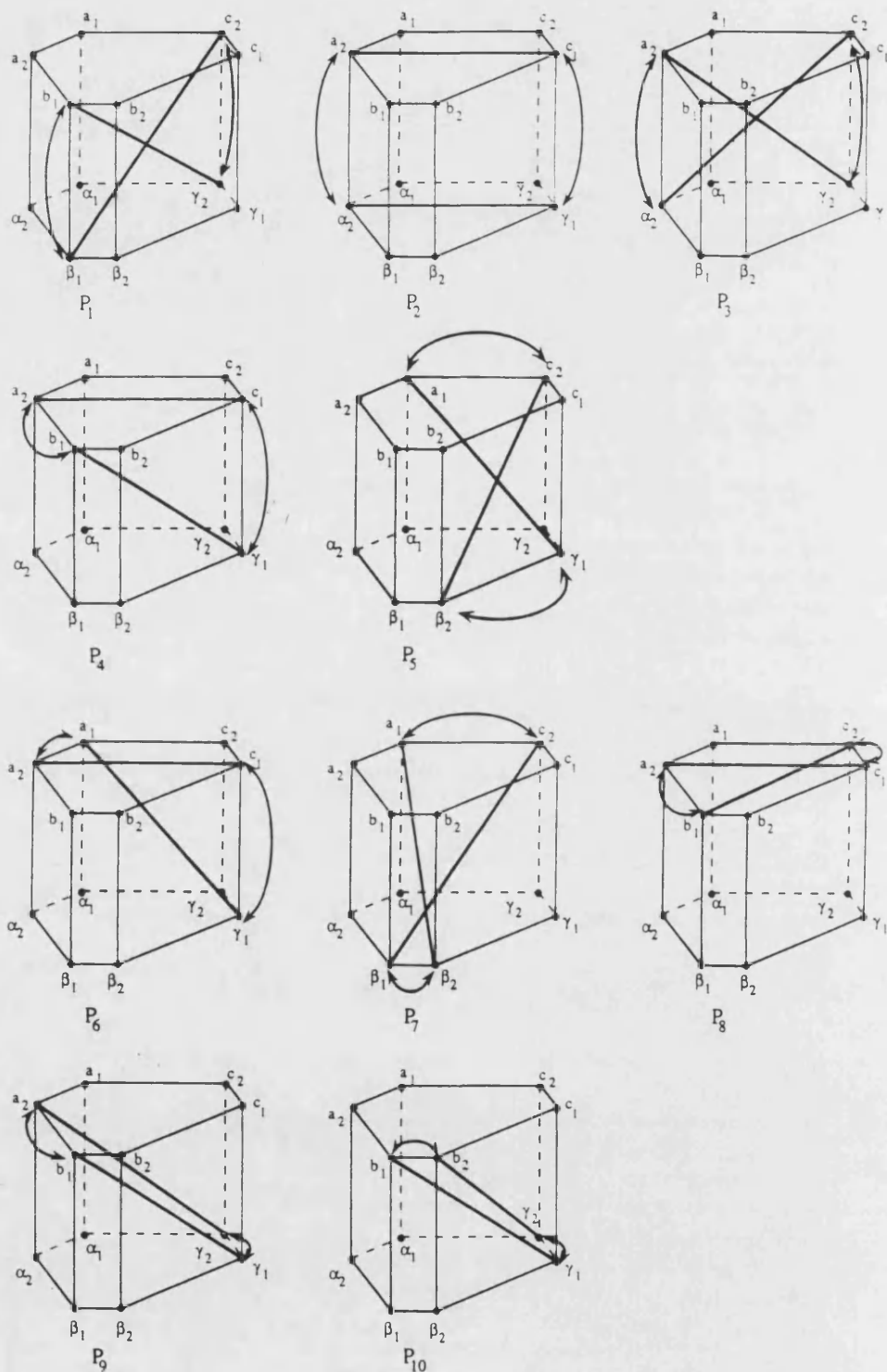


Fig. 6. Pictorial representation of the double-transfer processes in pairs I, II and III in Wells-Dawson structure.

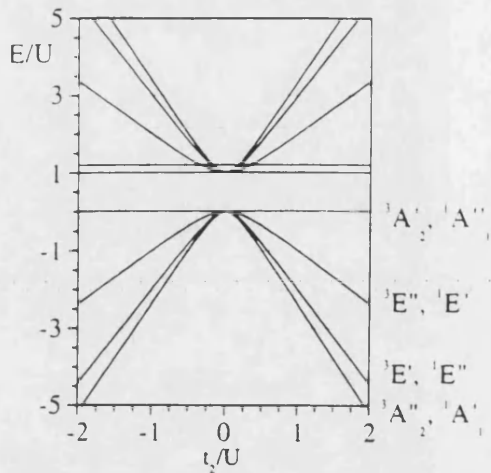


Fig. 7. Energy spectrum as function of the ratio  $t_2/U$  in the case  $t_1 = 0$  and  $|t_2| = |t_3|$ .

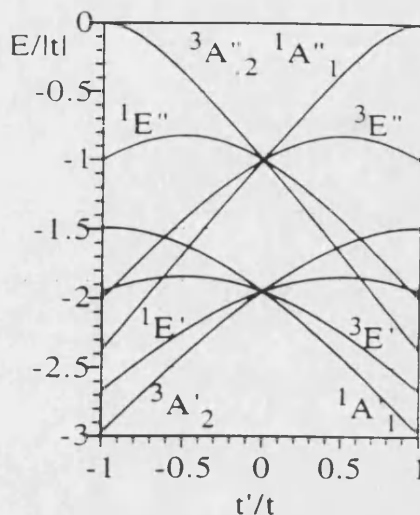


Fig. 9. Energy spectrum as function of the  $t'/t$ .

discussion from three to two namely  $t$  ( $= t_1 = t_2$ ; corner transfer) and  $t'$  ( $= t_3$ ; edge transfer).

As we can see in the Fig. 9 the two initial energy levels, which are separated by an energy  $t$  when  $t'/t = 0$  and  $U/t = 1$ , undergo an extensive splitting when  $t'$  is taken into account; that leads to a reduction in the energy gap between the ground state and

the first excited state. The important result is that when the ratio  $t'/t$  is positive, the ground spin state of the system proves to be a spin singlet  $1A_1$ . On the contrary in the case of negative  $t'/t$  the ground state is the spin triplet  $3A_2$ . Inspection of the figure allows also to notice that the splittings (energy gaps) are symmetrical with respect to the reversal in the sign of the ratio  $t'/t$  (for instance, the gap between  $1A_1$  and  $3E'$  for  $t'/t > 0$  is equal to that  $3A_2$  and  $1E'$  for  $t'/t < 0$ ). These energy gaps increase with the increase of the relation  $t'/t$  and thus one can expect a

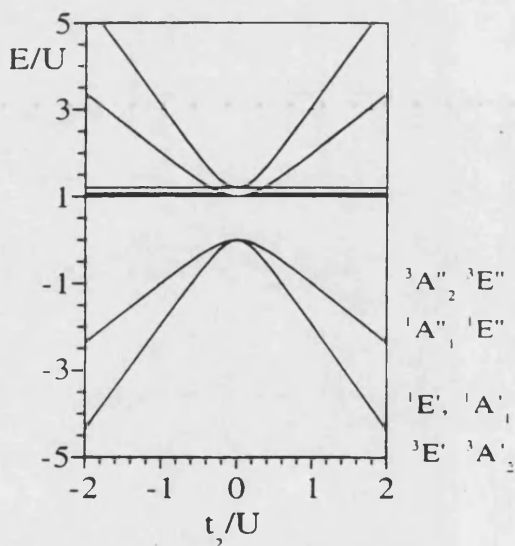


Fig. 8. Energy spectrum as a function of the ratio  $t_2/U$  in the case  $t_3 = 0$  and  $t_2 = t_1$ .

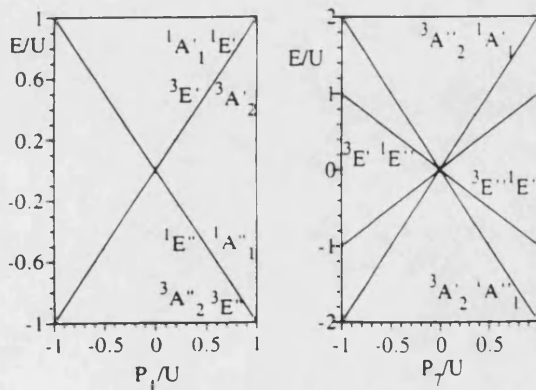


Fig. 10. Energy spectrum as function of the double-transfer parameters: (a)  $P_1$  and (b)  $P_7$ .

well isolated antiferromagnetic ground state of the electronic pair providing positive and large values of the ratio  $t'/t$ .

#### 4.2. Influence of the double-transfer parameters

As we can see in Table 8, the splitting of the group of levels of type I arises from the mixing with the excited levels of type II and III through the three single-transfer processes. Therefore, these processes are only operative in the second-order splitting of the ground group of levels. With respect to the double-transfer processes, we notice that only two from the ten processes are operative in the first-order splitting of the ground group of levels. The other processes are involved only in the splitting of the excited levels of type II and III. Therefore, we restrict the present discussion to the two active processes  $P_1$  and  $P_7$ . The former parameter is involved in a corner–corner transfer, while the second one is involved in a corner–edge transfer. Thus, it is reasonable to assume that  $P_1$  is stronger than  $P_7$ , since as we noticed in the preceding paper the double-transfer parameters are proportional to the product of the two involved single-transfer parameters ( $P_1 \propto t_1 t_1$ ;  $P_7 \propto t_2 t_3$ ).

The influence of the  $P_1$  parameter when the single-transfer parameters are zero is reported in Fig. 10a. We observe that the effect of  $P_1$  is to promote simultaneous jumps of the two electrons from one hexagon to the another one. In this way, the two

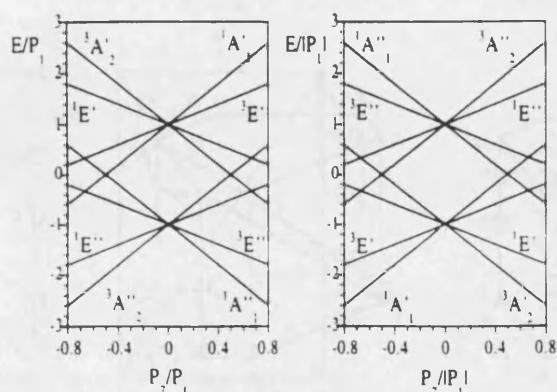


Fig. 11. Energy spectrum as function of both double-transfer parameters  $P_1$  and  $P_7$ . (a)  $P_1 > 0$  and (b)  $P_1 < 0$ .

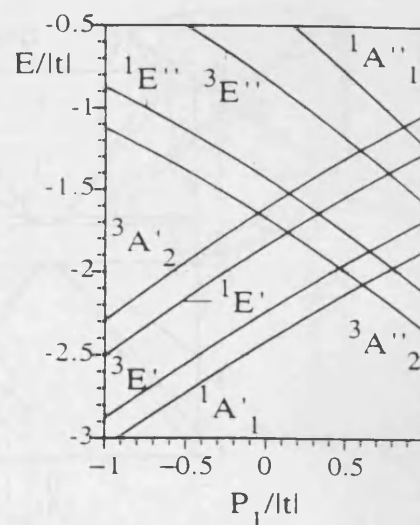


Fig. 12. Energy spectrum as function of the double-transfer parameter  $P_1$  in the case of  $t'/t = 0.5$ .

electrons change hexagon. It plays a role which is similar to that reported when  $t_3 = 0$  (case B) and therefore, it results in a splitting of the ground group of levels according with its symmetry with respect to the  $\sigma_h$  plane. This results in a splitting of the ground group of levels in such a way that for positive values of  $P_1$  the antisymmetric multiplets (with respect to the  $\sigma_h$  plane) are stabilized, while the symmetric ones are destabilized; conversely, for negative values the type of splitting is reversed and the symmetric multiplets are stabilized. Compared with the splitting resulting from case B (Fig. 8) we notice that double transfer ( $P_1$ ) is in competition with single transfer ( $t_1 = t_2$ ) when  $P_1$  is positive, while it reinforces the stabilization of the (symmetric) ground state when  $P_1$  is negative. Owing to the type of transfer processes associated to  $P_1$  (both by corners), this parameter must be positive since it is proportional to  $(t_1)^2$ ; therefore, the  $P_1$  is expected to reduce the splitting between symmetric and antisymmetric low-lying levels.

From Fig. 10b (see also Table 8) we observe that the effect of the  $P_7$  processes is to delocalize the electron pair within each of the two hexagons. It plays a role which is similar to that reported when  $t_1 = 0$  (case A) giving rise to the same kind of splitting, with the eight multiplets of type I grouped

in singlet–triplet pairs. The only noticeable difference concerns the order in energies which is reversed when  $P_7$  is positive but maintained when  $P_7$  is negative. Thus, we observe that for the situation in which the single-transfer processes stabilize the ground states  ${}^1A'_1$  and  ${}^3A''_2$  ( $t'/t > 0$ ), double-transfer parameter  $P_7$  must be positive since it is proportional to the product ( $tt'$ ), and stabilizes the opposite singlet–triplet levels  ${}^3A'_2$  and  ${}^1A''_1$ . In the reverse situation ( $t'/t < 0$ ) the single-transfer and double-transfer processes ( $P_7 < 0$ ) stabilize the singlet–triplet mixture  ${}^3A'_2$  and  ${}^1A'_1$ .

Summarizing the above results we can say that the independent effect of  $P_1$  and  $P_7$  is similar to that reported when the simple transfer processes involve inter- or intra-hexagon electron jumps (cases A and B, respectively). When the  $P$  are negative an additional stabilization of the ground state arising from single-transfer processes is obtained, while a destabilization is observed in the reverse situation (positive  $P$ s).

Let us now discuss the influence of  $P_1$  and  $P_7$  when both double-transfer processes are taken into account. When Coulomb gap  $U$  exceeds considerably all the  $t$  the energy pattern of the electronic pair is determined by these double-transfer parameters  $P_1$

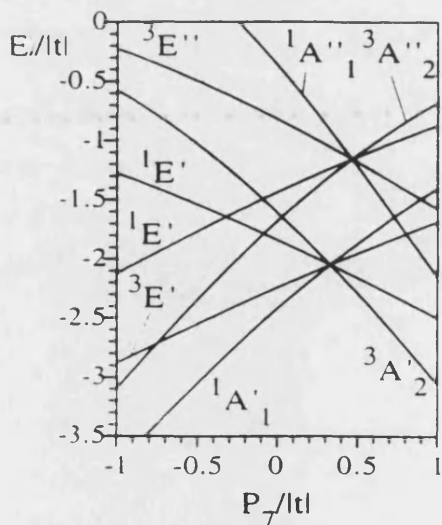


Fig. 13. Energy spectrum as function of the double-transfer parameter  $P_7$  in the case of  $t'/t = 0.5$ .

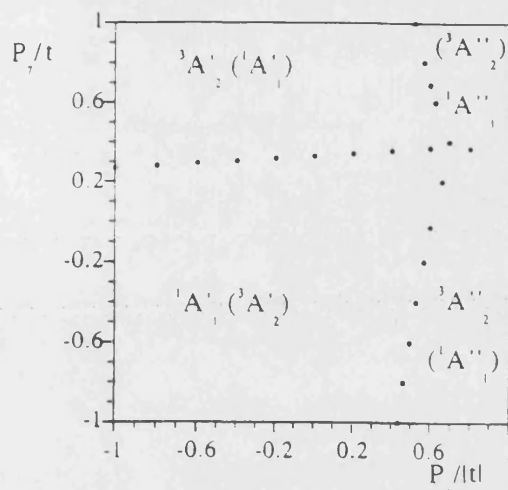


Fig. 14. Ground states in the  $P_1P_7$ -plane in the case of  $t'/t = 0.5$  and  $t > 0$ , and  $t'/t = -0.5$  and  $t < 0$  (in parenthesis).

and  $P_7$ . Fig. 11a shows that for  $P_1 > 0$  the spin-singlet state  ${}^1A''_1$  is the ground state providing  $P_7 > 0$ , while the spin triplet  ${}^3A''_2$  exists for  $P_7 < 0$ . Conversely, for  $P_1 < 0$  the spin-triplet state  ${}^3A'_2$  is the ground state for  $P_7 > 0$ , meanwhile the spin-singlet state  ${}^1A'_1$  is the ground state for  $P_7 < 0$  (Fig. 11b). In these cases the singlet–triplet gap increases linearly ( $\Delta({}^3E'', {}^1A'_1) = |P_7|$ ) with the increase of  $|P_7|$ .

From the above discussion it is clear that the resulting ground spin state will be the consequence of an interplay between the single-transfer processes, which tend to stabilize the spin-singlet state  ${}^1A'_1$  or spin triplet  ${}^3A'_2$ , and the double-transfer processes. In Figs. 12 and 13 we report the evolution of the energy spectra in the presence of both kinds of parameters for  $U/|t| = 1$  and  $t'/t = 0.5$ . From Fig. 12 we can observe that negative  $P_1$  results always in the spin-singlet ground state ( ${}^1A'_1$ ) with a change to triplet  ${}^3A'_2$  when the  $P_1/|t|$  ratio is larger than 0.6. Fig. 13 illustrates the influence of the  $P_7$  parameter. One can observe that for  $P_7/|t| < 0.4$  we find the spin-singlet ( ${}^1A'_1$ ) ground state but for  $P_7/|t| > 0.4$  the ground state is spin triplet  ${}^3A'_2$ . In the range in which the singlet is the ground state we observe that the singlet–triplet gap  $\Delta({}^1A'_1, {}^3E')$  increases when we move to the left of the energy diagram up to values of the ratio  $P_7/|t|$  more negative than  $\sim 0.7$ , where

the excited triplet  ${}^3A''_2$  approaches to the spin-singlet ground state giving rise to a ferromagnetic contribution.

The combined effect of both double and single-transfer parameters for a selected ratio  $t'/t = \pm 0.5$  is shown in the phase diagram presented in Fig. 14. This diagram shows four different regions corresponding to four different ground states (two spin triplets ( ${}^3A'_2$  and  ${}^3A''_2$ ) and two spin singlets ( ${}^1A'_1$  and  ${}^1A''_1$ )). When the two single-transfer parameters have the same sign the spin singlet  ${}^1A'_1$  occupies the largest domain of the diagram. This domain covers the region of the negative  $P$  in which the  $P$  and the  $t$  have a synergic effect on the stabilization of the spin singlet  ${}^1A'_1$ , but extends also to the positive  $P$  (up to values of  $P_1/|t| < 0.6$  and  $P_7/|t| < 0.3$ ). This last observation is very important in order to explain the stabilization of the spin singlet since the  $P$  values are expected to be positive in the case where  $t$  and  $t'$  have the same sign. It is also important to notice that the spin-triplet regions are only observed for values of the ratio  $P_i/|t|$  that seems to be too large compared with the expectation. The situation is reversed when  $t$  and  $t'$  have different signs. Since in this case the sign of  $P_7$  must be negative (and  $P_1$  is positive) the region of interest comprises the spin-triplet state  ${}^3A'_2$  and the spin singlet  ${}^1A''_1$ . Only when the  $P_i/|t|$  ratio is strong enough the spin singlet can be the ground state.

The above discussion calls for the following concluding remarks:

(1) The spin pairing in the two-electron reduced heteropoly blues with Wells–Dawson structure results from the simultaneous effects of single and double electron transfer processes, which are operative even when the two “blue” electrons are fairly widely separated in the structure in order to minimize the Coulomb electron repulsions.

(2) This spin pairing is mostly favoured when the

two kinds of single-transfer parameters (through corner and edge) have the same sign, or when the two simple-transfer parameters have different sign if the double-transfer processes involving two simultaneous electron jumps through corners is strong enough compared to the single transfer. So the spin pairing is favoured when the pair moves between the two  $W_6$  hexagons, but not inside each hexagon. This is in agreement with the structural features of the polyoxometalate, which favours the electron transfer between hexagons since a transfer pathway through a common edge of two  $WO_6$  octahedra is involved; inside the hexagon corner pathways are alternating with edge pathways, which makes the electron delocalization more difficult.

#### Acknowledgement

This research was supported by the Dirección General de Investigación Científica y Técnica (Grant PB91-0052 and sabbatical year grant to BST), Caja de Ahorros del Mediterráneo and the Human Capital and Mobility Program of the European Union (Network on Magnetic Molecular Materials and post-doctoral grant to JJB-A). JMC thanks the Generalitat Valenciana for a pre-doctoral grant.

#### References

- [1] J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado and B.S. Tsukerblat, *Chem. Phys.* 195 (1995) 1.
- [2] A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 1st Ed. (Oxford Univ. Press, Oxford, 1945) p. 344; B. Dawson, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 113; H. d'Amour, *Acta Crystallogr. B* 32 (1976) 729.
- [3] M. Kozik, C.F. Hammer and L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2748.
- [4] M. Kozik, N. Casan-Pastor, C.F. Hammer and L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 7697.



**Artículo 7**

J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat

**“Mixed valence polyoxometalate clusters. III. Vibronic problem for the 2-electron reduced heteropoly blue with the Keggin structure”**

Chem. Phys., 195 (1995) 29-47.





## Mixed-valence polyoxometalate clusters. III. Vibronic problem for the 2-electron reduced heteropoly blue with the Keggin structure

J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat<sup>1</sup>

*Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Valencia, C / Doctor Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain*

Received 9 June 1994; in final form 3 January 1995

### Abstract

A general approach to the vibronic problem of delocalized electronic pairs in mixed-valence compounds is developed and applied to understand the ways of electron delocalization in dodecanuclear polyoxometalate clusters containing two moving electrons. The interplay between electronic and vibronic interactions is examined. The electronic spectrum is shown to consist of two spin triplets  ${}^3T_1$  and  ${}^3T_2$  and three spin singlets  ${}^1A_1$ ,  ${}^1E$  and  ${}^1T_2$  levels determined by the double-transfer processes (parameter  $P$ ). Jahn–Teller and pseudo-Jahn–Teller problems ( ${}^3T_1 + {}^3T_2$ )  $\otimes$  ( $e + t_2$ ) and ( ${}^1A_1 + {}^1E + {}^1T_2$ )  $\otimes$  ( $e + t_2$ ) have been considered in the framework of the Piepho–Krausz–Schatz model dealing with the only vibronic parameter. Several kinds of spatial electronic distribution have been found corresponding to the stable points of the energy surfaces. For spin-triplet states, potential surfaces contain six minima in  $e$  space corresponding to partially delocalized electronic pairs over four sides of the  $T_d$  structure (limiting case of weak coupling), or delocalized over two opposite sides (limiting case of strong coupling). The former situation restricts electron delocalization to two of the three metal octahedra of each  $M_3O_{12}$  triad in such a way that each electron moves over a tetrameric unit in which the metal sites are alternatively sharing edges and corners. In the  $t_2$  space the electronic pair can be either delocalized over three sides, giving rise to a trigonal-type distortion of the cluster and a partial electron delocalization over two opposite  $M_3O_{12}$  triads (four trigonal minima in the case of strong transfer or relatively weak vibronic interaction), or be completely localized (case of strong vibronic coupling). For spin-singlet states the system possesses a stable point in the high-symmetrical nuclear configuration, corresponding to a full delocalization of the electronic pairs in the Keggin cluster. The influence of vibronic interaction on the nature of the spin of the ground states is considered.

### 1. Introduction

In the first two papers of this series [1] we have demonstrated the influence of delocalization of the

electronic pairs on the favorable ground spin state of two types of mixed-valence two-electron reduced polyoxometalates. We have taken into account all most important factors which can be referred to as electronic, namely, interelectronic Coulomb repulsion and different pathways of transfer. Since the moving electron in mixed-valence compounds produces a significant deformation of the local ligand surrounding, the problem of vibronic interaction

<sup>1</sup> On leave from the Quantum Chemistry Department, Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova, Academy Street 3, 277028 Kishinev, Moldova.

seems to be immanent for these kind of systems [2]. As distinguished from the intersite electronic interaction facilitating transfer processes vibronic interaction plays the role of a localizing factor.

The main results in the vibronic problem of mixed-valence clusters have been concerned with the magnetic properties and possible types of electron delocalization in dimeric [2–6] trimeric [7–13] and tetrameric [14–17] (see review papers [18–20]) clusters with one moving electron giving grounds for the understanding of the role of the vibronic interactions in such type of systems. Mixed-valence polyoxometalates represent much more complex structures with delocalized electronic pairs. From the point of view of vibronic problem in this kind of clusters we face a very complicated combined Jahn–Teller (JT) and pseudo-JT situations in a many-level electronic system. In this paper we present a general approach to the vibronic problem of the delocalized electronic pairs in mixed-valence compounds and the application of this approach to the electronic pairs in two-electron reduced dodecanuclear polyoxometalates with the Keggin structure (see references in Ref. [1]). The aim of this study is to give a basic picture of interplay between the electronic interactions giving rise to delocalization processes and the vibronic interaction resulting in different kinds of localizations of the electronic pair. The influence of these two key interactions on the magnetic nature of the ground spin state will be considered.

## 2. Vibronic interaction for the electronic pair

In order to consider the vibronic effects we employ the conventionally accepted Piepho–Krausz–Schatz (PKS) model [2,21], adapting this model to the problem of delocalized electronic pairs in the molecular structures under consideration. The genuine PKS model is based on the consideration of the vibronically independent moieties of a mixed-valence cluster coupled by the electronic motion. Then the dynamic vibronic problem is solved explicitly considering the kinetic energy in the Hamiltonian and going thus beyond the Born–Oppenheimer approximation. In our consideration we examine only the static case, i.e. the adiabatic potentials. In order to avoid a misunderstanding it should be noticed that

we retain the term ‘PKS model’ for the initial points of this model.

In the scope of the PKS model the extra electron, localized on a certain site (metal ion), is supposed to interact with the full symmetric displacement (‘breathing’ mode) of the local surrounding. The full-symmetric dimensionless coordinates for the twelve octahedral  $MO_6$  entities of the Keggin structure (Figs. 1 and 4 in Ref. [1] part I) will be denoted as  $q(a_i)$ ,  $q(b_i)$ ,  $q(c_i)$ ,  $q(d_i)$  ( $i = 1, 2, 3$ ). The full Hamiltonian of the system can be presented as

$$H = H_e + H_v + H_{ev}, \quad (1)$$

where  $H_e$  is the electronic Hamiltonian determining the wavefunctions and the eigenvalues of the electronic pairs in the fixed high-symmetric ( $q(a_i)$ ,  $q(b_i)$ ,  $q(c_i) = 0$ ) nuclear configuration belonging to the reference  $T_d$  point group of the system.  $H_v$  is the Hamiltonian of the free harmonic vibrations (with the frequencies  $\omega$ ) of the twelve  $MO_6$  octahedra which are assumed to be vibronically independent in the framework of the PKS model playing the role of the normal coordinates:

$$H_v = \frac{\hbar \omega}{2} \sum_{i=1}^3 \left( q^2(a_i) + q^2(b_i) + q^2(c_i) + q^2(d_i) - \frac{\partial^2}{\partial q^2(a_i)} - \frac{\partial^2}{\partial q^2(b_i)} - \frac{\partial^2}{\partial q^2(c_i)} - \frac{\partial^2}{\partial q^2(d_i)} \right). \quad (2)$$

The vibronic interaction Hamiltonian in our model is supposed to be linear with respect to the atomic displacements and thus can be presented in the following form:

$$H_{ev} = \sum_{k=1}^2 \sum_{i=1}^3 \left[ \vartheta_a(r_k) q(a_i) + \vartheta_b(r_k) q(b_i) + \vartheta_c(r_k) q(c_i) + \vartheta_d(r_k) q(d_i) \right], \quad (3)$$

where the functions  $\vartheta_a(r_k)$  of the electronic coordinates  $r_k$  ( $k = 1, 2$ ) are determined as the derivatives of the electron–nuclear potential energy  $W(r_k, R(a_i))$  in the point  $q = 0$  ( $r_k$  are the electronic coordinates,  $R(a_i)$  are the coordinates of the ligand surrounding of the metal in site  $a_i$ ):

$$\vartheta_a(r_k) = \left( \frac{\partial W(r_k, R(a_i))}{\partial q(a_i)} \right)_{q(a_i)=0}. \quad (4)$$

The vibronic problem for the Keggin structure involves a considerable number of electronic states and twelve vibrational coordinates. In order to simplify this problem we restrict the electronic basis set by the wavefunctions of the most distant electronic pairs (of type I in the notations of Ref. [1]), neglecting the mixing of these low-lying group of levels with those belonging to the other kinds of pairs (excited levels). This approximation implies that the Coulomb energy  $U$ , which is the gap between the levels belonging to pairs I and II, is assumed to exceed considerably single-electron-transfer parameters and the effective vibronic interaction. In this way, both electronic and vibronic mixings between the states belonging to pairs I and II will be neglected. The effective vibronic interaction can be associated with the energy of JT stabilization specific for these two groups of levels. As it was shown in Ref. [1] the energy spectrum for the delocalized states of type I is determined by the two-electron transfer processes and consist of two spin-triplet levels  $^3T_1$  and  $^3T_2$  and three spin-singlet levels  $^1A_1$ ,  $^1E$  and  $^1T_2$  as shown in Fig. 1:

$$\begin{aligned} E(^3T_1) &= E(^1E) = -2P, \\ E(^3T_2) &= 2P, \quad E(^1A_1) = 4P, \\ E(^1T_2) &= 0, \end{aligned} \quad (5)$$

where  $P$  is the double transfer parameter that pro-

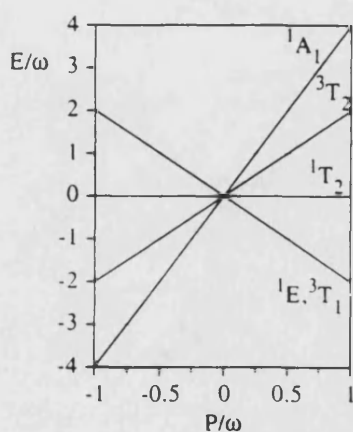


Fig. 1. Energy spectrum of the isolated pair I in the Keggin structure as function of the double-transfer parameter.

motes the delocalization of electronic pairs of type I (denoted in Ref. [1] as  $P_2$ ).

Let us now construct the basis set for the vibronic coordinates. Keeping in mind that the states are formed by electronic pairs we pass to the new vibrational basis

$$\begin{aligned} q_{ab}^{\pm} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [q(a_2) \pm q(b_2)], \\ q_{ac}^{\pm} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [q(a_1) \pm q(c_1)], \quad \text{etc.} \end{aligned} \quad (6)$$

This new basis involves symmetric and antisymmetric combinations of coordinates  $q(a_i)$  linked only with the sites occupied by the distant electronic pair. In this basis the vibronic interaction Hamiltonian (3) can be expressed as

$$\begin{aligned} H_{cv} &= \sum_{k=1}^2 \sum_{i=1}^2 [\vartheta_{ab}^{\pm}(r_k) q_{ab}^{\pm} + \vartheta_{ac}^{\pm}(r_k) q_{ac}^{\pm} \\ &\quad + \vartheta_{ad}^{\pm}(r_k) q_{ad}^{\pm} + \vartheta_{bc}^{\pm}(r_k) q_{bc}^{\pm} \\ &\quad + \vartheta_{bd}^{\pm}(r_k) q_{bd}^{\pm} + \vartheta_{cd}^{\pm}(r_k) q_{cd}^{\pm}], \end{aligned} \quad (7)$$

where

$$\vartheta_{ab}^{\pm}(r_k) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\vartheta_{a_2}(r_k) + \vartheta_{b_2}(r_k)], \quad \text{etc.} \quad (8)$$

It is clear from the physical point of view that  $q_{ab}^{\pm}$  displacement of ligands changes simultaneously the potential energy of both electrons, changing thus the common energy of the electronic pair localized on the  $a_2b_2$  site. In turn,  $q_{ab}^{\pm}$  displacement has the effect of increasing the energy of one electron, while the energy of the second one decreases; so, this type of nuclear displacement does not change the common potential energy of the electronic pair. In fact, the matrix elements of  $\vartheta^{\pm}(r_k)$  vanish in the basis set of wavefunctions of pair I ( $\langle |a_1c_1\rangle | \vartheta_{ac}^{\pm} | |a_1c_1\rangle = 0$ , etc.) showing that the energy of the pair I is independent of antisymmetric coordinates. As a consequence, only symmetric vibrational coordinates  $q^+$  are involved in the transfer processes, so the full set of twelve PKS coordinates can be restricted to the six active ones  $q^+ \equiv q$ , and we rewrite (3) as

$$H_{cv} = \sum_{\substack{\text{all positions of} \\ \text{remote pair}}} \sum_{k=1}^2 \vartheta(r) q. \quad (9)$$

Table 1  
Symmetry-adopted coordinates in the PKS model for the electronic pair in the Keggin heteropoly-blue

Vibrational representations	Symmetry-adopted coordinates $q_{\Gamma\gamma} = q_\gamma$
$A_1$	$q_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(q_{a_0} + q_{a_d} + q_{a_c} + q_{b_c} + q_{b_d} + q_{c_d})$
$E$	$q_u = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2q_{a_b} + 2q_{c_d} - q_{a_d} - q_{a_c} - q_{b_c} - q_{b_d})$ $q_v = \frac{1}{2}(q_{a_d} + q_{b_c} - q_{a_c} - q_{b_d})$
$T_2$	$q_\xi = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{a_d} - q_{b_c})$ $q_\eta = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{a_c} - q_{b_d})$ $q_\zeta = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_{a_b} - q_{c_d})$

Table 2  
Electronic components of the vibronic Hamiltonian

Vibrational representation $\Gamma$	Irreducible tensor operators $\vartheta_{\Gamma\gamma}$
$A_1$	$\vartheta_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\vartheta_{a_b} + \vartheta_{a_d} + \vartheta_{a_c} + \vartheta_{b_c} + \vartheta_{b_d} + \vartheta_{c_d})$
$E$	$\vartheta_u = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\vartheta_{a_b} + 2\vartheta_{c_d} - \vartheta_{a_d} - \vartheta_{a_c} - \vartheta_{b_c} - \vartheta_{b_d})$ $\vartheta_v = \frac{1}{2}(\vartheta_{a_d} + \vartheta_{b_c} - \vartheta_{a_c} - \vartheta_{b_d})$
$T_2$	$\vartheta_\xi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vartheta_{a_d} - \vartheta_{b_c})$ $\vartheta_\eta = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vartheta_{a_c} - \vartheta_{b_d})$ $\vartheta_\zeta = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vartheta_{a_b} - \vartheta_{c_d})$

Classifying these six vibrational coordinates according to the irreducible representations of the  $T_d$  group one can find three irreducible representations:

$\Gamma = A_1, E, T_2$ . The corresponding normal PKS coordinates are given in Table 1. A pictorial representation of these symmetry adapted coordinates is given

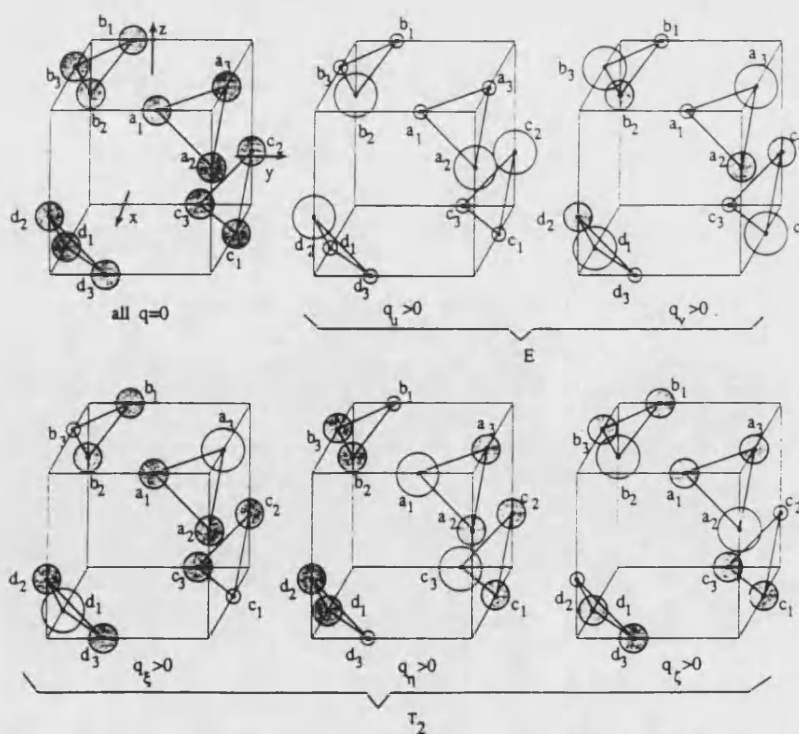


Fig. 2. Pictorial representation of the vibrational PKS coordinates for the dodecanuclear Keggin-type cluster.

Table 3  
Delocalized wavefunctions of the electronic pairs in terms of unit vectors

Spin-singlet states	Spin-triplet states
$ ^1A_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(z_1 + z_2 + z_3 + z_4 + z_5 + z_6)$	$ ^3T_1x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_2 - x_3 + x_5 + x_6)$
$ ^1E_u\rangle = \frac{1}{2\sqrt{3}}(z_1 + z_2 - 2z_3 + z_4 + z_5 - 2z_6)$	$ ^3T_1y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_3 - x_4 - x_5)$
$ ^1E_g\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_1 - z_2 + z_4 - z_5)$	$ ^3T_1z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2 + x_4 - x_5)$
$ ^1T_2\zeta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_1 - z_4)$	$ ^3T_2x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_2 + x_3 - x_5 - x_6)$
$ ^1T_2\eta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_2 - z_5)$	$ ^3T_2y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_3 - x_4 - x_6)$
$ ^1T_2\xi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_3 - z_6)$	$ ^3T_2z\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2 + x_4 + x_5)$

$z_i$  and  $x_i$  are the two-electron Slater determinants corresponding to the singlet-spin and triplet-spin states, respectively. The index  $i$  refers to the faces of the cube, and can be associated with the positions of the electronic pair (see Fig. 4 in Ref. [1] part I). These faces are enumerated as 1, 2 and 3 for positive directions of  $X$ ,  $Y$ , and  $Z$  axes correspondingly, and 4, 5, and 6 for the negative ones.

in Fig. 2. In these coordinates the vibrational Hamiltonian becomes

$$H_v = \frac{\hbar\omega}{2} \sum_{\Gamma\gamma} \left( q_{\Gamma\gamma}^2 - \frac{\partial^2}{\partial q_{\Gamma\gamma}^2} \right), \quad (10)$$

where  $\gamma$  enumerates the basis functions of the vibrational irreducible representations  $\Gamma$ . ( $u \approx 3z^2 - r^2$ ,  $v \approx \sqrt{3}(x^2 - y^2)$ ;  $\xi \approx yz$ ,  $\eta \approx xz$ ,  $\zeta \approx xy$ ).

Vibrational coordinates of E and  $T_2$  types are

constructed from the variables of the type of  $(q_{ab} - q_{bc})/\sqrt{2}$  etc. These variables can be associated with the out-of-phase atomic displacements promoting transfer of the electronic pair between the corresponding sides ( $ab \leftrightarrow bc$ , etc.), likewise the out-of-phase vibration  $(q_a - q_b)/\sqrt{2}$  of a dimer facilitates the electron transfer between two sites a and b in the genuine PKS model. In contrast to the E and  $T_2$  vibrational coordinates, the coordinate  $A_1$  involves only in-phase displacements ( $q_{ab} + q_{ad}$  etc.) and thus

Table 4  
Vibronic matrix (in  $\vartheta$  units) of  $(^3T_1 + ^3T_2) \otimes (e + t_2)$  pseudo-Jahn–Teller problem for the electronic pair in Keggin structure

$ ^3T_1x\rangle$	$ ^3T_1y\rangle$	$ ^3T_1z\rangle$	$ ^3T_2\xi\rangle$	$ ^3T_2\eta\rangle$	$ ^3T_2\zeta\rangle$
$\frac{1}{2\sqrt{6}}q_u - \frac{1}{2\sqrt{2}}q_i$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}q_\zeta$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}q_\eta$	$\frac{3}{2\sqrt{6}}q_u + \frac{1}{2\sqrt{2}}q_i$	$\frac{1}{\sqrt{2}}q_\zeta$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}q_\eta$
	$\frac{1}{2\sqrt{6}}q_u + \frac{1}{2\sqrt{2}}q_i$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}q_\xi$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}q_\zeta$	$-\frac{3}{2\sqrt{6}}q_u + \frac{1}{2\sqrt{2}}q_i$	$\frac{1}{\sqrt{2}}q_\xi$
		$-\frac{1}{\sqrt{6}}q_u$	$\frac{1}{\sqrt{2}}q_\eta$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}q_\xi$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}q_i$
			$\frac{1}{2\sqrt{6}}q_u - \frac{1}{2\sqrt{2}}q_i$	$\frac{1}{\sqrt{2}}q_\zeta$	$\frac{1}{\sqrt{2}}q_\xi$
				$\frac{1}{2\sqrt{6}}q_u + \frac{1}{2\sqrt{2}}q_i$	$\frac{1}{\sqrt{2}}q_\xi$
					$-\frac{1}{\sqrt{6}}q_u$

Table 5  
Vibronic matrix (in  $\vartheta$  units) of  $({}^1A_1 + {}^1E + {}^1T_2) \otimes (e + t_2)$  problem for the electronic pair in Keggin structure

	$ {}^1A_1\rangle$	$ {}^1E_u\rangle$	$ {}^1E_l\rangle$	$ {}^1T_2\xi\rangle$	$ {}^1T_2\eta\rangle$	$ {}^1T_2\zeta\rangle$
0		$\frac{1}{\sqrt{3}}q_u$	$\frac{1}{\sqrt{3}}q_l$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}q_\xi$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}q_\eta$	$\frac{1}{2\sqrt{3}}q_\zeta$
		$\frac{1}{\sqrt{6}}q_u$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}q_l$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}q_\xi$	$-\frac{1}{\sqrt{6}}q_\eta$	$\frac{2}{\sqrt{6}}q_\zeta$
			$-\frac{1}{\sqrt{6}}q_l$	$\frac{1}{\sqrt{2}}q_\xi$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}q_\eta$	0
				$-\frac{1}{\sqrt{6}}q_u + \frac{1}{\sqrt{2}}q_l$	0	0
					$-\frac{1}{\sqrt{6}}q_u - \frac{1}{\sqrt{2}}q_l$	0
						$\frac{2}{\sqrt{6}}q_\zeta$

it will be irrelevant in the vibronic problem under consideration. The vibronic Hamiltonian can be presented as the scalar convolution:

$$H_{ev} = \sum_{k=1}^2 \left( \vartheta_{A_1}(r_k) q_{A_1} + \sum_{\gamma=u,l} \vartheta_{E\gamma}(r_k) q_{E\gamma} + \sum_{\gamma=\xi,\eta,\zeta} \vartheta_{T_2\gamma}(r_k) q_{T_2\gamma} \right), \quad (11)$$

where the irreducible tensor operators  $\vartheta_{\Gamma\gamma}(r)$  acting in the space of electron coordinates are summarized in Table 2.

The electronic wavefunctions of the delocalized pairs of type I were obtained in Ref. [1] in terms of unit vectors linked with the six faces of the cube. These are summarized in Table 3. Using the explicit expressions of these electronic wavefunctions in terms of Slater determinants we can see that the matrix of  $\vartheta_{A_1}(r)$  is proportional to the unit matrix and hence the interaction with the  $A_1$  mode can be eliminated by an appropriate shift of  $q_{A_1}$  so the  $A_1$  vibrational mode proves to be unoperative in the electronic pair delocalization (this result is valid for all kinds of mixed-valence systems).

Vibronic interactions with E and  $T_2$  modes operate within each orbital triplet  ${}^3T_1$  ( ${}^3T_1 \otimes (e + t_2)$  JT problem) and  ${}^3T_2$  ( ${}^3T_2 \otimes (e + t_2)$  JT problem) and mix  ${}^3T_1$  and  ${}^3T_2$  terms (pseudo-Jahn-Teller effect). The matrix of the full vibronic problem ( ${}^3T_1 + {}^3T_2$ )

$\otimes (e + t_2)$  for spin-triplet delocalized states is given in Table 4. The only vibronic parameter  $\vartheta$  of the PKS model is defined as  $\langle a_1 | \vartheta_2(r) | a_1 \rangle = \vartheta^2$ , which is, of course, independent of the site index.

For the spin-singlet states we have  ${}^1E \otimes e$  and  ${}^1T_2 \otimes (e + t_2)$  Jahn-Teller problems and pseudo-Jahn-Teller mixings  ${}^1A_1 - {}^1E$  (through E modes) and  ${}^1A_1 - {}^1T_2$ ,  ${}^1E - {}^1T_2$  (through  $T_2$  modes). The vibronic matrix for the  $({}^1A_1 + {}^1E + {}^1T_2) \otimes (e + t_2)$  problem in the full basis of spin-singlet states, is given in Table 5. It should be noted that in the framework of the PKS model and adopted electronic basis, the  ${}^1T_2 \otimes t_2$  interaction vanishes 'accidentally'.

### 3. Results and discussion

We consider the vibronic problem for the electronic pair in the adiabatic approximation examining the potential energy surfaces. Such an approach is clearly valid in the two limiting cases: strong localization or strong delocalization. In these cases the electronic density distribution in the point of minima of the adiabatic potentials proves to be stable. For

<sup>2</sup> The vibronic parameter  $\vartheta$  corresponds to the parameter  $\lambda$  in the PKS model [2], the electronic coupling parameter  $\varepsilon$  of the PKS model (electron transfer integral) is similar to our parameter  $P$  (two-electron transfer).

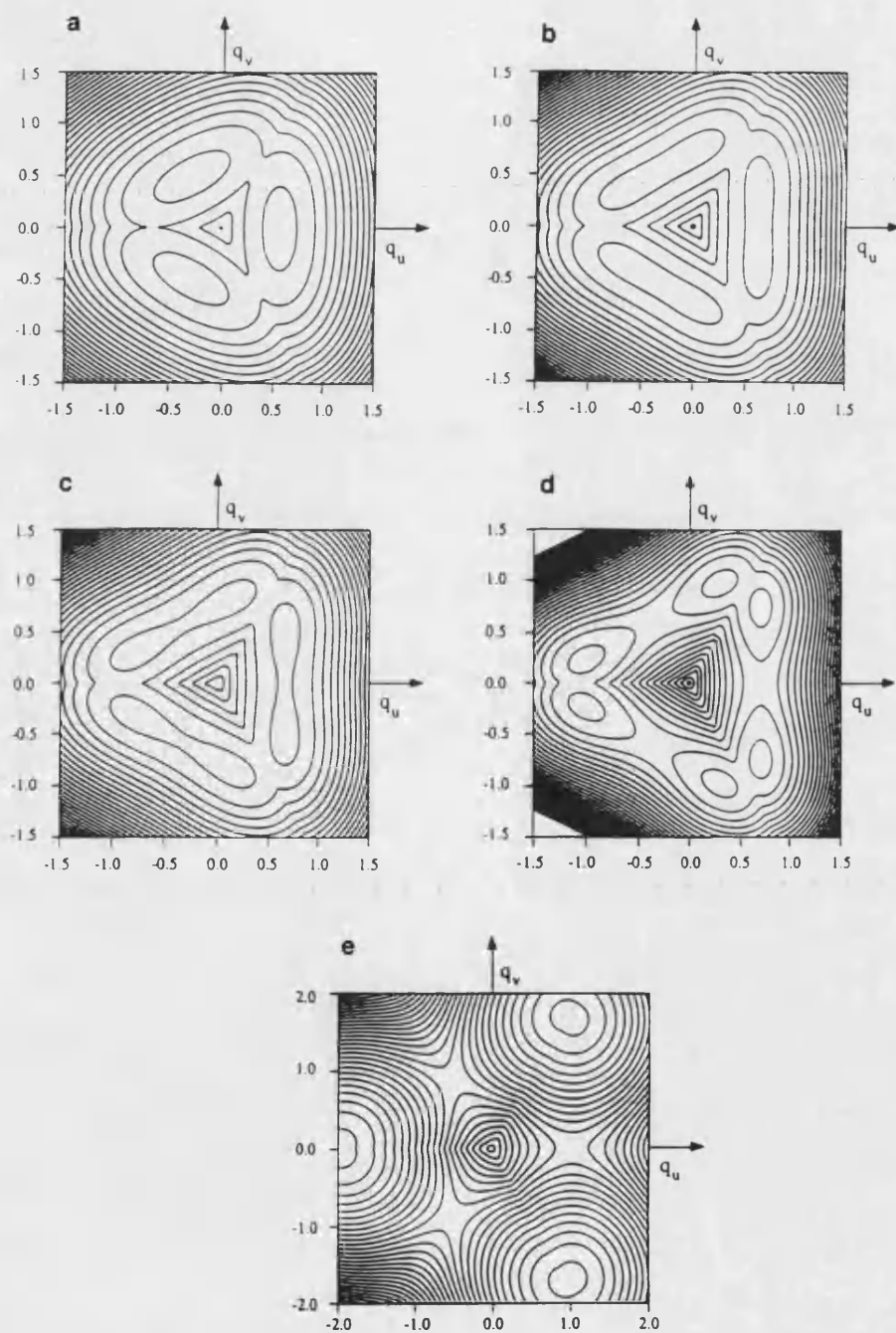


Fig. 3. Contour plot in the  $e$  space of the ground state energy surfaces for spin-triplet states of the electronic pair ( $2P = \omega$ ) (a)  $\vartheta = 1.3\omega$ , (b)  $\vartheta = 1.45\omega$ , (c)  $\vartheta = 1.5\omega$ , (d)  $\vartheta = 1.6\omega$ , (e)  $\vartheta = 2.5\omega$ .



the cases of intermediate coupling the adiabatic approximation may lose its accuracy. Firstly we will analyze the adiabatic potentials of spin-triplet and spin-singlet states separately and then the results will be combined in order to discuss the influence of the vibronic interaction on the nature of the ground state.

It is convenient to introduce a dimensionless parameter  $B = 4P\omega/\vartheta^2$  which is a measure of the relative role of the J–T and pseudo-J–T types of vibronic interactions (this parameter is similar to that introduced by Launay and Babonneau [7] for the trimeric systems and by Marks and Prassides [14] for tetramers). The case of  $B \gg 1$  corresponds to a strong transfer so that the pseudo-Jahn–Teller effect is quenched and the vibronic interaction operates only within the basis sets belonging to each well separated electronic level. For  $B \ll 1$  the vibronic mixing is maximum and we face a combined J–T and pseudo-J–T problem. All peculiarities of the potential surfaces can be examined varying the parameter  $B$ . It should be noticed that the physical properties of the system are closely connected with the second independent key parameter  $\vartheta$  determining the depth of potential wells, and the height of the barriers. In the following  $\vartheta$  will be fixed to  $2\omega$ , giving rise to relatively strong energy stabilization in the minima of potential surfaces.

### 3.1. Spin-triplet states

We consider three-dimensional (in the space of  $e$

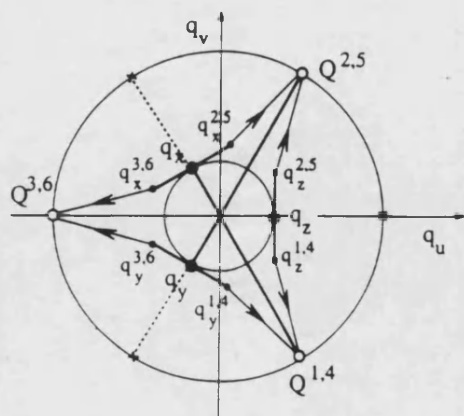


Fig. 4. Scheme of the extrema points of the ground state energy surface in the  $(q_u, q_v)$  plane for the spin-triplet pair.

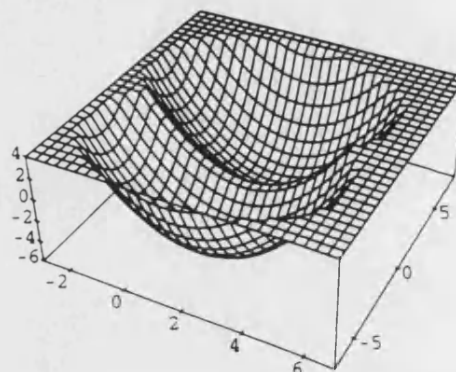


Fig. 5. Energy surface  $U^{(z)}(q_u, q_v)$  in the case of a weak transfer

modes) and four-dimensional (in the space of  $t_2$  modes) sections of the six-dimensional energy surface (for an isolated JT triplet in the case of linear vibronic interaction minima exist only in one of the named subspaces [22,23]). In the space of  $e$  modes we find three independent pairs of adiabatic surfaces which for a reason given below will be denoted as  $U_{\pm}^{(z)}$ ,  $U_{\pm}^{(x)}$ , and  $U_{\pm}^{(y)}$  ( $\hbar = 1$ ).

$$U_{\pm}^{(z)}(q_u, q_v) = \frac{\omega}{2}(q_u^2 + q_v^2) - \frac{\vartheta q_u}{\sqrt{6}} \pm \sqrt{\frac{1}{2}\vartheta^2 q_v^2 + 4P^2}, \quad (12)$$

$$U_{\pm}^{(y)}(q_u, q_v) = \frac{\omega}{2}(q_u^2 + q_v^2) - \frac{\vartheta}{\sqrt{6}}\left(\frac{1}{2}q_u + \frac{1}{2}\sqrt{3}q_v\right) \pm \sqrt{\frac{1}{2}\vartheta^2\left(\frac{1}{2}\sqrt{3}q_u + \frac{1}{2}q_v\right)^2 + 4P^2}. \quad (13)$$

$$U_{\pm}^{(x)}(q_u, q_v) = \frac{\omega}{2}(q_u^2 + q_v^2) + \frac{\vartheta}{\sqrt{6}}\left(\frac{1}{2}q_u - \frac{1}{2}\sqrt{3}q_v\right) \pm \sqrt{\frac{1}{2}\vartheta^2\left(\frac{1}{2}\sqrt{3}q_u + \frac{1}{2}q_v\right)^2 + 4P^2}. \quad (14)$$

Fig. 3 shows the sections (contour plot) of the ground state potential surfaces for different vibronic parameters taking into account for each point in the  $(q_u, q_v)$ -plane the point of the surface possessing the minimum of energy. When the transfer is strong ( $B > 1$ ; Fig. 3a) we observe three minima which are disposed on a ring of radius  $q_0 = \vartheta/\sqrt{6}\omega$  at the angles  $0, 2\pi/3$  and  $4\pi/3$  for surfaces  $U_{\pm}^{(z)}$ ,  $U_{\pm}^{(x)}$  and  $U_{\pm}^{(y)}$ . When the transfer decreases these three



minima split into six ( $B < 1$ ; Figs. 3c and 3d); finally, in the limiting case of very weak transfer or very strong vibronic interaction ( $B = 0$ ) the six minima are grouped into three pairs of coincident minima at the angles  $\pi/3$ ,  $\pi$  and  $5\pi/5$ . This kind of evolution is schematized in Fig. 4. Notice that these results are obtained for positive values of  $\vartheta$ . For negative values of  $\vartheta$  the type of evolution of the curves is quite similar and can be obtained by a change in the sign of the coordinate  $q_u$ . Therefore, the physical results are independent of the sign of  $\vartheta$ .

The three equilibrium positions of the  $e$  vibrations in the case of  $B > 1$  correspond to three distortions of the system with respect to the reference  $T_d$  geometry. From Fig. 2 one can see that the  $q_z$  point in the  $(q_u, q_v)$  plane corresponds to the decrease of the symmetry from  $T_d$  to  $D_{2d}$  with the  $C_2$  axis along the molecular  $Z$  axis of the tetrahedron (vibrational mode  $q_u$  in the figure), while in the  $q_x$  and  $q_y$  points  $C_2$  axis of  $D_{2d}$  are  $X$  and  $Y$ , which is reflected in the notation of the potential surfaces.

Turning to the case of  $B < 1$ , we observe that the

three minima of the strong transfer case ( $q_x, q_y, q_z$ ) became now the saddle points of  $U_-$  surfaces and the system proves to be unstable with respect to 'perpendicular' displacements as shown in Fig. 5 for  $U_-^{(2)}$ . Then, each minimum proves to be split in the two new ones (points  $q_z^{1,4}$  and  $q_z^{2,5}$  instead of  $q_z$  etc., see Fig. 4). The lowest height of the barrier between the new minima is

$$\Delta E = -2P + \frac{4P^2\omega}{\vartheta^2} + \frac{\vartheta^2}{4\omega} \quad (15)$$

Finally, in the limiting case of  $B = 0$  the three points  $Q^{1,4}$ ,  $Q^{2,5}$  and  $Q^{3,6}$  of the new doubled minima correspond again to three  $D_{2d}$  distortions.

Let us now correlate the above results with the different kinds of delocalizations of the electronic pair over the metal sites of the Keggin anion. In the case of strong and positive transfer the wavefunction of the pair in the minima points ( $q_x, q_y$  and  $q_z$ ) are  $|^3T_{1,x}\rangle$ ,  $|^3T_{1,y}\rangle$  and  $|^3T_{1,z}\rangle$  correspondingly. Inspect  $\Gamma_8$  these wavefunctions (see Table 3) we can see that in each the minimum delocalization of the

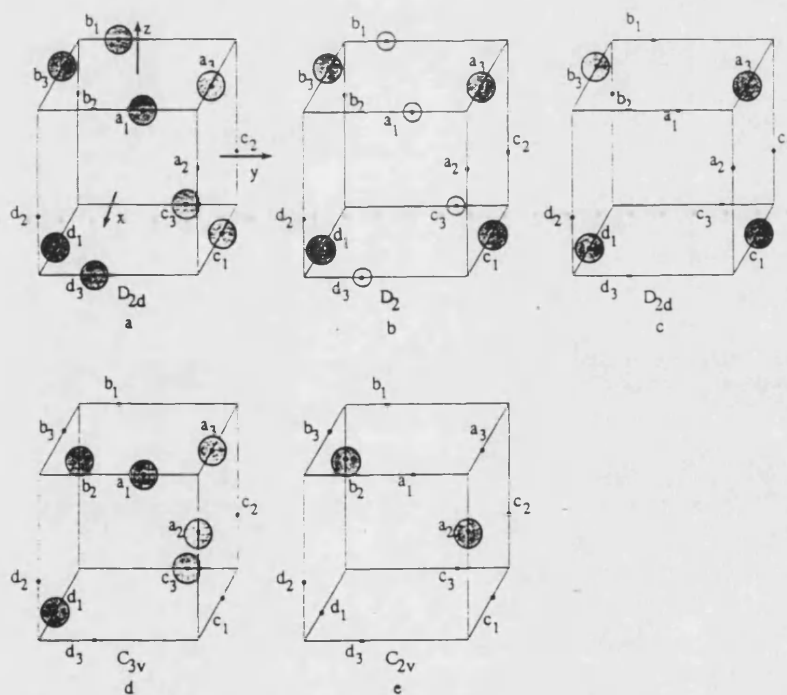


Fig. 6. Pictorial representations of the possible types of delocalization of the spin-triplet electronic pair in the Keggin structure (metal network).

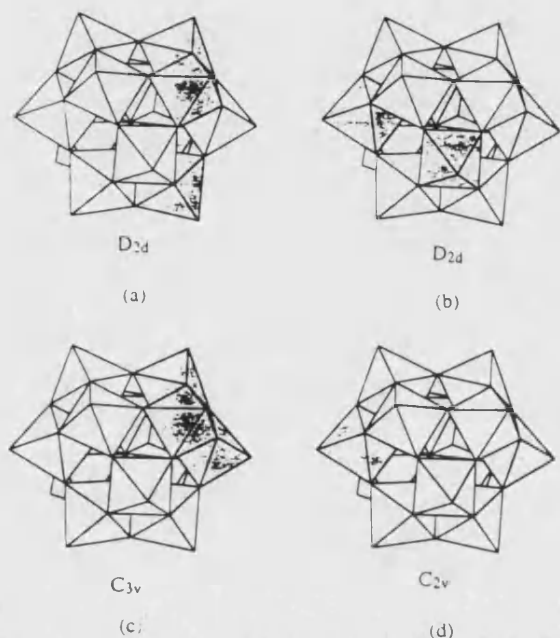


Fig. 7. Possible types of delocalization of pairs in the full Keggin structure.

electronic pair is only partial, being restricted to four of the six possible sites. For example, in the  $q_z$  point the electronic pair is delocalized equally over the four faces parallel to the  $Z$  axis moving freely over sides  $ad$ ,  $ac$ ,  $bc$  and  $bd$  (faces 1, 4, 2, 5). This type of delocalization is shown symbolically in Figs. 6a and 7a. The former plot only contains the metal network, while in the second one the full Keggin structure showing the four  $M_3O_{12}$  triads of octahedra-sharing edges is reported. As we can see, this electronic distribution has  $D_{2d}$  symmetry. The electron delocalization is restricted to two of the three metal octahedra of each triad in such a way that each electron moves over a tetrameric unit in which the metal sites are alternatively sharing edges and corners (shaded octahedra in Fig. 7a). Pictorial representation of the PKS  $e$  modes gives a physical reason for this type of delocalization. In fact, inspecting Fig. 2 one can see that for  $q_u \neq 0$  and  $q_c = 0$  the potential energy of the pair (full energy in the adiabatic approach) is the same when the pair is localized on the faces 1, 2, 4 and 5.

In the case of negative  $P$  the ground states become  ${}^3T_2$  and the functions  $|{}^3T_2, \xi\rangle$ ,  $|{}^3T_2, \eta\rangle$  and

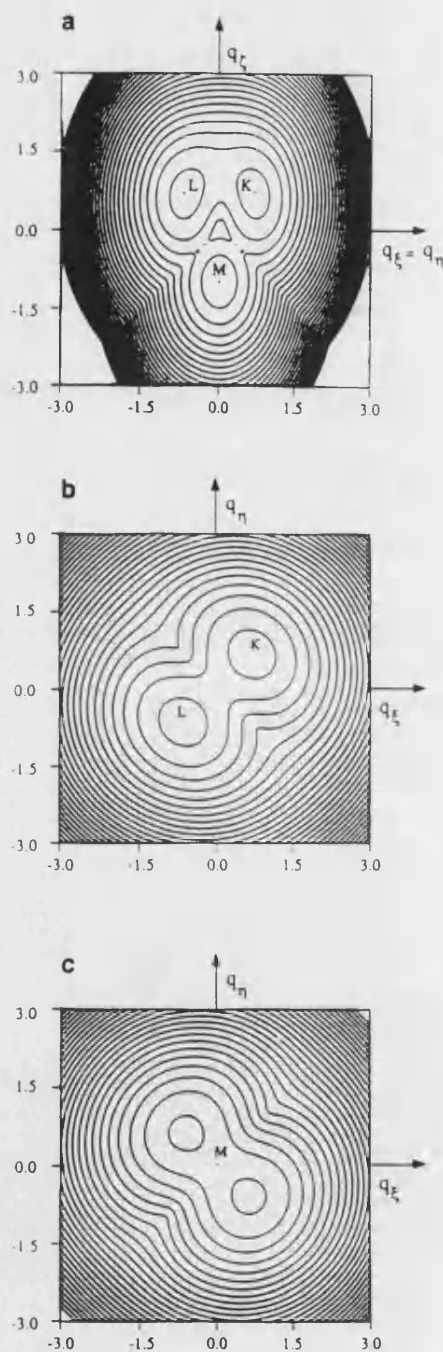


Fig. 8. Contour plot in the  $t$  space of the ground state energy surfaces for spin-triplet states of the electronic pair ( $\theta = 2\omega$ ,  $B = 40$ ). (a) Sections through the  $(q_\xi, q_z)$  plane. (b) sections through the  $(q_\xi, q_\eta)$  plane.  $q_c = q_c(K) = q_c(L)$ . (c) as (b) for  $q_c = q_c(M)$ .

From Eqs. (16) and (17) we can see that in  $q_z^{1,4}$  and  $q_z^{2,5}$  minima the electronic pair is partially delocalized and the symmetry of the electronic distribution is lowered with respect to the  $q_z$  minimum. In  $q_z^{1,4}$  point the pair is mostly localized on faces 1,4, meanwhile in the point  $q_z^{2,5}$  this is mostly on faces 2,5. From Fig. 6b one can see that the six minima of the potential surfaces correspond to six possible  $D_{2d}$  electronic distributions in partially delocalized states. The degrees of localization  $\rho$  can be defined as the squares of the corresponding coefficients in (16) and (17), and expressed through parameter  $B$ :

$$\rho_{14}(q_z^{1,4}) = \rho_{25}(q_z^{2,5}) = \frac{1}{2} \left[ 1 + (1 - B^2)^{1/2} \right], \quad (18)$$

$$\rho_{14}(q_z^{2,5}) = \rho_{25}(q_z^{1,4}) = \frac{1}{2} \left[ 1 - (1 - B^2)^{1/2} \right], \quad (19)$$

where  $\rho_{14}(q_z^{1,4})$  is the probability to find the pair on faces 1 and 4 in minima  $q_z^{1,4}$ , etc. From these expressions we deduce that the degrees of localization on faces 1, 4 in the  $q_z^{1,4}$  point (or 2, 5 in  $q_z^{2,5}$ ) increases when the vibronic coupling increase, while the degrees of localization on faces 1, 4 in the  $q_z^{2,5}$  point (or 2, 5 in  $q_z^{1,4}$ ) decrease with the increase of the vibronic coupling. Finally, in the limit of strong vibronic coupling, the minima  $Q^{2,5}$  and  $Q^{1,4}$  correspond to localizations on faces 2, 5 and 1, 4 (Fig. 6c) with  $D_{2d}$  symmetry of electronic density. From the structural point of view, the electron delocalization is now restricted to one of the three metal octahedra of each triad (Fig. 7b). It should be noted that the transfer pathways  $1 \leftrightarrow 4$  and  $2 \leftrightarrow 5$  are negligible (metals are not connected through oxygen bridges); for this reason they have not been taken into account in the initial model of electronic states. From this point of view, each of the two states in each Q point is expected to be fully localized, although there are no barriers for these forbidden transfer pathways. In this situation even very slow transfer processes being irrelevant for the level pattern can manifest themselves in the spectroscopic experiments with an appropriate time scale even in the case of extremely strong vibronic coupling.

Now we consider the energy surface in the space of three  $t_2$  modes which is four-dimensional. The results can be presented in series of two-dimensional sections of the four-dimensional surfaces. This means that the contour plots are presented in the plane with

the Y axis along one of the vibrational coordinates (say  $q_z$ ), while the X axis is the remaining two which are assumed to be equal (say,  $q_x = q_y$ ). Con-

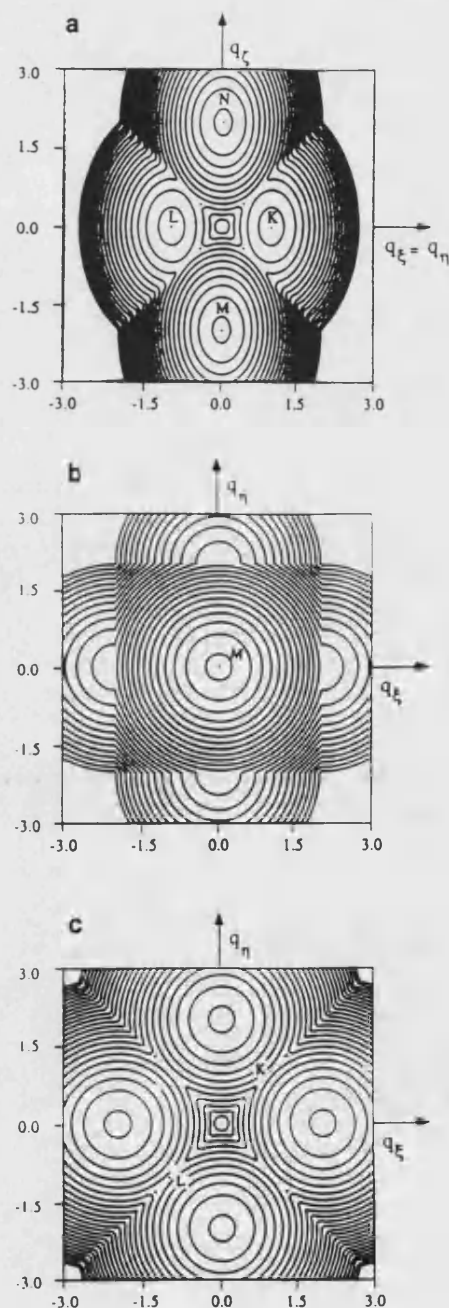


Fig. 10. As Fig. 8 for  $B = 0$ : (a) as Fig. 8a, (b) as Fig. 8c, (c) as Fig. 8b.

$|^3T_2 \zeta\rangle$  correspond to the minima points  $q_r, q_v, q_z$ . As is clear from Table 3 the picture of electronic distribution is the same as for the previous case. It should be stressed that the  $U_{\pm}^{(z)}$ ,  $U_{\pm}^{(x)}$ , and  $U_{\pm}^{(y)}$  surfaces are independent, the motions of the pairs in these surfaces are separated by three infinite barriers and the tunnel or thermal activated transitions between different kinds of delocalized states are impossible in the framework of the model under consideration.

Let us consider the case of weak electron transfer assuming for example  $P > 0$ . If the barrier  $\Delta E$  separating pairs of minima exceeds the energy of the vibrational quantum these minima are stable. In this case the wavefunctions of the electronic pair evaluated in the minima can provide a general idea about the spatial distribution of the electronic density in the localized states. For the points  $q_z^{1,4}$  and  $q_z^{2,5}$  of the

$U^{(z)}(q_u, q_l)$  surface we have found the following wavefunctions for the electronic pair

$$\begin{aligned} \Psi_{-}(q_z^{1,4}) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x_2 + x_5)^{\frac{1}{2}} \left[ (1+B)^{1/2} - (1-B)^{1/2} \right] \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_4)^{\frac{1}{2}} \left[ (1+B)^{1/2} + (1-B)^{1/2} \right]. \end{aligned} \tag{16}$$

$$\begin{aligned} \Psi_{-}(q_z^{2,5}) &= -\frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_4)^{\frac{1}{2}} \left[ (1+B)^{1/2} - (1-B)^{1/2} \right] \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{2}}(x_2 + x_5)^{\frac{1}{2}} \left[ (1+B)^{1/2} + (1-B)^{1/2} \right]. \end{aligned} \tag{17}$$

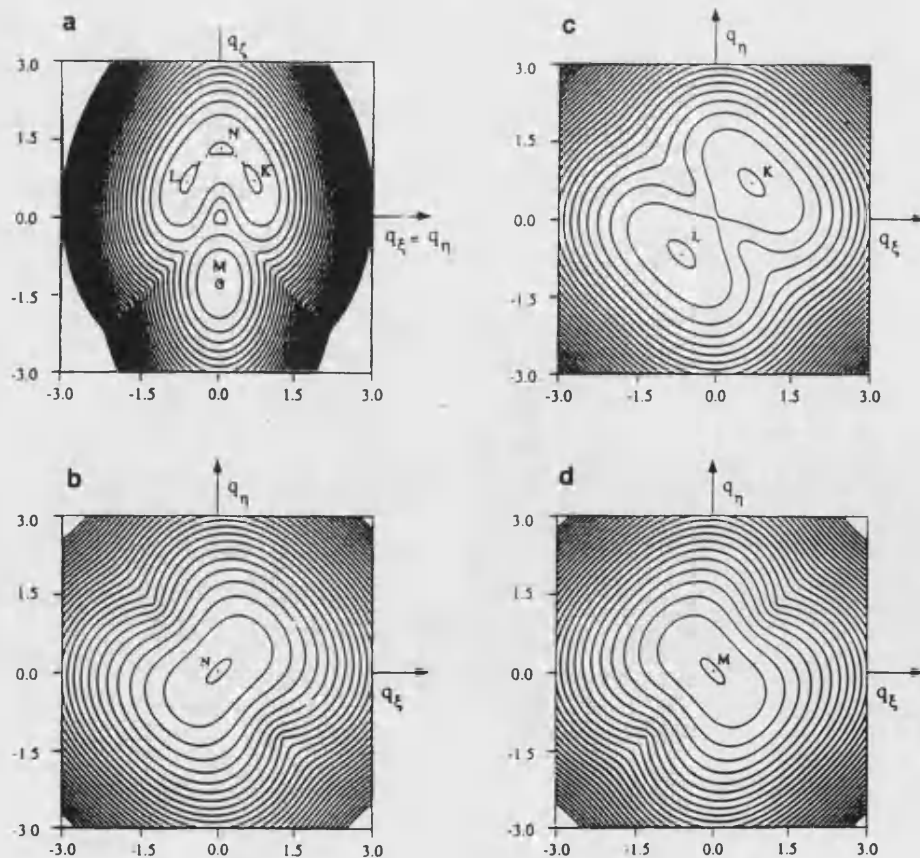


Fig. 9. As Fig. 8 for  $B = 2$ : (a) as Fig. 8a. (b) as Fig. 8b for  $q_z = q_z(N)$ . (c) as fig. 8b. (d) as fig. 8c.

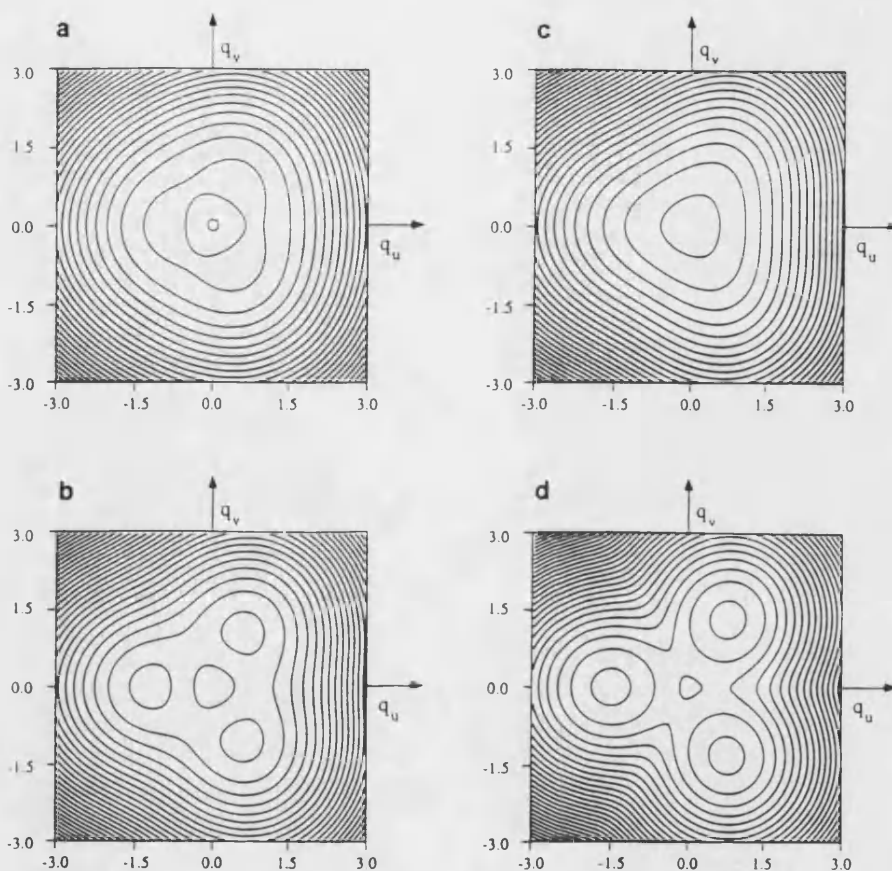


Fig. 11. Contour plot of ( ${}^1A_1 + {}^1E$ ) surface ( $\vartheta = 2\omega$ ): (a)  $B = 3$ , (b)  $B = 1$ , (c)  $B = -0.75$  and (d)  $B = -0.25$ .

four plots of the energy surfaces for selected cases and  $B > 0$  covering the different situations are given in Figs. 8–15.

Let us start with the limiting case  $|B| \gg 1$ , corresponding to the case of strong transfer, which suppresses the pseudo-JT mixing. Contour plot in the

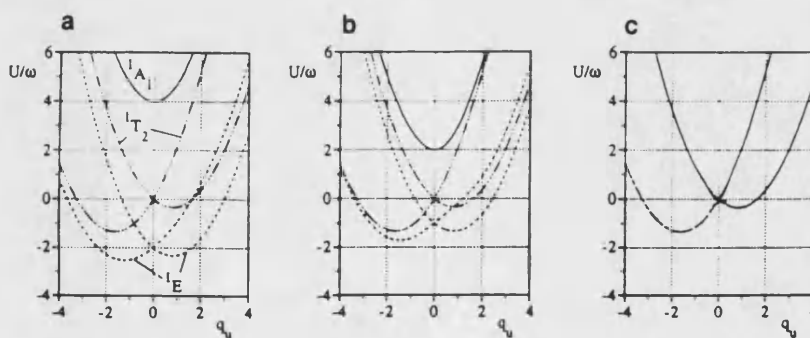


Fig. 12. Sections of the potential surfaces of ( ${}^1A_1 + E + {}^1T_2$ )  $\otimes e$  cutting by vertical plane  $q_v = 0$ : (a)  $B = 1$ , (b)  $B = 0.5$ , (c)  $B = 0$ .

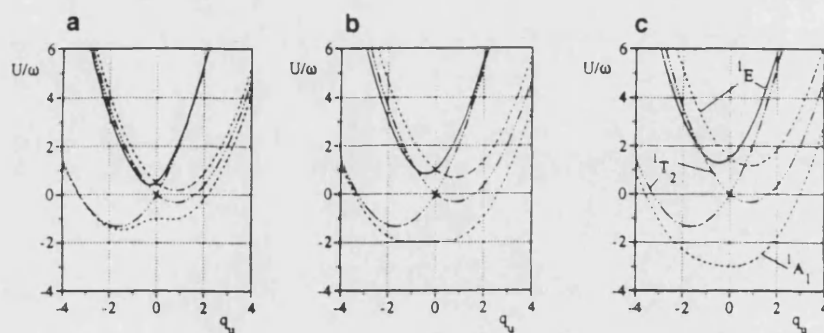


Fig. 13. Sections of the potential surfaces of  $(A_1 + E + {}^1T_2) \otimes e$  cutting by vertical plane  $q_t = 0$ : (a)  $B = -0.75$ , (b)  $B = -0.5$ , (c)  $B = -0.25$ .

$(q_\xi = q_\eta \equiv q_{\xi\eta}, q_\zeta)$  plane for  $B = 40$  (Fig. 8) shows three minima, two of them are located on the lines  $q_\zeta = q_{\xi\eta}$  (point K) and  $q_\zeta = -q_{\xi\eta}$  (point L), the

third is on the line  $q_{\xi\eta} = 0$  (point M). Fig. 8b represents the contour plot in the  $(q_\xi, q_\eta)$  plane, providing  $q_\zeta = q_\zeta(K) = q_\zeta(L)$  (values of  $q_\zeta$  on the

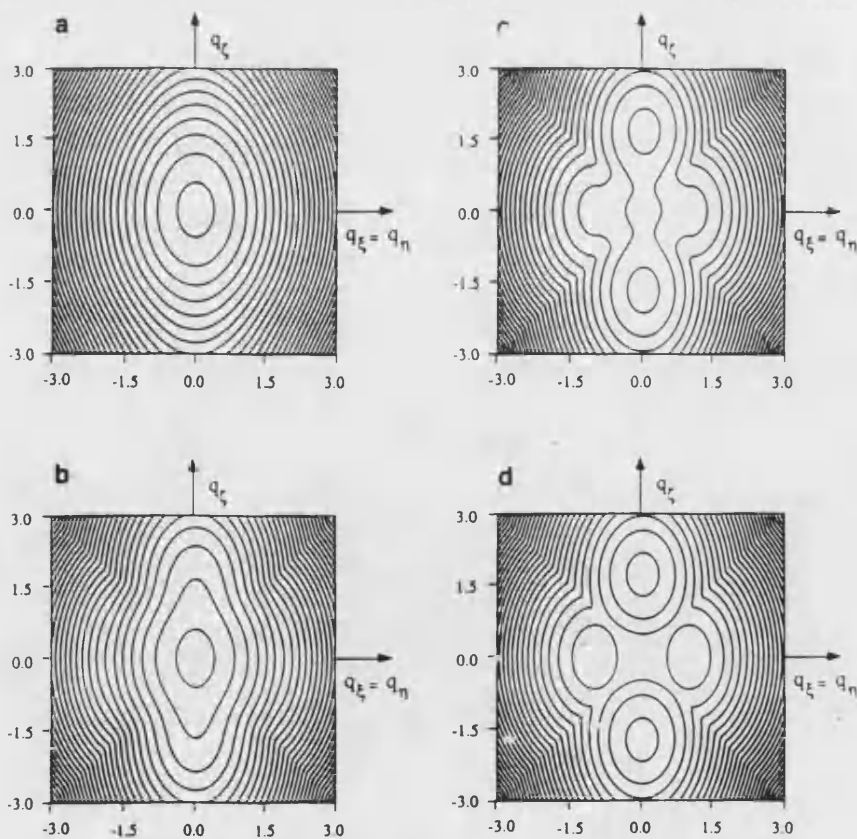


Fig. 14. Contour plot in the  $\tau$  space of the ground state energy surfaces for spin-singlet states of the electronic pair ( $\vartheta = 2\omega$ ) showing the sections through the  $(q_{\xi\eta}, q_\zeta)$  plane: (a)  $B = -1$ , (b)  $B = -0.50$ , (c)  $B = -0.25$ , (d)  $B = -0.10$ .



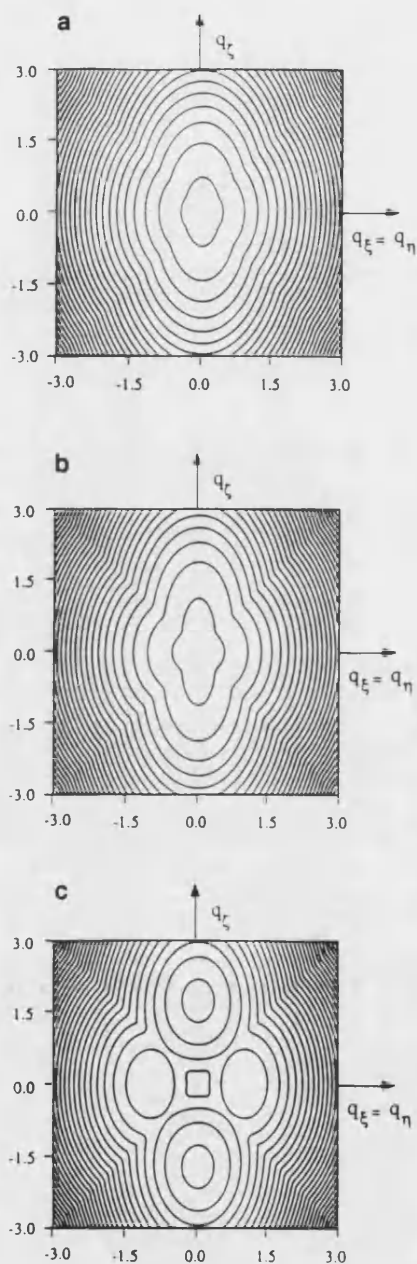


Fig. 15. As Fig. 14: (a)  $B = 5$ , (b)  $B = 3$ , (c)  $B = 0$ .

points K and L). As we see K and L in the  $(q_\xi, q_\eta)$  plane are also the minima points and thus these are minima of the energy surfaces in the four-dimensional space. In turn, minimum M proves to be a

saddle point in the  $(q_\xi, q_\eta)$  plane (Fig. 8c). Thus, in the full  $t_2$  space M is a saddle point. This result corresponds to that obtained by Marks and Prassides [14] for the case of an isolated  $T_2$  term or strong pseudo-JT coupling  $(A_1 + T_2) \otimes t_2$  in the tetranuclear cluster.

The two minima K and L correspond to two trigonal ( $C_{3v}$ ) distortions of the system along the axes  $[111]$  and  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ . For example, in point K the values of the three vibrational coordinates are equal, so that in K point the trigonal coordinate  $q = (1/\sqrt{3})(q_\xi + q_\eta + q_\zeta)$  is shifted. This shift corresponds to an increase of the octahedra located at the triangles  $(a_1, a_2, a_3)$  and  $(d_1, b_2, c_3)$ , and to a decrease of the remaining octahedra, as can be deduced from the  $t_2$  vibrational mode represented in Fig. 2. Accordingly, the electronic distribution has  $C_{3v}$  symmetry in such a way that the pair of electrons can move freely around the  $C_3$  axes of the molecule. This means that the electrons are delocalized in two opposite triangular units  $M_3$ , one corresponds to a triad (octahedra-sharing edges), while the other contains three corner-sharing octahedra of the three remaining triads (see Figs. 6d and 7c).

Decrease of  $B$  results in a rapid decrease of the depths of minima in K and L points (Fig. 9) which progressively evolve to saddle points in the  $q_{\xi\eta}$  axis, while at the same time the saddle point M becomes a deep minimum, and a new minimum appears at the point N. We can see that N and M are symmetric with respect to the  $q_{\xi\eta}$  axis, and thus  $q_\zeta(M) = -q_\zeta(N)$ . The limiting case of  $B = 0$  (Fig. 10) illustrates the occurrence of the two symmetrically disposed minima M and N and two saddle points K and L. As we can find from Fig. 2 the K point ( $q_\xi = -q_\eta > 0$ ,  $q_\zeta = 0$ ) corresponds to the  $C_3$  geometry of the system ( $a_1, a_3, d_1, c_3$  octahedra are expanded, meanwhile  $b_1, b_3, c_1, d_3$  are compressed) and thus  $C_5$ -type electronic distributions prove to be unstable. More detailed description requires an estimation of the depths of minima and heights of the barriers in order to distinguish different kinds of regimes (static or dynamic) of delocalizations.

The two minima M and N correspond to positive and negative  $C_{2v}$  distortions of the system along the the molecular Z axis. Point N corresponds to positive  $q_\zeta$  (and zero for the other two coordinates). Thus, this situation corresponds to an expansion of the

octahedra located at the positions  $a_2$  and  $b_2$ , as can be seen from the picture of the  $q_i$  coordinate in Fig. 2. Similarly, the M point corresponds to a negative  $C_{3v}$  distortion favoring expansion of the octahedra  $c_2$  and  $d_2$ . It is clear that six  $C_{2v}$  minima correspond to a full localization of the electronic pair (see Figs. 6e and 7d), the transitions between these type of minima occur through the twelve unstable  $C_2$  electronic distributions.

Summarizing the results obtained by the inspection of the energy surfaces for spin-triplet pairs we can see that, as far as the  $e$  vibrations are concerned, the electronic distribution has the symmetry  $D_{2d}$  in the extreme cases of strong transfer and strong vibronic interactions. In the intermediate case the symmetry is decreased to  $D_2$ . Therefore, this kind of vibronic interaction induces tetragonal or rhombic distortions in the Keggin structure.

As far as the  $t_{2v}$ -vibrations are concerned, the electronic distribution has the symmetry  $C_{3v}$  in the case of strong transfer, giving rise to a trigonal-type distortion of the cluster and a partial electron delocalization over two opposite triangles. In turn, in the case of very strong vibronic interaction the symmetry is reduced to  $C_{2v}$ , which corresponds to a full localization of the electronic pair.

It is important to notice that the above two kinds of vibronic interaction lead always to a partial delocalization of the system, or even to a full localization. By no means it is possible to obtain a uniform electronic distribution (or completely delocalized states) corresponding to a symmetrical nuclear configuration. This is due to the fact that both electronic levels are orbital triplets and the resulting kind of potential minimum is determined by competition of JT and pseudo-JT vibronic interactions. From this point of view, the case under consideration is different from the situation found in trimeric [7,8] and tetrameric [14,15] clusters, where under certain conditions the ground electronic state can be an orbital singlet and a low symmetric electronic distribution proves to be possible only when the pseudo-JT interaction is strong enough. The another observation is that the system is always partially delocalized. This delocalization strongly decreases when the vibronic coupling is increased passing from a delocalization over eight metal sites to a localization over four metal sites.

### 3.2. Spin-singlet states

In comparison with the previous cases the results for spin-singlet states closely depend on the sign of  $B$ . For positive  $B$  the ground state of the pair is the orbital doublet  ${}^1E$  (Fig. 1) ensuring the Jahn–Teller effect, while for negative  $B$  the ground state is the singlet  ${}^1A_1$  and thus only pseudo-Jahn–Teller interaction can lead to the vibronic stabilization.

In the  $e$  space the  $({}^1A_1 + {}^1E + {}^1T_2) \otimes e$  problem is separated in two independent problems:  $({}^1A_1 + {}^1E) \otimes e$  and  ${}^1T_2 \otimes e$ . The first problem has been solved by Launay and Babonneau [7] for a one-electron symmetric trimer: here we list only the results concerning the case under consideration. The  ${}^1T_2 \otimes e$  problem is very simple and the potential surface presents three independent paraboloids with minima in the  $(q_u, q_t)$  plane on a ring with radius  $q_0 = 2\vartheta/\sqrt{6}\omega$  at the angles  $\pi/3, \pi, 5\pi/3$  [23]. These points correspond to three  $D_{2d}$  distortions of opposite signs with respect to  $q_x, y$  and  $z$  points (see Fig. 4).

Contour plots of the  $({}^1A_1 + {}^1E + {}^1T_2) \otimes e$  surfaces are given in Fig. 11 for  $B > 0$ . For  $B \gg 1$  the ground state in the well isolated doublet  ${}^1E$  and we have the classical JT problem of ‘Mexican hat’ [23]:

$$U(q_u, q_t) = -2P + \frac{\omega}{2}(q_u^2 + q_t^2) \pm \frac{\vartheta}{\sqrt{6}} \sqrt{q_u^2 + q_t^2} \quad (32)$$

The potential surface has a circle of minima with the radius  $\rho'_0 = \vartheta/\sqrt{6}\omega$ , corresponding to the free rotation of the system in the  $(q_u, q_t)$  space with the energy of JT stabilization  $\Delta E' = -\vartheta^2/12\omega$ . This rotation really means that the electronic pair moves freely between three (around  $x, y$  and  $z$ ) types of delocalized states. Note that  $\rho'_0$  is a half of the value obtained for the radius of the circle containing the minima for  ${}^1T_2 \otimes e$  surfaces. The contour plot in Fig. 11a shows ‘trigonal’ deformation of the symmetric surface due to a weak pseudo-JT mixing with the  ${}^1A_1$  singlet ( $B = 3$ ). When  $B$  decreases we obtain three distinct minima of Q type, which become deeper with the decrease of  $B$  (Fig. 11b). In the case of negative  $B$  the electronic ground state is the  ${}^1A_1$  singlet and the conditions of nuclear instability are more hard. In fact, the system can be unstable only



due to the pseudo-JT mixing. Then, only in presence of strong vibronic interaction three apparent minima in the Q-type points are observed (Figs. 11c and 11d). These results are in the agreement with those obtained by Launay and Babonneau [7].

It is interesting to examine the relative positions of spin-singlet states under the influence of parameter  $B$ . Fig. 12 represents the vertical sections of the full  $({}^1A_1 + {}^1E + {}^1T_2) \otimes e$  surface in the  $q_u$  plane containing  $Q_2$  minima for both  $({}^1A_1 + {}^1E) \otimes e$  and  ${}^1T_2 \otimes e$  surfaces. Providing positive  $B$  the minimum of the  $({}^1A_1 + {}^1E) \otimes e$  surface is always deeper than that of the  ${}^1T_2 \otimes e$  surface (Fig. 12), showing degeneracy in the limiting case of  $B = 0$ . In this case the radii of the circles containing the minima for  $({}^1A_1 + {}^1E) \otimes e$  and  ${}^1T_2 \otimes e$  surfaces coincide as well as the depths of minima. For the negative  $B$  Fig. 13 shows instability at  $B \approx -0.5$  which has already been noted. In this case  $({}^1A_1 + {}^1E) \otimes e$  minima again represent the ground state. These pictures show that for positive  $B$  the vibronic groundstate is  ${}^1E$ , while for negative  $B$  it is  ${}^1A_1$ , exactly as the electronic states. This situation is maintained even in the limiting case of very strong vibronic coupling ( $B = 0$ ) where the excited vibronic states approach to the ground one but never crosses it.

Figs. 14 and 15 show the contour plots in the space of  $t_2$  coordinates. In the case of negative  $B$  we face again a symmetric stable nuclear configuration corresponding to the  ${}^1A_1$  ground state even when  $B$  is not so strong ( $B = -1$ ; Fig. 14a). Decrease of  $B$  (increase of JT mixing) results in deformation of the surface but the symmetric configuration is maintained ( $B = -0.5$ ; Fig. 14b). A further decrease of  $B$  results in instability of the symmetric configuration as we can see in Fig. 14c for  $B = -0.25$ . Finally, in the limiting case of very strong vibronic coupling two  $C_{2v}$  minima appear which indicate that the system becomes localized in one of the six possible  $C_{2v}$  sites. For positive  $B$  (Fig. 15) a deformation of the symmetric surface is observed even for large values of  $B$ . The reason is that the degenerate ground state is affected by pseudo-JT mixing much stronger than in the previous case, and furthermore the energy gap separating the excited triplet  ${}^1T_2$  from the ground state  ${}^1E$  is significantly reduced in the electronic spectrum as compared with the gap  $({}^1A_1 + {}^1E)$  for negative  $B$  (see Fig. 1). Decrease of  $B$

leads to a rapid evolution of the potential surfaces leading to a decrease of the vibrational frequency along  $q_z$  direction (Fig. 15b), and finally for  $B = 1$  and 0.5 two  $C_{2v}$  minima appear similarly to the case of negative  $B$ .

Summarizing the results of consideration of the  $({}^1A_1 + {}^1E + {}^1T_2) \otimes t_2$  problem we can note that for both positive and negative  $B$ , the system possesses a stable point in the high-symmetrical nuclear configuration, corresponding to a full delocalization of the electronic pairs in the Keggin cluster. The another observation is that (in contrast to the  $({}^3T_1 + {}^3T_2) \otimes t_2$  case) we have not found trigonal extrema points in  $t_2$  space for the  $({}^1A_1 + {}^1E + {}^1T_2) \otimes t_2$  surface. It is interesting to compare the results obtained for  $B < 0$  with those of Marks and Prassides [14] in the pseudo-JT  $(A_1 + T_2) \otimes t_2$  problem with the orbital singlet ground state ( $\epsilon < 0$  in Ref. [14]). They found the existence of trigonal minima for strong enough pseudo-JT mixing. Compared to the problem solved by Marks and Prassides, our problem presents two differences: (1) The 'accidental' vanishing of the JT interaction for  ${}^1T_2$  triplet and (2) the occurrence of the excited  ${}^1E$  doublet mixed through  $t_2$  modes with the  ${}^1T_2$ . For these two reasons nuclear instability for the spin-singlet states of the electronic pair cannot lead in our case to the trigonal distribution of electronic density.

#### 4. Conclusion

In this paper we have discussed the role of vibronic interaction on electron delocalization in the dodecanuclear Keggin cluster containing two moving electrons. The full pattern of the energy levels involving spin-singlet and spin-triplet states in the adiabatic approximation has been obtained as a superposition of the corresponding energy surfaces.

In the limiting cases of extremely strong transfer we observe that for positive  $B$  the electronic ground state is formed by the accidentally degenerate levels  ${}^1E$ ,  ${}^3T_1$ ; in this case the pseudo-JT interaction is completely quenched. Under this condition the energy of stabilization for the  ${}^1E$  state is  $\Delta E' = -\vartheta^2/12\omega$ . For an isolated  ${}^3T_1$  triplet the JT energy in  $e$  space is also  $-\vartheta^2/12\omega$ , meanwhile for  $t_2$  displacements this energy is  $-\vartheta^2/6\omega$ . That is why

the system is stabilized in trigonal minima, as it is well known for an isolated triplet [22,23]; in this case the extrema points in  $e$  space prove to be saddle points in the six-dimensional space of the  ${}^3T_1 \otimes (e + t_2)$  problem. We can see that the minima for the  ${}^3T_1$  triplet are twice as deep as the ring of minima for the  ${}^1E$  doublet. Hence strong positive transfer always stabilizes the spin-triplet ground state and the corresponding trigonal delocalization of the electronic pair.

In the case of negative transfer the electronic ground state is the  ${}^1A_1$  orbital singlet (Fig. 1) and for  $B \gg 1$  pseudo-JT interaction is reduced. In this case the ground state is the spin singlet and we can expect a full delocalization of the electronic pair. It is to be noticed that in both limiting cases  $B > 0$  and  $B < 0$  the vibronic interaction yields a ferromagnetic contribution. For the case  $B > 0$  this contribution arises from the preference in stabilization of the  ${}^3T$  term, while for  $B < 0$  this contribution arises also from the decrease of the  ${}^1A_1 - {}^3T_1$  gap due to the JT stabilization of the triplet  ${}^3T_1$ .

In the range of intermediate values of transfer the pseudo-JT mixing plays an important role. For the relatively small  $B = 0.5$  we found that the ground state corresponds to  $C_{2v}$  minima for spin-triplet state  ${}^3T_1$  (energy of stabilization  $2.24\omega$ ), meanwhile the  $D_{2d}$  minima for the  ${}^1E$  doublet have the energy  $-1.6\omega$ . For  $B = -0.5$  for spin singlets we have a symmetrical stable configuration with the  ${}^1A_1$  ground state (energy  $-2\omega$ ). For spin-triplet states the most favorable prove to be  $C_{2v}$  minima with the energy of stabilization  $-2.24\omega$ . So in this case we have a spin-triplet ground state. We can conclude that only in the case of relatively strong ( $|B| \geq 1$ ) negative transfer we can explain the occurrence of the antiferromagnetic ground state.

It should be noticed that several restricting assumptions have been made in the consideration of the vibronic problem. Firstly, we have cut our electronic basis set excluding the single electron transfer and pseudo-JT mixing of levels belonging to the pairs I and II. Due to the shielding effects, the Coulomb gap  $U$  can be significantly reduced and as a consequence the excited states can affect the ground levels pattern. The second simplification concerns the problem of independent examination of vibronic  $e$  and  $t_2$  subspace. Since the symmetries of the

possible types of minima we have found cover subgroups of  $T_d$  (with the exception of  $C_s$  which corresponds to an unstable electronic distribution) we can suppose that a more rigorous consideration would only bring corrections in the quantitative results. We intend to give more consideration to these questions in future.

### Acknowledgment

This research was supported by the Dirección General de Investigación Científica y Técnica (Grant PB91-0652 and sabbatical year grant to BST), Caja de Ahorros del Mediterráneo and the Human Capital and Mobility Program of the European Union (Network on Magnetic Molecular Materials and post-doctoral grant to JJB-A). JMC thanks the Generalitat Valenciana for a pre-doctoral grant.

### References

- [1] J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado and B.S. Tsukerblat, Parts I and II. Chem. Phys. 195 (1995) 1, 17.
- [2] K.Y. Wong and P.N. Schatz, Prog. Inorg. Chem. 28 (1981) 369.
- [3] K. Prassides, P.N. Schatz, K.Y. Wong and P. Day, J. Phys. Chem. 90 (1986) 5588.
- [4] B.S. Tsukerblat and M.I. Belinskii, Fiz. Tverd. Tela 25 (1983) 3512; M.I. Belinskii, V.Ya. Gamurar and B.S. Tsukerblat, Phys. Stat. Sol. (b) 135 (1986) 189, 555.
- [5] B.S. Tsukerblat, A.V. Palii, V.Ya. Gamurar, A.S. Berengolts and H.M. Kishinevskii, Phys. Letters A 158 (1991) 341, Mol. Phys. 76 (1992) 1103.
- [6] M.J. Riley and E.R. Krausz, Chem. Phys. 148 (1990) 229.
- [7] J.P. Launay and F. Babonneau, Chem. Phys. 67 (1982) 295.
- [8] S.A. Borshch, I.N. Kotov and I.B. Bersuker, Chem. Phys. Letters 89 (1982) 381.
- [9] R.D. Cannon, L. Montri, D.B. Brown, K.M. Marshal and C.M. Elliot, J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 2591.
- [10] M.J. Riley, H.U. Güdel and A.H. Norton, Chem. Phys. 166 (1992) 19.
- [11] J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado and B.S. Tsukerblat, Chem. Phys. 177 (1993) 1.
- [12] J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, H.M. Kishinevskii and B.S. Tsukerblat, Chem. Phys. Letters 217 (1994) 525.
- [13] S.I. Boldirev, V.Ya. Gamurar and B.S. Tsukerblat, A.V. Palii, Mol. Phys. 81 (1994) 621.
- [14] A.J. Marks and K. Prassides, New J. Chem. 17 (1993) 59.

- [15] A.J. Marks and K. Prassides, *Chem. Phys.* 179 (1994) 93.
- [16] A.J. Marks and K. Prassides, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 4805.
- [17] S.A. Borshch, E.L. Bominaar and J.-J. Girerd, *New J. Chem.* 17 (1993) 39.
- [18] B.S. Tsukerblat, M.I. Belinskii and V.E. Fainzil'berg, *Soviet Sci. Rev. B. Chem.* ed. M.E. Vol'pin (Harwood, New York, 1987) p. 387.
- [19] G. Blondin and J.-J. Girerd, *Chem. Rev.* 90 (1990) 1359.
- [20] I.B. Bersuker and S.A. Borshch, *Advan. Chem. Phys.* 81 (1992) 703.
- [21] S.B. Piepho, E.R. Krausz and P.N. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2996.
- [22] U. Öpik and M.H.C. Pryce, *Proc. Roy. Soc. A* 238 (1957) 425.
- [23] I.B. Bersuker and V.Z. Polinger, *Vibronic Interactions in Molecules and Crystals* (Springer, Berlin, 1989).



**Artículo 8**

J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, R. Georges, A.V. Palii, B.S. Tsukerblat,  
**“High-nuclearity mixed-valence magnetic clusters: A general solution of the double-  
exchange problem”**

J. Chem. Phys., 105 (1996) 6892.



# High-nuclearity mixed-valence magnetic clusters: A general solution of the double exchange problem

J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente, E. Coronado, A. V. Pali, <sup>a)</sup> and B. S. Tsukerblat<sup>a)</sup>  
*Departamento Química Inorgánica, Universidad de Valencia, C/ Dr. Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain*

R. Georges  
*ICMB, Av. du Dr. Schweitzer, 33600 Pessac, France*

(Received 29 May 1996; accepted 25 June 1996)

We report here a general solution of the double-exchange problem in the high-nuclearity mixed valence systems containing arbitrary number  $P$  of the electrons delocalized over the network of  $N$  ( $P < N$ ) localized spins. The developed approach is based on the successive (chainlike) spin-coupling scheme and takes full advantage from the quantum angular momentum theory. In the framework of this approach the closed-form analytical expressions are deduced for the matrix elements of the double exchange interaction, two-electron transfer, and three-center interaction that can be referred to as the potential exchange transfer. For the arbitrary nuclearity mixed-valence systems the matrix elements of all named interactions are expressed in terms of all relevant spin quantum numbers and  $6j$  symbols and do not contain higher order recoupling coefficients. We describe also the combined approach taking into account both angular momentum consideration and advantages of point symmetry adapted basis set. © 1996 American Institute of Physics. [S0021-9606(96)00637-X]

## I. INTRODUCTION

The interplay between electron delocalization and magnetic interactions play a crucial role in the properties of many mixed-valence (MV) compounds of current interest in areas as diverse as solid state physics (bulk magnets, superconductors<sup>1</sup>), inorganic chemistry (mixed-valence clusters, heteropolyblues<sup>2-5</sup>), and biology (iron-sulfur proteins<sup>6-15</sup>). These kinds of systems are formally formed by localized magnetic moments and itinerant "extra" electrons that can undergo a rapid hopping over the magnetic sites. The main effect of this electron transfer is to couple two localized magnetic moments through a kind of exchange interaction namely double exchange. Since the itinerant electron keeps the orientation of its spin in course of transfer, double exchange results in a strong spin polarization effect which favors a ferromagnetic spin alignment in the system. This mechanism of electron-spin interaction was first suggested by Zener<sup>16</sup> to explain the ferromagnetism observed in MV manganites of perovskite structure, such as  $(\text{La}_x\text{Ca}_{1-x})(\text{Mn}^{+3}\text{Mn}^{+4}_{1-x})\text{O}_3$ . The concept of the double exchange has been formulated in Refs. 17 and 18. Anderson and Hasegawa<sup>17</sup> suggested a general solution of the double exchange problem for a MV dimer deducing the spin dependence of the double exchange splitting.

Till now the quantum evaluation of energy pattern formed by the double exchange has been restricted to comparatively simple systems comprising one or two electrons (or holes) delocalized over a restricted number of exchange-

coupled metal sites (dimers,<sup>6,11,19-22</sup> trimers,<sup>23-30</sup> and tetramers,<sup>7,9,31-36</sup> basically). However, even for these simple cases the role of the electron delocalization has proved to be different in each particular case. Thus, while in MV dimers the electron transfer process results always in a strong stabilization of the higher spin (ferromagnetic) states, in higher nuclearity systems this process can also favor the stabilization of other spin states different from the ferromagnetic one, depending on the sign of the electron transfer integral and on the topology of the MV cluster. That is why the conclusions obtained for the relatively simple clusters can not be extended to high-nuclearity systems involving localized and delocalized spins in a complicated molecular and crystal structures.

A second important difference between dimers and higher nuclearity systems comes from the fact that in the later some additional electronic processes, should be also considered for the correct evaluation of the electron delocalization effects. One of these processes is associated with the so called exchange-transfer interaction involving three centers. The parameters of the magnetic (Heisenberg) exchange and exchange transfer are of the same order of magnitude and thus the exchange transfer cannot be neglected so far as the magnetic exchange is taken into account. In clusters containing more than one delocalized electron, two-electron transfer can be also important when the ground state is degenerate and the one-electron processes increase Coulomb energy of the system.

The previous remarks allows us to justify the need to

<sup>a)</sup>On leave from the Quantum Chemistry Department, Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova, 277028 Kishinev, Moldova.

develop a general approach to treat the problem of double exchange in multinuclear MV magnetic clusters containing several delocalized electrons. But besides this reason, we can find at least two more reasons of interest. The first reason is related to the existence of a variety of chemical systems of large nuclearities in which localized and delocalized electrons coexist and interact. That includes large magnetic MV clusters and MV magnetic chains, which are systems of current interest in molecular magnetism and magnetochemistry. We can mention in this context the polyoxometalate clusters<sup>5,37</sup> which are molecular metal oxides of high nuclearity that resemble discrete fragments of extended metal oxide structures. The ability of polyoxometalates to accept various specific numbers of electrons, which are delocalized over a significantly large number of metals, and to accommodate at specific sites magnetic metal ions provide us with ideal model systems to study the interplay between electron transfer and exchange interactions in structures with different topologies and symmetries. The problem of the interaction between localized and delocalized electrons can be also found in chain compounds. Numerous examples of this kind are found in the area of molecular conductors and charge transfer salts which are usually formed by stackings of planar  $\pi$ -electron donor organic molecules in a MV state.<sup>38</sup> The coupling between the magnetic moments through the delocalized electrons can be approached by assuming that the magnetic properties of the infinite MV chain are obtained from the extrapolation of the results obtained on finite chains of increasing length.<sup>39</sup> Such a procedure requires the exact computation of finite chains having the maximum number of sites in order to approach to the infinite chain behavior.

The second reason faces to the challenge to overcome the limitations imposed by the existing conventional approaches to treat the problem of double exchange in these kinds of high-nuclearity MV systems. The main difficulties in this context may be realized taking as examples the cases of dimeric, trimeric, and tetrameric clusters with one electron delocalized over the spin sites.

Thus, in dimers in order to obtain the energy pattern one should evaluate the matrix element of double exchange, linking the states associated with the two sites of localization of the extra electron ( $a$  and  $b$ ). The states, belonging to the total spin  $S$ , are denoted as:  $|s_a s_e (s_a^*) s_b SM\rangle$  and  $|s_a s_b s_e (s_b^*) SM\rangle$ , where  $s_a$  and  $s_b$  are the spins of two paramagnetic cores ( $s_a = s_b = s_0$ ),  $s_e = 1/2$  is the spin of the migrating electron,  $s_a^*$  and  $s_b^*$  are the spins of ions  $a$  and  $b$  with the trapped extra electron. The two localized states of a dimer can be associated to two possible coupling schemes of three spins  $s_a$ ,  $s_b$ , and  $s_e$  namely:  $s_a + s_e = s_a^*$ ,  $s_a^* + s_b = S$  and  $s_b + s_e = s_b^*$ ,  $s_a + s_b^* = S$ . Spins  $s_a^*$  and  $s_b^*$  play the role of the intermediate spins in these spin coupling schemes. The matrix element of the double exchange operator turns out to be proportional to the Racah  $6j$  symbol, appearing in the recoupling procedure leading thus to the linear dependence of the energies on the total spin of the dimer<sup>17</sup>

$$E(S) = \pm \frac{t(S + \frac{1}{2})}{2s_0 + 1}$$

where  $t$  is the transfer integral.

The conventionally adopted basis for calculation of the energy spectrum of MV trimeric clusters contains the states of three types: (1)  $|s_a s_e (s_a^*) s_b (S_{ab}) SM\rangle$ , (2)  $|s_b s_e (s_b^*) s_c (S_{bc}) s_a SM\rangle$ , and (3)  $|s_c s_e (s_c^*) s_a (S_{ca}) s_b SM\rangle$  corresponding to the following three coupling schemes of four spins: (1)  $s_a + s_e = s_a^*$ ,  $s_a^* + s_b = S_{ab}$ ,  $S_{ab} + s_c = S$ , (2)  $s_b + s_e = s_b^*$ ,  $s_b^* + s_c = S_{bc}$ ,  $S_{bc} + s_a = S$ , and (3)  $s_c + s_e = s_c^*$ ,  $s_c^* + s_a = S_{ca}$ ,  $S_{ca} + s_b = S$ . The wave functions and the corresponding spin addition schemes can be transformed one into the another by means of cyclic permutations of the symbols  $a$ ,  $b$ , and  $c$  (corresponding to  $C_3$  rotations). From this point of view it may be said that each spin-coupling scheme is linked with a certain site of localization of the extra electron and thus the matrix elements of the double exchange in the trimeric systems turns out to be proportional to the  $9j$  symbols appearing in the four spin recoupling.

For more complicated tetrameric systems, we face the recoupling procedure for five spins. In this case the matrix elements of the double exchange operator prove to be proportional to the  $12j$  symbols. It is evident that for systems with more than four centers the use of the spin coupling schemes linked to the extra electron localization results in the appearance of higher order  $nj$  symbols. Because of the lack of knowledge of the properties of higher-order  $nj$  symbols, the theoretical studies of such type polynuclear (oligomeric) systems have not been undertaken till now. The computational procedure is also dramatically complicated when we are dealing with the cases of more than one moving electron.

Here we propose a general approach to the problem of the electronic interactions in the arbitrary nuclearity MV systems possessing arbitrary number of localized spins and itinerant electrons paying particular attention to the double exchange concept. In the framework of the proposed computational scheme two-electron transfer and all three-center interactions are considered along with the double exchange. For the reasons given below electron transfer through three-center interactions can be referred to as potential exchange transfer, the associated parameter being of the same order of magnitude as Heisenberg potential exchange. The new approach is based on the successive (chainlike) spin coupling scheme and takes full advantages of the angular momentum technique. Utilization of the angular momentum theory allows to derive the explicit analytical dependence of the matrix elements of the double exchange, two-electron transfer and exchange transfer, on all relevant spin quantum numbers for an arbitrary MV systems. These analytical expressions contain  $6j$  symbols and do not contain higher order recoupling coefficients. In order to reduce the dimensions of the energy matrices obtained in this way the point symmetry arguments are taken into account.

## II. THE MODEL OF THE MIXED-VALENCE SYSTEM

We consider the most general case of MV system of the type  $Pd^{n+1} + (N-P)d^n$ . This system contains  $N$   $d^n$  ions occupying the sites  $1, 2, \dots, N$ , and  $P$  extra electrons delocal-



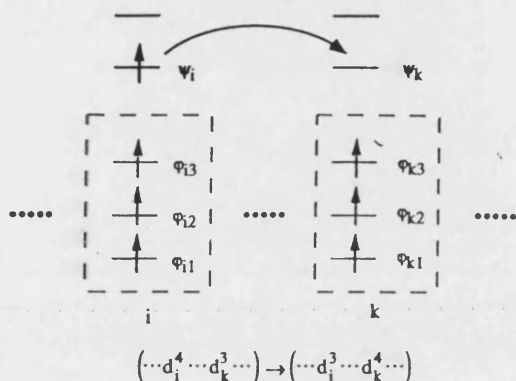


FIG. 1. Scheme of the one-electron transfer in the case of less than half-filled  $d$  shells (dashed boxes show spin cores).

ized over these sites. We start our study by considering ions with less than half-filled  $d$  shells ( $n+1 \leq 5$ ). The case of more than half-filled  $d$  shell ( $n+1 > 5$ ) will be studied separately in Sec. VII. Each  $j$ th site ( $j = 1, 2, \dots, N$ ) has  $n+1$  orbitals in such a way that  $n$  of these orbitals  $\varphi_{jv}$  ( $v = 1, 2, \dots, n$ ) are supposed to be singly occupied forming high-spin (Hund's) ions with spins  $s_0 = n/2$  (spin cores). The remaining (highest in energy)  $\psi_j$  orbital is singly occupied when site  $j$  contains a  $d^{n+1}$  ion, or empty for a  $d^n$  ion (Fig. 1). The  $d^{n+1}$  ions are also high-spin ones so the spins of ions will be either  $s_j = s_0$  for  $d^n$  ion or  $s_j = s_0 + \frac{1}{2}$  for  $d^{n+1}$  ion. All orbitals are supposed to be orthogonal (Wannier functions).

### III. THE WAVE FUNCTIONS OF THE LOCALIZED SYSTEM

There are  $N!/[P!(N-P)!]$  possibilities to distribute  $P$  extra electrons among  $N$  sites. Let us suppose that we are dealing with the definite electronic distribution  $D$  fixing thus the sites occupied by  $d^n$  and  $d^{n+1}$  ions. The  $v$ th spin-orbital of the  $j$ th ion with the spin projection  $\sigma_j(v)$  will be denoted as  $[\sigma_j(v)] \equiv \varphi_{jv}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) |\sigma_j(v)\rangle$ , where  $\mathbf{R}_j$  is the position vector of the site  $j$ , and  $|\sigma_j(v)\rangle$  is the spin function. The wave function of the  $d_j^{n_j}$  ion belonging to  $s_j m_j$  state (spin of ion and its projection) is built from Slater determinants in  $n_j - 1$  steps using the successive coupling of the electronic spins to give total spin  $s_j$ :

$$|s_j m_j\rangle = \sum_{\alpha_j \tilde{\alpha}_j} \langle \alpha_j \tilde{\alpha}_j | s_j m_j \rangle [ [\sigma_j(1)] [\sigma_j(2)] \cdots [\sigma_j(n_j)] ], \quad (1)$$

where  $[\cdots]$  stands for the Slater determinants. The coefficients of the unitary transformation (1) are the following products of Clebsch-Gordan coefficients:

$$\langle \alpha_j \tilde{\alpha}_j | s_j m_j \rangle = C_{(1/2)\sigma_j(1) (1/2)\sigma_j(2)}^{1\tilde{\sigma}_j(2)} C_{1\tilde{\sigma}_j(2) (1/2)\sigma_j(3)}^{(3/2)\tilde{\sigma}_j(3)} \cdots \\ \times C_{(n_j-1/2)\tilde{\sigma}_j(n_j-1) (1/2)\sigma_j(n_j)}^{s_j m_j} \quad (2)$$

where  $\alpha_j$  and  $\tilde{\alpha}_j$  are the combined symbols:

$$\alpha_j \equiv \{\sigma_j(1), \sigma_j(2), \dots, \sigma_j(n_j)\}, \\ \tilde{\alpha}_j \equiv \{\tilde{\sigma}_j(2), \tilde{\sigma}_j(3), \dots, \tilde{\sigma}_j(n_j-1)\}, \quad (3)$$

and  $\tilde{\sigma}_j(2) = \sigma_j(1) + \sigma_j(2)$ ,  $\tilde{\sigma}_j(3) = \tilde{\sigma}_j(2) + \sigma_j(3)$ , etc., are the intermediate spin projections in the successive spin addition.

Let us introduce the  $\{Dm\}$  representation with the basis functions of the whole system related to the electronic distribution  $D$  and to the definite set of spin projections of ions  $m \equiv \{m_1, m_2, \dots, m_N\}$ . For a given distribution  $D$  the basis functions can be represented as antisymmetrized products of the singly ion wave functions of type (1). These wave functions will be denoted as

$$|(s_1 m_1)(s_2 m_2) \cdots (s_{i-1} m_{i-1})(s_i = s_0 + \frac{1}{2}, m_i) \\ (s_{i+1} m_{i+1}) \cdots (s_{k-1} m_{k-1})(s_k = s_0, m_k) \\ (s_{k+1} m_{k+1}) \cdots (s_N m_N)\rangle. \quad (4)$$

For this given  $D$  the site  $i$  is assumed to be occupied by an extra electron, meanwhile the site  $k$  ( $k > i$ ) is of the  $d^n$  type. This is explicitly shown in Eq. (4) and schematized in Fig. 1. The remaining sites ( $\beta \neq i, k$ ) can be either of  $d^n$  or  $d^{n+1}$  type depending on the distribution  $D$ . One can consider also the  $\{Dm\}$  state in which the extra electron is transferred from site  $i$  to site  $k$ . If  $i < k$  the corresponding wave function will be

$$|(s_1 m_1)(s_2 m_2) \cdots (s_{i-1} m_{i-1})(s_i = s_0, m_i) \\ (s_{i+1} m_{i+1}) \cdots (s_{k-1} m_{k-1})(s_k = s_0 + \frac{1}{2}, m_k) \\ (s_{k+1} m_{k+1}) \cdots (s_N m_N)\rangle. \quad (5)$$

Finally, we can pass to the  $\{D(\tilde{S})SM\}$  representation corresponding to the coupled spins of the whole system. In this notation  $D$  is the electronic distribution (later on symbol  $D$  will be omitted in the notations of the wave functions),  $S$  and  $M$  are total spin and its projection,  $\tilde{S}$  symbolizes the full set of intermediate spins of the  $N$ -spin system. There are many possibilities to choose a spin coupling scheme. Further on we will use the successive ("chainlike") spin-addition scheme which seems to be convenient for the problem under consideration:

$$s_1 + s_2 = \tilde{S}_2, \quad \tilde{S}_2 + s_3 = \tilde{S}_3, \dots, \tilde{S}_{N-1} + s_N = S. \quad (6)$$

In the successive coupling scheme a short notation is used for the chain of intermediate spin values  $\tilde{S}_2 \equiv \tilde{S}_{12}$ ,  $\tilde{S}_3 \equiv \tilde{S}_{123}$ , etc.,  $\tilde{S}_{12 \dots N} \equiv S$ , giving rise to a certain total spin  $S$ . The numbers  $1, 2, \dots, N$  are assigned to the constituent metal sites arbitrarily and independently of the geometry of the system but once adopted enumeration is assumed to be fixed for all electronic distributions  $D$ . The last determines only the positions of  $d^n$  and  $d^{n+1}$  ions defining thus the individual (ionic) spins  $s_j$  ( $s_0$  or  $s_0 + \frac{1}{2}$ ) and possible full sets ( $\tilde{S}$ )  $\equiv \{\tilde{S}_2, \tilde{S}_3, \dots, \tilde{S}_{N-1}\}$  of intermediate spins.

The wave functions in the  $\{D(\tilde{S})SM\}$  representation

corresponding to the electronic distribution with  $d^{n+1}$  ion in the site  $i$  and  $d^n$  ion in the site  $k$  (the remaining sites have

definite set of occupation numbers corresponding to the given distribution  $D$ ) can be expressed as follows:

$$\begin{aligned}
 & |s_1, s_2(\bar{S}_2)s_3(\bar{S}_3)\cdots(\bar{S}_{i-2})s_{i-1}(\bar{S}_{i-1})(s_i=s_0+\frac{1}{2})(\bar{S}_i)s_{i+1}(\bar{S}_{i+1})\cdots(\bar{S}_{k-2})s_{k-1}(\bar{S}_{k-1})(s_k=s_0) \\
 & (\bar{S}_k)s_{k+1}(\bar{S}_{k+1})\cdots(\bar{S}_{N-1})s_N SM \equiv |(s_\beta, \beta \neq i, k)(s_i=s_0+\frac{1}{2}, s_k=s_0)(\bar{S})SM \rangle \\
 & = \sum_{\text{all } m\bar{M}} C_{s_1 m_1 s_2 m_2}^{\bar{S}_2 \bar{M}_2} C_{\bar{S}_2 \bar{M}_2 s_3 m_3}^{\bar{S}_3 \bar{M}_3} \cdots C_{\bar{S}_{i-2} \bar{M}_{i-2} s_{i-1} m_{i-1}}^{\bar{S}_{i-1} \bar{M}_{i-1}} C_{\bar{S}_{i-1} \bar{M}_{i-1} [s_0+(1/2)] m_i}^{\bar{S}_i \bar{M}_i} \cdots C_{\bar{S}_{i+1} \bar{M}_{i+1}}^{\bar{S}_{i+1} \bar{M}_{i+1}} \cdots C_{\bar{S}_{k-2} \bar{M}_{k-2} s_{k-1} m_{k-1}}^{\bar{S}_{k-1} \bar{M}_{k-1}} C_{\bar{S}_{k-1} \bar{M}_{k-1} s_0 m_k}^{\bar{S}_k \bar{M}_k} \\
 & \quad \times C_{\bar{S}_k \bar{M}_k s_{k+1} m_{k+1}}^{\bar{S}_{k+1} \bar{M}_{k+1}} \cdots C_{\bar{S}_{N-1} \bar{M}_{N-1} s_N m_N}^{SM} |(s_1 m_1)(s_2 m_2)\cdots(s_i=s_0+\frac{1}{2}, m_i)\cdots(s_k=s_0, m_k)\cdots(s_N m_N)\rangle. \quad (7)
 \end{aligned}$$

Here  $\bar{M}_2, \bar{M}_3, \dots$  are the quantum numbers of intermediate spin projections. The wave function for the cluster with electron transferred from  $i$ th to  $k$ th ion has the form

$$\begin{aligned}
 & |(s_\beta, \beta \neq i, k)(s'_i=s_0, s'_k=s_0+\frac{1}{2})(\bar{S}')S'M' \rangle \\
 & = \sum_{\text{all } m'\bar{M}'} C_{s'_1 m'_1 s'_2 m'_2}^{\bar{S}'_2 \bar{M}'_2} C_{\bar{S}'_2 \bar{M}'_2 s'_3 m'_3}^{\bar{S}'_3 \bar{M}'_3} \cdots C_{\bar{S}'_{i-2} \bar{M}'_{i-2} s'_{i-1} m'_{i-1}}^{\bar{S}'_{i-1} \bar{M}'_{i-1}} C_{\bar{S}'_{i-1} \bar{M}'_{i-1} s'_0 m'_i}^{\bar{S}'_i \bar{M}'_i} \cdots C_{\bar{S}'_{i+1} \bar{M}'_{i+1}}^{\bar{S}'_{i+1} \bar{M}'_{i+1}} \cdots C_{\bar{S}'_{k-1} \bar{M}'_{k-1}}^{\bar{S}'_{k-1} \bar{M}'_{k-1}} \\
 & \quad \times C_{\bar{S}'_{k-1} \bar{M}'_{k-1} [s_0+(1/2)] m'_k}^{\bar{S}'_k \bar{M}'_k} C_{\bar{S}'_k \bar{M}'_k s'_{k+1} m'_{k+1}}^{\bar{S}'_{k+1} \bar{M}'_{k+1}} \cdots C_{\bar{S}'_{N-1} \bar{M}'_{N-1} s'_N m'_N}^{S'M'} |(s'_1 m'_1)(s'_2 m'_2)\cdots(s'_i \\
 & = s_0, m'_i)\cdots(s'_k=s_0+\frac{1}{2}, m'_k)\cdots(s'_N m'_N)\rangle, \quad (8)
 \end{aligned}$$

where the quantum numbers of ionic, intermediate and total spins related to the final state are primed. The last two formulas are to be used for the evaluation of the matrix element corresponding to the  $i \rightarrow k$  electron transfer.

#### IV. DOUBLE EXCHANGE HAMILTONIAN

The Hamiltonian of the system can be written as

$$H = h + g, \quad (9)$$

where one-electron operator  $h$  involves kinetic and potential energies of all electrons and  $g$  is the interelectronic repulsion term.

Let us pass to the second quantization representation and write down the Hamiltonian acting in the space of the states belonging to the ground manifold [states of the type (4), (5) belonging to all possible electronic distributions  $D$  and quantum numbers  $s_j m_j$  of constituent ions]. This Hamiltonian can be expressed as:

$$H = H_0 + H_{\text{ex}}^P + H_{\text{tr}}^{(1)} + H_{\text{tr}}^{(2)} + H_{\text{ex-tr}}^P. \quad (10)$$

The term  $H_0$  includes all interatomic interactions and interatomic Coulomb repulsion. The operator  $H_{\text{ex}}^P$  is the isotropic potential exchange (the effect of this term as well as the computational procedure are well known<sup>40-42</sup> and we will not focus our attention on this term). The operator  $H_{\text{tr}}^{(1)}$  is responsible for the one-electron transfer, which usually is the leading term in the Hamiltonian (10). When this transfer occurs over paramagnetic spin cores we are dealing with the double exchange interaction.<sup>17</sup> The last two terms  $H_{\text{tr}}^{(2)}$  and

$H_{\text{ex-tr}}^P$  represent the two-electron transfer and potential exchange transfer correspondingly. These two terms will be considered in detail in Secs. VIII and IX.

In this section we focus on the double exchange Hamiltonian for the case of less than half-filled  $d$  shells. One can represent one-electron transfer operator  $H_{\text{tr}}^{(1)}$  as a sum of two-center contributions:

$$H_{\text{tr}}^{(1)} = \sum_{\substack{i,k \\ i \neq k}} H_{\text{tr}}^{(1)}(i \rightarrow k), \quad (11)$$

where  $H_{\text{tr}}^{(1)}(i \rightarrow k)$  contains two terms:

$$H_{\text{tr}}^{(1)}(i \rightarrow k) = T_{i \rightarrow k} + F_{i \rightarrow k}. \quad (12)$$

The operator  $T_{i \rightarrow k}$  is of the form

$$\begin{aligned}
 T_{i \rightarrow k} = & \left[ \langle \psi_k | h | \psi_i \rangle + \sum_{jv} \langle \psi_k \varphi_{jv} | g | \psi_i \varphi_{jv} \rangle \right. \\
 & \left. + \sum_{j \neq i, k} \langle \psi_k \psi_j | g | \psi_i \psi_j \rangle N_{j\psi} \right] \sum_{\sigma} C_{k\psi\sigma}^+ C_{i\psi\sigma}, \quad (13)
 \end{aligned}$$

where  $C_{i\psi\sigma}^+$  ( $C_{i\psi\sigma}$ ) is the operator of creation (annihilation) of the electron on the  $\psi$  orbital of the site  $i$  with spin projection  $\sigma$ ,  $N_{j\psi} = \sum_{\sigma} C_{i\psi\sigma}^+ C_{i\psi\sigma}$  is the operator of the number of the electrons on  $\psi$  orbital of  $i$ th site. The bielectronic integrals in Eq. (13) are defined as

$$\begin{aligned}
 \langle \psi_k \varphi_{jv} | g | \psi_i \varphi_{jv} \rangle = & \int \int \psi_k(1) \varphi_{jv}(2) g(1,2) \psi_i(1) \\
 & \times \varphi_{jv}(2) d\tau_1 d\tau_2 \text{ etc.}
 \end{aligned}$$

TABLE I. The electronic processes described by the operator  $H_{i \rightarrow k}^{(1)}$  in the simple case of  $\text{Pd}^{2+}(N-P)d^1$ -system (only the processes with  $\sigma = \sigma' = \uparrow$  are shown).

Scheme of the process	Contribution to the parameter $t_{ik}$	Fermion operators
Processes involved in $T_{i \rightarrow k}$		
	$\langle \psi_k   h   \psi_i \rangle$	$C_{k\uparrow}^+ C_{i\uparrow}$
	$\langle \psi_k \varphi_j   g   \psi_i \varphi_j \rangle$	$N_{i\uparrow} C_{k\uparrow}^+ C_{i\uparrow} C_{j\uparrow} = C_{k\uparrow}^+ C_{i\uparrow} C_{j\uparrow}$
	$\langle \psi_k \varphi_k   g   \psi_i \varphi_k \rangle$	$N_{k\uparrow} C_{k\uparrow}^+ C_{i\uparrow} C_{j\uparrow} = C_{k\uparrow}^+ C_{i\uparrow} C_{j\uparrow}$
Processes involved in $F_{i \rightarrow k}$		
	$\langle \psi_k \varphi_j   g   \psi_i \varphi_j \rangle$	$N_{j\uparrow} C_{k\uparrow}^+ C_{i\uparrow} C_{j\uparrow} = C_{k\uparrow}^+ C_{i\uparrow} C_{j\uparrow}$
	$\langle \psi_k \varphi_j   g   \psi_i \varphi_j \rangle$	$N_{j\uparrow} C_{k\uparrow}^+ C_{i\uparrow} C_{j\uparrow} = C_{k\uparrow}^+ C_{i\uparrow} C_{j\uparrow}$
	$\langle \psi_k \varphi_k   g   \psi_i \varphi_k \rangle$	$C_{k\uparrow}^+ C_{k\uparrow} C_{i\uparrow} C_{i\uparrow} = -N_{i\uparrow} C_{k\uparrow}^+ C_{i\uparrow} = -C_{k\uparrow}^+ C_{i\uparrow}$
	$\langle \psi_k \varphi_i   g   \psi_i \varphi_i \rangle$	$C_{i\uparrow}^+ C_{i\uparrow} C_{k\uparrow} C_{k\uparrow} = -N_{k\uparrow} C_{i\uparrow}^+ C_{k\uparrow} = -C_{i\uparrow}^+ C_{k\uparrow}$

The contribution to the transfer (double-exchange) parameter from  $T_{i \rightarrow k}$  term is defined as

$$\beta_{ik} = \langle \psi_k | h | \psi_i \rangle + \sum_{jv} \langle \psi_k \varphi_{jv} | g | \psi_i \varphi_{jv} \rangle + \sum_{\substack{j \neq i, k \\ (d_j^{n+1} \text{ centers})}} \langle \psi_k \psi_j | g | \psi_i \psi_j \rangle. \quad (14)$$

The first sum in Eq. (14) involves all core's orbitals of all centers including centers  $i$  and  $k$  while the second summation runs over all  $d^{n+1}$  centers with the exception of centers  $i$  and  $k$  which change their oxidation degrees in course of transfer process. The term  $\langle \psi_k | h | \psi_i \rangle$  arises from the mono-electronic part of the Hamiltonian (9), all the remaining terms describe the influence of the localized electrons on the  $i \rightarrow k$  transfer over  $\psi$  orbitals. Using definition (14) we can represent operator  $T_{i \rightarrow k}$  in the standard form:

$$T_{i \rightarrow k} = \beta_{ik} \sum_{\sigma} C_{k\psi\sigma}^+ C_{i\psi\sigma}. \quad (15)$$

Different contributions to the overall transfer process are schematized in Table I for the simple case of two orbitals per center.

The operator  $F_{i \rightarrow k}$  is written as

$$F_{i \rightarrow k} = \sum_{j=i, k} \sum_v \langle \psi_k \varphi_{jv} | g | \varphi_{jv} \psi_i \rangle \sum_{\sigma\sigma'} C_{jv\sigma}^+ C_{k\psi\sigma'}^+ C_{jv\sigma'} C_{i\psi\sigma}. \quad (16)$$

Sum over  $j$  involves two terms with  $j=i$  and  $j=k$ . Two bielectronic processes associated with this operator are shown in Table I. Conventionally they are depicted as the two step processes. One step represents the transition between  $\psi$  and  $\varphi$  orbitals belonging to the same center, another one is the interionic transfer involving core orbital  $\varphi$  and orbital  $\psi$ . The  $F_{i \rightarrow k}$  contribution seems to be smaller than that of  $T_{i \rightarrow k}$ . Latter on we will show that the operator  $T_{i \rightarrow k} + F_{i \rightarrow k}$  can be represented as one effective operator of the type (15) in which instead of  $\beta_{ik}$  one should write some effective transfer parameter  $t_{ik}$ .

## V. MATRIX ELEMENTS OF THE DOUBLE EXCHANGE IN THE $\{Dm\}$ REPRESENTATION (LESS THAN HALF FILLED $d$ SHELLS)

We start with the evaluation of the matrix element of the operator  $T_{i \rightarrow k}$  [Eq. (15)] in the  $\{Dm\}$  representation corresponding to the uncoupled spins of ions. One can easily prove that the matrix element of the operator  $T_{i \rightarrow k}$  linking two electronic distributions  $D$  and  $D'$  is nonvanishing if  $D$  and  $D'$  differ in occupation numbers of two sites, say,  $i$  and  $k$  corresponding thus to one-electron transfer. Using the properties of Slater's determinants and Clebsch-Gordan coefficients one can find the following expression for the matrix element of  $i \rightarrow k$  electron transfer (we suppose that  $i < k$ ):

$$\begin{aligned} & \langle (s'_1 m'_1) (s'_2 m'_2) \cdots (s'_i = s_0, m'_i) \cdots (s'_k = s_0 \\ & \quad + \frac{1}{2}, m'_k) \cdots (s'_N m'_N) \\ & | T_{i \rightarrow k} | (s_1 m_1) (s_2 m_2) \cdots (s_i = s_0 + \frac{1}{2}, m_i) \cdots (s_k \\ & \quad = s_0, m_k) \cdots (s_N m_N) \rangle \\ & = (-1)^{2s_0 + 2(s_{i+1} + s_{i+2} + \cdots + s_{k-1})} \beta_{ik} \prod_{\substack{f=1 \\ f \neq i, k}}^N \delta_{s_f s'_f} \delta_{m_f m'_f} \\ & \quad \times \sum_{\pi = \pm \frac{1}{2}} C_{s_0 m'_i (1/2)\pi}^{[s_0 + (1/2)] m_i} C_{s_0 m_k (1/2)\pi}^{[s_0 + (1/2)] m'_k}, \quad (17) \end{aligned}$$

where  $\beta_{ik}$  is the double exchange parameter already defined [Eq. (14)]. Product of  $\delta$  symbols in Eq. (17) shows explicitly that only one-electron jump from site  $i$  to site  $k$  is possible, meanwhile all remaining electrons occupy their initial sites conserving at the same time their spins ( $\cdots s_f \cdots = \cdots s'_f \cdots$ ) in course of transfer keeping unchanged their spin projections ( $\cdots m_f \cdots = \cdots m'_f \cdots$ ). One can see that only spin projections of two ions participating in the transfer processes are changed. The moving electron keeps its spin projection  $\pi$  and as it is clear from Eq. (17), the conservation law for the full spin projection of two ions involved in transfer is valid ( $m_i + m_k = m'_i + m'_k$ ).

Let us calculate now the matrix element of the operator  $F_{i \rightarrow k}$ . Two terms of this operator ( $j=i$  and  $j=k$ ) generate

two processes visualized in the lines 6( $j=k$ ) and 7( $j=i$ ) of Table I. Considering in Eq. (16) term with  $j=k$  we get

$$\sum_{\sigma\sigma'} C_{k\nu\sigma}^+ C_{k\psi\sigma'}^+ C_{k\nu\sigma'} C_{i\psi\sigma} = \sum_{\sigma} C_{k\nu\sigma}^+ C_{i\psi\sigma} \sum_{\sigma'} C_{k\psi\sigma'}^+ C_{k\nu\sigma'}$$

and hence, we can apply the formula for the matrix element of the product of two operators. Thus we obtain

$$\begin{aligned} & \left\langle (s'_1 m'_1)(s'_2 m'_2) \cdots (s'_i = s_0, m'_i) \cdots (s'_k = s_0 + \frac{1}{2}, m'_k) \cdots (s'_N m'_N) \left| \sum_{\sigma\sigma'} C_{k\nu\sigma}^+ C_{k\psi\sigma'}^+ C_{k\nu\sigma'} C_{i\psi\sigma} \right| (s_1 m_1)(s_2 m_2) \cdots (s_i = s_0 \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{2}, m_i) \cdots (s_k = s_0, m_k) \cdots (s_N m_N) \right\rangle \\ & = \sum_{s''_1, s''_2, \dots, s''_N} \sum_{m''_1, m''_2, \dots, m''_N} \left\langle (s'_1 m'_1)(s'_2 m'_2) \cdots (s'_i = s_0, m'_i) \cdots (s'_k = s_0 + \frac{1}{2}, m'_k) (s'_N m'_N) \right. \\ & \quad \left| \sum_{\sigma} C_{k\nu\sigma}^+ C_{i\psi\sigma} \right| (k\nu)^0 (s''_1 m''_1)(s''_2 m''_2) \cdots (s''_i = s_0 + \frac{1}{2}, m''_i) \cdots (s''_k = s_0, m''_k) \cdots (s''_N m''_N) \right\rangle \\ & \quad \times \left\langle (k\nu)^0 (s''_1 m''_1)(s''_2 m''_2) \cdots (s''_i = s_0 + \frac{1}{2}, m''_i) \cdots (s''_k = s_0, m''_k) \cdots (s''_N m''_N) \right. \\ & \quad \left. \left| \sum_{\sigma'} C_{k\psi\sigma'}^+ C_{k\nu\sigma'} \right| (s_1 m_1)(s_2 m_2) \cdots (s_i = s_0 + \frac{1}{2}, m_i) \cdots (s_k = s_0, m_k) \cdots (s_N m_N) \right\rangle. \end{aligned} \quad (18)$$

Equation (18) shows explicitly that the whole transfer process is represented as two step process (Table I, line 6). The quantum numbers of the intermediate states are double primed. Symbol  $(k\nu)^0$  indicates that the summation in Eq. (18) involves only those intermediate states in which  $\nu$ th core orbital of  $k$ th ion is empty and orbital  $\psi$  is singly occupied (the result of the first jump). The second matrix element in the right side of Eq. (18) describes the intraionic transfer  $\varphi_{k\nu} \rightarrow \psi_k$  (first step). The first matrix element corresponds to interionic  $\psi_i \rightarrow \varphi_{k\nu}$  transfer restoring the  $k$ th spin core (second step).

For the second matrix element in Eq. (18) one can obtain the following result:

$$\begin{aligned} & \left\langle (k\nu)^0 (s''_1 m''_1)(s''_2 m''_2) \cdots (s''_i = s_0 + \frac{1}{2}, m''_i) \cdots (s''_k = s_0, m''_k) \cdots (s''_N m''_N) \right. \\ & \quad \left. \left| \sum_{\sigma'} C_{k\psi\sigma'}^+ C_{k\nu\sigma'} \right| (s_1 m_1)(s_2 m_2) \cdots (s_i = s_0 + \frac{1}{2}, m_i) \cdots (s_k = s_0, m_k) \cdots (s_N m_N) \right\rangle = (-1)^{2s_0 - \nu} \prod_{f=1}^N \delta_{s''_f s_f} \delta_{m''_f m_f}. \end{aligned} \quad (19)$$

One can see that the interionic transfer does not change the spins and spin projections of all constituent ions. Therefore, only one intermediate state (with all  $s''_f = s_f$  and  $m''_f = m_f$ ) contributes to the matrix element in Eq. (18).

Using Eq. (19) and taking into account the properties of Slater determinants and Clebsch-Gordan coefficients one can represent the matrix element in Eq. (18) as follows:

$$\begin{aligned} & \left\langle (s'_1 m'_1)(s'_2 m'_2) \cdots (s'_i = s_0, m'_i) \cdots (s'_k = s_0 + \frac{1}{2}, m'_k) \cdots (s'_N m'_N) \left| \sum_{\sigma\sigma'} C_{k\nu\sigma}^+ C_{k\psi\sigma'}^+ C_{k\nu\sigma'} C_{i\psi\sigma} \right| (s_1 m_1)(s_2 m_2) \cdots (s_i = s_0 + \frac{1}{2}, m_i) \cdots \right. \\ & \quad \left. (s_k = s_0, m_k) \cdots (s_N m_N) \right\rangle = (-1)^{2s_0 - \nu} \left\langle (s'_1 m'_1)(s'_2 m'_2) \cdots (s'_i = s_0, m'_i) \cdots (s'_k = s_0 + \frac{1}{2}, m'_k) \cdots (s'_N m'_N) \right. \\ & \quad \left. \left| \sum_{\sigma} C_{k\nu\sigma}^+ C_{i\psi\sigma} \right| (k\nu)^0 (s_1 m_1)(s_2 m_2) \cdots (s_i = s_0 + \frac{1}{2}, m_i) \cdots (s_k = s_0, m_k) \cdots (s_N m_N) \right\rangle \\ & = (-1)^{1 + 2s_0 + 2(s_1 + 1 + s_2 + 2 + \cdots + s_k - 1)} \prod_{f=1}^N \delta_{s'_f s_f} \delta_{m'_f m_f} \sum_{\pi = \pm 1/2} C_{s_0 m'_i (1/2)\pi}^{[s_0 + (1/2)] m_i} C_{s_0 m_k (1/2)\pi}^{[s_0 + (1/2)] m'_k}. \end{aligned} \quad (20)$$



Comparing Eqs. (20) and (17) we arrive at the following relation of equivalence for the product of Fermion operators:

$$\sum_{\sigma\sigma'} C_{k\nu\sigma}^+ C_{k\psi\sigma'}^+ C_{k\nu\sigma'} C_{i\psi\sigma} = - \sum_{\sigma} C_{k\psi\sigma}^+ C_{i\psi\sigma}. \quad (21)$$

Analogously, considering in the operator  $F_{i \rightarrow k}$  the term with  $j=i$  we get

$$\sum_{\sigma\sigma'} C_{i\nu\sigma}^+ C_{k\psi\sigma'}^+ C_{i\nu\sigma'} C_{i\psi\sigma} = - \sum_{\sigma} C_{k\psi\sigma}^+ C_{i\psi\sigma}. \quad (22)$$

Combining Eqs. (21), (22), and (15) one can rewrite the double exchange operator  $H_{\text{tr}}^{(1)}(i \rightarrow k)$  in the following form:

$$H_{\text{tr}}^{(1)}(i \rightarrow k) = t_{ik} \sum_{\sigma} C_{k\psi\sigma}^+ C_{i\psi\sigma}, \quad (23)$$

where

$$t_{ik} = \beta_{ik} - \sum_{j=i,k} \sum_{\nu} \langle \psi_k \varphi_{j\nu} | g | \varphi_{j\nu} \psi_i \rangle \quad (24)$$

is the new effective double exchange parameter associated with physical processes resulting in the  $i \rightarrow k$  transfer. It should be noted that these processes involves two centers only. Three center processes leading to  $i \rightarrow k$  transfer will be considered later on. Since the operator parts of  $H_{\text{tr}}^{(1)}(i \rightarrow k)$  and  $T_{i \rightarrow k}$  are equivalent the matrix element of  $H_{\text{tr}}^{(1)}(i \rightarrow k)$  in the  $\{Dm\}$  representation can be calculated using Eq. (17) in which  $\beta_{ik}$  must be substituted by  $t_{ik}$ . In this way one can

build the matrix of one-electron transfer. Diagonalizing this matrix one can obtain the energies of tunnel states. However, following this way it is hardly possible to handle with the large clusters containing many sites and many electrons. In fact the number of basis states in  $\{Dm\}$  representation for  $Pd^{n+1} + (N-P)d^n$  cluster is given as  $2^P (s_0+1)^P (2s_0+1)^{N-P} N! [P!(N-P)!]^{-1}$ . Taking for example the system  $d^2 - d^2 - d^3 - d^3$  ( $N=4, P=2, s_0=1$ ) we obtain the matrix  $864 \times 864$ . One can see that even for this comparatively simple system we have to diagonalize a big matrix.

## VI. MATRIX ELEMENT OF THE DOUBLE EXCHANGE OPERATOR IN THE $\{D(\bar{S})SM\}$ REPRESENTATION

A significant reduction of the dimensions of the matrices can be achieved taking as a basis set the states in  $\{D(\bar{S})SM\}$  representation. Taking the advantage of the angular momentum theory we will show in this section that the matrix element of the double exchange operator may be represented as a simple closed-form expression for the arbitrary nuclearity MV systems. The developed approach will be called angular momentum approach. Using the wave functions in  $\{D(\bar{S})SM\}$  representation [Eqs. (7) and (8)] and Eq. (17) for the matrix element in  $\{Dm\}$  representation, one can represent the matrix element corresponding to the  $i \rightarrow k$  transfer ( $i < k$ ) as follows:

$$\begin{aligned} & \langle (s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k) (s'_i = s_0, s'_k = s_0 + \frac{1}{2}) (\bar{S}') S' M' | H_{\text{tr}}^{(1)}(i \rightarrow k) | (s_\beta, \beta \neq i, k) (s_i = s_0 + \frac{1}{2}, s_k = s_0) (\bar{S}) S M \rangle \\ & = (-1)^{2s_0 + 2(s_{i+1} + s_{i+2} + \dots + s_{k-1})} t_{ik} \sum_{\text{all } \bar{M}, \bar{M}'} \sum_{m'_i, m'_k} \sum_{\pi = \pm 1/2} C_{s_0 m'_i (1/2) \pi}^{[s_0 + (1/2)] m_i} C_{s_0 m'_k (1/2) \pi}^{[s_0 + (1/2)] m'_k} C_{s_1 m_1}^{\bar{S}_2 \bar{M}_2} C_{s_2 m_2}^{\bar{S}_3 \bar{M}_3} \dots C_{s_{i-2} m_{i-2}}^{\bar{S}_{i-1} \bar{M}_{i-1}} \\ & \times C_{s_{i-1} m_{i-1}}^{\bar{S}_i \bar{M}_i} C_{s_i m_i}^{\bar{S}_{i+1} \bar{M}_{i+1}} \dots C_{s_{k-2} m_{k-2}}^{\bar{S}_{k-1} \bar{M}_{k-1}} C_{s_{k-1} m_{k-1}}^{\bar{S}_k \bar{M}_k} C_{s_k m_k}^{\bar{S}_{k+1} \bar{M}_{k+1}} \dots C_{s_{N-1} m_{N-1}}^{\bar{S}_N M} C_{s_1 m_1 s_2 m_2}^{\bar{S}_2 \bar{M}_2} \\ & \times C_{s_2 m_2 s_3 m_3}^{\bar{S}_3 \bar{M}_3} \dots C_{s_{i-2} m_{i-2} s_{i-1} m_{i-1}}^{\bar{S}_{i-1} \bar{M}_{i-1}} C_{s_{i-1} m_{i-1} s_0 m'_i}^{\bar{S}'_i \bar{M}'_i} C_{s_0 m'_i s_{i+1} m_{i+1}}^{\bar{S}'_{i+1} \bar{M}'_{i+1}} \dots C_{s_{k-1} m_{k-1} s_{k-2} m_{k-2}}^{\bar{S}'_{k-1} \bar{M}'_{k-1}} C_{s_{k-2} m_{k-2} s_{k-1} m_{k-1}}^{\bar{S}'_k \bar{M}'_k} \\ & \times C_{s_{k+1} m_{k+1} s_{k+1} m_{k+1}}^{\bar{S}'_{k+1} \bar{M}'_{k+1}} \dots C_{s_{N-1} m_{N-1} s_N m_N}^{\bar{S}'_N M'} \end{aligned} \quad (25)$$

Using the well known properties of Clebsch–Gordan coefficients one can carry out the summations in Eq. (25). Because of the importance of this procedure for the following calculations and for the related electron transfer problems we will consider it in detail. First by using the unitarity property of Clebsch–Gordan coefficients we get

$$\begin{aligned} & \sum_{m_1 m_2 \dots m_{i-1}} \sum_{\bar{M}_2 \dots \bar{M}_{i-2}} \sum_{\bar{M}'_2 \dots \bar{M}'_{i-2}} C_{s_1 m_1 s_2 m_2}^{\bar{S}_2 \bar{M}_2} C_{s_2 m_2 s_3 m_3}^{\bar{S}_3 \bar{M}_3} \dots C_{s_{i-2} m_{i-2} s_{i-1} m_{i-1}}^{\bar{S}_{i-1} \bar{M}_{i-1}} C_{s_1 m_1 s_2 m_2}^{\bar{S}'_2 \bar{M}'_2} C_{s_2 m_2 s_3 m_3}^{\bar{S}'_3 \bar{M}'_3} \dots C_{s_{i-2} m_{i-2} s_{i-1} m_{i-1}}^{\bar{S}'_{i-1} \bar{M}'_{i-1}} \\ & = \delta_{\bar{S}_2 \bar{S}'_2} \delta_{\bar{S}_3 \bar{S}'_3} \dots \delta_{\bar{S}_{i-1} \bar{S}'_{i-1}} \delta_{\bar{M}_{i-1} \bar{M}'_{i-1}} \end{aligned} \quad (26)$$

In order to perform further calculations we will employ the formula for the sums of the products of three Clebsch–Gordan coefficients<sup>41</sup>

$$\sum_{\alpha\beta\gamma} C_{\alpha\alpha\beta}^{c\gamma} C_{\alpha\alpha\beta}^{e\epsilon} C_{\alpha\alpha\beta}^{d\delta} = (-1)^{b+c+d+f} \sqrt{(2c+1)(2d+1)} \begin{Bmatrix} a & b & c \\ e & f & d \end{Bmatrix} C_{c\gamma f\epsilon}^{e\epsilon} \quad (27)$$

and the well-known symmetry property

$$C_{\alpha\alpha\beta}^{c\alpha+\beta} = (-1)^{a+b-c} C_{\beta\beta\alpha}^{c\alpha+\beta} \quad (28)$$

In Eq. (27)  $\begin{Bmatrix} a & b & c \\ e & f & d \end{Bmatrix}$  is a 6j symbol. Using Eqs. (26) and (27) we find

$$\begin{aligned} & \sum_{m_i m'_i \bar{M}'_{i-1}} C_{s_0 m'_i (1/2)\pi}^{[s_0+(1/2)]m_i} C_{\bar{S}_{i-1} \bar{M}'_{i-1} [s_0+(1/2)]m_i}^{\bar{S}_i \bar{M}'_i} C_{\bar{S}_{i-1} \bar{M}'_{i-1} s_0 m'_i}^{\bar{S}_i \bar{M}'_i} \\ &= (-1)^{-(1/2)-s_0-\bar{S}_{i-1}-\bar{S}_i} \sqrt{2(s_0+1)(2\bar{S}'_i+1)} \begin{Bmatrix} s_0 & 1/2 & s_0+(1/2) \\ \bar{S}_i & \bar{S}_{i-1} & \bar{S}'_i \end{Bmatrix} C_{\bar{S}'_i \bar{M}'_i (1/2)\pi}^{\bar{S}_i \bar{M}'_i} \end{aligned} \quad (29)$$

After that one should perform several successive summations of the same type. The first summation of this series yields

$$\begin{aligned} & \sum_{\bar{M}'_i \bar{M}'_{i+1} m_{i+1}} C_{\bar{S}_i \bar{M}'_i s_{i+1} m_{i+1}}^{\bar{S}_{i+1} \bar{M}'_{i+1}} C_{\bar{S}'_i \bar{M}'_i s_{i+1} m_{i+1}}^{\bar{S}'_{i+1} \bar{M}'_{i+1}} C_{\bar{S}'_i \bar{M}'_i (1/2)\pi}^{\bar{S}_i \bar{M}'_i} \\ &= (-1)^{(1/2)+s_{i+1}+\bar{S}'_{i+1}+\bar{S}_i} \sqrt{(2\bar{S}'_{i+1}+1)(2\bar{S}_{i+1}+1)} \begin{Bmatrix} \bar{S}'_i & 1/2 & \bar{S}_i \\ \bar{S}_{i+1} & s_{i+1} & \bar{S}'_{i+1} \end{Bmatrix} C_{\bar{S}'_{i+1} \bar{M}'_{i+1} (1/2)\pi}^{\bar{S}_{i+1} \bar{M}'_{i+1}} \end{aligned} \quad (30)$$

Using the result of this summation one can perform the second summation of this series

$$\begin{aligned} & \sum_{\bar{M}'_{i+1} \bar{M}'_{i+2} m_{i+2}} C_{\bar{S}_{i+1} \bar{M}'_{i+1} s_{i+2} m_{i+2}}^{\bar{S}_{i+2} \bar{M}'_{i+2}} C_{\bar{S}'_{i+1} \bar{M}'_{i+1} s_{i+2} m_{i+2}}^{\bar{S}'_{i+2} \bar{M}'_{i+2}} C_{\bar{S}'_{i+1} \bar{M}'_{i+1} (1/2)\pi}^{\bar{S}_{i+1} \bar{M}'_{i+1}} \\ &= (-1)^{(1/2)+s_{i+2}+\bar{S}'_{i+2}+\bar{S}_{i+1}} \sqrt{(2\bar{S}'_{i+2}+1)(2\bar{S}_{i+1}+1)} \begin{Bmatrix} \bar{S}'_{i+1} & 1/2 & \bar{S}_{i+1} \\ \bar{S}_{i+2} & s_{i+2} & \bar{S}'_{i+2} \end{Bmatrix} C_{\bar{S}'_{i+2} \bar{M}'_{i+2} (1/2)\pi}^{\bar{S}_{i+2} \bar{M}'_{i+2}} \end{aligned} \quad (31)$$

This series of summations involves  $k-i-1$  similar stages. The last one is the following:

$$\begin{aligned} & \sum_{\bar{M}'_{k-2} \bar{M}'_{k-2} m_{k-1}} C_{\bar{S}_{k-2} \bar{M}'_{k-2} s_{k-1} m_{k-1}}^{\bar{S}_{k-1} \bar{M}'_{k-1}} C_{\bar{S}'_{k-2} \bar{M}'_{k-2} s_{k-1} m_{k-1}}^{\bar{S}'_{k-1} \bar{M}'_{k-1}} C_{\bar{S}'_{k-2} \bar{M}'_{k-2} (1/2)\pi}^{\bar{S}_{k-2} \bar{M}'_{k-2}} \\ &= (-1)^{(1/2)+s_{k-1}+\bar{S}'_{k-1}+\bar{S}_{k-2}} \sqrt{(2\bar{S}'_{k-1}+1)(2\bar{S}_{k-2}+1)} \begin{Bmatrix} \bar{S}'_{k-2} & 1/2 & \bar{S}_{k-2} \\ \bar{S}_{k-1} & s_{k-1} & \bar{S}'_{k-1} \end{Bmatrix} C_{\bar{S}'_{k-1} \bar{M}'_{k-1} (1/2)\pi}^{\bar{S}_{k-1} \bar{M}'_{k-1}} \end{aligned} \quad (32)$$

Taking into account the result of the last summation of the series [Eq. (32)] one can perform just one more summation, appearing in the initial Eq. (25), namely

$$\begin{aligned} & \sum_{\pi \bar{M}'_{k-1} m_k} C_{\bar{S}_{k-1} \bar{M}'_{k-1} s_0 m_k}^{\bar{S}_k \bar{M}'_k} C_{s_0 m_k (1/2)\pi}^{[s_0+(1/2)]m'_k} C_{\bar{S}'_{k-1} \bar{M}'_{k-1} (1/2)\pi}^{\bar{S}_{k-1} \bar{M}'_{k-1}} = (-1)^{1+2s_0+2\bar{S}'_{k-1}} \sqrt{2(s_0+1)(2\bar{S}_{k-1}+1)} \\ & \quad \times \begin{Bmatrix} s_0 & 1/2 & s_0+(1/2) \\ \bar{S}'_{k-1} & \bar{S}_k & \bar{S}_{k-1} \end{Bmatrix} C_{[s_0+(1/2)]m'_k \bar{S}'_{k-1} \bar{M}'_{k-1}}^{\bar{S}_k \bar{M}'_k} \end{aligned} \quad (33)$$

The remaining summations can be easily made by means of the unitarity property of Clebsch-Gordan coefficients and Eq. (28). The result is the following:

$$\begin{aligned}
& \sum_{m'_k m_{k+1} m_{k+2} \dots m_N} \sum_{\bar{m}_k \bar{m}_{k+1} \dots \bar{m}_{N-1}} \sum_{\bar{m}'_{k-1} \bar{m}'_k \bar{m}'_{k+1} \dots \bar{m}'_{N-1}} C_{[s_0+(1/2)]m'_k \bar{S}'_{k-1} \bar{M}'_{k-1}}^{\bar{S}_k \bar{M}_k} C_{\bar{S}'_{k-1} \bar{M}'_{k-1} [s_0+(1/2)]m'_k}^{\bar{S}'_k \bar{M}'_k} C_{\bar{S}_k \bar{M}_k s_{k+1} m_{k+1}}^{\bar{S}_{k+1} \bar{M}_{k+1}} \\
& \times C_{\bar{S}_{k+1} \bar{M}_{k+1} s_{k+2} m_{k+2}}^{\bar{S}_{k+2} \bar{M}_{k+2}} \dots C_{\bar{S}_{N-1} \bar{M}_{N-1} s_N m_N}^{SM} C_{\bar{S}'_k \bar{M}'_k s_{k+1} m_{k+1}}^{\bar{S}'_{k+1} \bar{M}'_{k+1}} C_{\bar{S}'_{k+1} \bar{M}'_{k+1} s_{k+2} m_{k+2}}^{\bar{S}'_{k+2} \bar{M}'_{k+2}} \dots C_{\bar{S}'_{N-1} \bar{M}'_{N-1} s_N m_N}^{S' M'} \\
& = (-1)^{(1/2)+s_0+\bar{S}'_{k-1}-\bar{S}_k} \delta_{\bar{S}_k \bar{S}'_{k-1}} \delta_{\bar{S}'_k \bar{S}_{k+1}} \delta_{\bar{S}'_{k+1} \bar{S}_{k+2}} \dots \delta_{\bar{S}'_{N-1} \bar{S}_N} \delta_{SS'} \delta_{MM'}. \quad (34)
\end{aligned}$$

Now we have everything we need for the calculation of the matrix element for  $i \rightarrow k$  transfer in the  $\{D(\bar{S})SM\}$ -representation. Substituting Eqs. (26)–(34) into Eq. (25) we obtain the following final result for the matrix element of the double exchange Hamiltonian:

$$\begin{aligned}
& \langle (s'_\beta := s_\beta, \beta \neq i, k)(s'_i = s_0, s'_k = s_0 + \frac{1}{2})(\bar{S}')SM | \mathbf{H}_U^{(1)}(i \rightarrow k) | (s_\beta, \beta \neq i, k)(s_i = s_0 + \frac{1}{2}, s_k = s_0)(\bar{S})SM \rangle \\
& = (-1)^{2s_0} Z_{i \rightarrow k} [(s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k)(s_i = s_0 + \frac{1}{2}, s'_i = s_0, s_k = s_0, s'_k = s_0 + \frac{1}{2})(\bar{S})(\bar{S}')S]. \quad (35)
\end{aligned}$$

In Eq. (35)  $Z_{i \rightarrow k}[\dots]$  is the function of local spins  $s_i, s_k$  and  $s'_i, s'_k$  for the initial and final electronic distributions, and the corresponding sets of intermediate spins ( $\bar{S}$ ) and ( $\bar{S}'$ ) and total spin  $S$ . For the case under consideration ( $i < k$ ) this function has the form

$$\begin{aligned}
Z_{i \rightarrow k}[i < k, (s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k)(s_i, s'_i, s_k, s'_k)(\bar{S})(\bar{S}')S] & = (-1)^{1+2(s_i+s_k)+s'_i+s'_k+(1/2)(k-i)-\bar{S}_{i-1}-\bar{S}_i-\bar{S}'_{i-1}-\bar{S}'_i} \\
& \times \sqrt{(2s_i+1)(2s'_i+1)(2\bar{S}'_i+1)(2\bar{S}_{k-1}+1)} \delta_{\bar{S}_2 \bar{S}'_2} \delta_{\bar{S}_3 \bar{S}'_3} \dots \delta_{\bar{S}_{i-1} \bar{S}'_{i-1}} \delta_{\bar{S}_k \bar{S}'_k} \delta_{\bar{S}_{k+1} \bar{S}'_{k+1}} \dots \delta_{\bar{S}_{N-1} \bar{S}'_{N-1}} \begin{Bmatrix} s'_i & 1/2 & s_i \\ \bar{S}'_i & \bar{S}_{i-1} & \bar{S}'_i \end{Bmatrix} \\
& \times \begin{Bmatrix} s_k & 1/2 & s'_k \\ \bar{S}_{k-1} & \bar{S}_k & \bar{S}_{k-1} \end{Bmatrix} \prod_{f=1}^{k-i-1} (-1)^{-s_{i+f}+\bar{S}'_{i+f}+\bar{S}_{i+f-1}} \sqrt{(2\bar{S}'_{i+f-1}+1)(2\bar{S}'_{i+f}+1)} \begin{Bmatrix} \bar{S}'_{i+f-1} & 1/2 & \bar{S}'_{i+f-1} \\ \bar{S}_{i+f} & s_{i+f} & \bar{S}'_{i+f} \end{Bmatrix}. \quad (36)
\end{aligned}$$

In the notation of  $Z_{i \rightarrow k}[\dots]$  corresponding to  $i \rightarrow k$  transfer the remaining spins  $s'_\beta = s_\beta$  ( $\beta \neq i, k$ ) conserving their values are indicated also. Although they do not enter explicitly in the right side of Eq. (36), these spins determine the sets of intermediate spins ( $\bar{S}$ ) and ( $\bar{S}'$ ), i.e., the arguments of the function  $Z_{i \rightarrow k}[\dots]$ .

One can prove that the result (35) is valid also providing  $i > k$  but  $Z_{i \rightarrow k}[\dots]$  in this case should be taken as follows:

$$\begin{aligned}
Z_{i \rightarrow k}[i > k, (s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k)(s_i, s'_i, s_k, s'_k)(\bar{S})(\bar{S}')S] & = (-1)^{1+2(s_i+s_k)+s'_i+s'_k+(1/2)(i-k)-\bar{S}_{k-1}-\bar{S}_k-\bar{S}'_{i-1}-\bar{S}'_i} \\
& \times \sqrt{(2s'_k+1)(2s_i+1)(2\bar{S}'_k+1)(2\bar{S}_{i-1}+1)} \delta_{\bar{S}_2 \bar{S}'_2} \delta_{\bar{S}_3 \bar{S}'_3} \dots \delta_{\bar{S}_{k-1} \bar{S}'_{k-1}} \delta_{\bar{S}_i \bar{S}'_i} \delta_{\bar{S}_{i+1} \bar{S}'_{i+1}} \dots \delta_{\bar{S}_{N-1} \bar{S}'_{N-1}} \begin{Bmatrix} s'_k & 1/2 & s_k \\ \bar{S}'_k & \bar{S}_{k-1} & \bar{S}'_k \end{Bmatrix} \\
& \times \begin{Bmatrix} s_i & 1/2 & s'_i \\ \bar{S}'_{i-1} & \bar{S}_i & \bar{S}'_{i-1} \end{Bmatrix} \prod_{f=1}^{i-k-1} (-1)^{-s_{k+f}+\bar{S}'_{k+f}+\bar{S}_{k+f-1}} \sqrt{(2\bar{S}'_{k+f-1}+1)(2\bar{S}'_{k+f}+1)} \begin{Bmatrix} \bar{S}'_{k+f-1} & 1/2 & \bar{S}'_{k+f-1} \\ \bar{S}_{k+f} & s_{k+f} & \bar{S}'_{k+f} \end{Bmatrix}. \quad (37)
\end{aligned}$$

Some remarks should be made concerning the use of Eq. (35). First of all, for the values  $\bar{S}_0, \bar{S}'_0, \bar{S}_1,$  and  $\bar{S}'_1$  one must use the following rules:  $\bar{S}_1 = s_1, \bar{S}'_1 = s'_1, \bar{S}_0 = \bar{S}'_0 = 0$ . In addition to these rules, one should take into account that  $\bar{S}_N = S, \bar{S}'_N = S'$ . Besides, in the particular case  $k = i + 1$  (or  $k = i - 1$ ) the products in Eq. (36) [or Eq. (37)] should be substituted by 1.

Equation (35) shows that the following conservation rules occur for the  $i \rightarrow k$  transfer:

(1) The total spin and its projection are conserved ( $S' = S, M' = M$ ).

(2) All intermediate spins remain unchanged in the  $i \rightarrow k$  transfer process with the exception of  $\bar{S}_i, \bar{S}_{i+1}, \dots, \bar{S}_{k-1}$  for the case  $i < k$  and  $\bar{S}_k, \bar{S}_{k+1}, \dots, \bar{S}_{i-1}$  for the case  $i > k$ . Using the triangle rules for  $6j$  symbols we obtain the following relation between these intermediate spins in the initial and final states providing  $i < k$ :  $\bar{S}'_i = \bar{S}_i \pm \frac{1}{2}, \bar{S}'_{i+1} = \bar{S}_{i+1} \pm \frac{1}{2}, \dots, \bar{S}'_{k-1} = \bar{S}_{k-1} \pm \frac{1}{2}$ . Similarly for the case  $i > k$  we can write:  $\bar{S}'_k = \bar{S}_k \pm \frac{1}{2}, \bar{S}'_{k+1} = \bar{S}_{k+1} \pm \frac{1}{2}, \dots, \bar{S}'_{i-1} = \bar{S}_{i-1} \pm \frac{1}{2}$ .

Figure 2 illustrates three domains of intermediate spins behavior in course of  $i \rightarrow k$  transfer for the case  $i < k$ . There

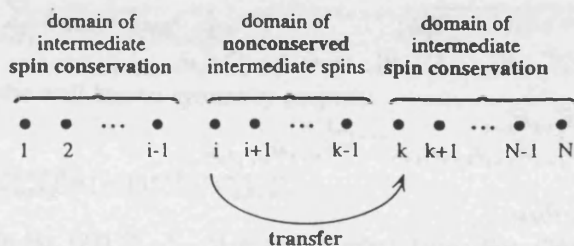


FIG. 2. The domains of different behavior of the intermediate spins for  $i \rightarrow k$  transfer ( $i < k$ ) in chainlike coupling scheme.

are two domains of the intermediate spins conservation. The first one includes the set of sites with the numbers  $1, 2, \dots, i-1$  in the initially adopted enumeration scheme. The second domain involves the sites  $k, k+1, \dots, N$ . The sites with the numbers  $i, i+1, \dots, k-1$  forms active domain in which intermediate spins are changed in the transfer process. It should be noted that the final site  $k$  is out of the active domain.

One can see that as distinguished from the case of  $\{Dm\}$ -representation in  $\{L(\bar{S})SM\}$  representation instead of one large matrix one should diagonalize several matrices of smaller dimensions corresponding to the different  $S$  values.

Finally, a useful property of  $Z[\dots]$  functions should be pointed out. This property is given by the following relation:

$$Z_{k \rightarrow i}[(s'_\beta = s_\beta, \beta \neq k, i)(s_k, s'_k, s_i, s'_i)(\bar{S})(\bar{S}')S] \\ = \left[ \frac{(2s'_i + 1)(2s_k + 1)}{(2s_i + 1)(2s'_k + 1)} \right]^{1/2} Z_{i \rightarrow k}[(s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k) \\ (s_i, s'_i, s_k, s'_k)(\bar{S})(\bar{S}')S]. \quad (38)$$

This relation can be easily proved using the definitions (36) and (37).

## VII. MATRIX ELEMENTS OF THE DOUBLE EXCHANGE (MORE THAN HALF-FILLED $d$ SHELLS)

Let us proceed to elucidate how the developed theory should be modified in the case of the cluster  $Pd^{9-n} + (N-P)d^{10-n}$  with more than half-filled  $d$  shells ( $n \leq 4$ ). This system contains  $N-P$  extra electrons or  $P$  extra holes. Providing  $n=4$  the extra electron is hopping over the lowest  $\varphi_{i1}$  orbitals forming thus double occupied  $(\varphi_{i1})^2$  states of  $d^6$  ions. Spin cores in the system  $Pd^5 + (N-P)d^6$  are formed by  $d^5$  ions, i.e., by the ions without extra electrons as in the case of less than half-filled  $d$  shells. These spin cores and the scheme of transfer process  $(d_i^6 d_k^5) \rightarrow (d_i^5 d_k^6)$  are schematized in Fig. 3(a). Provided that  $n < 4$ , all ions ( $d^{9-n}$  and  $d^{10-n}$ ) possess double occupied  $d$  orbitals as shown in

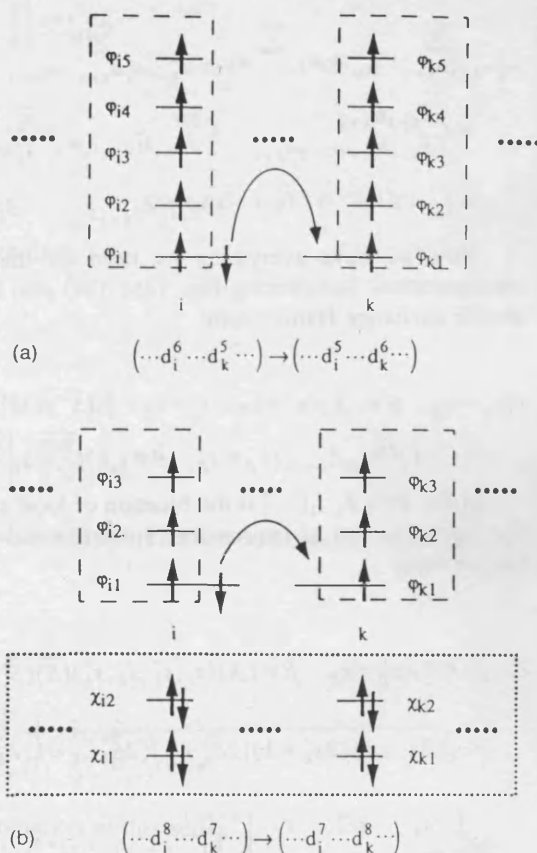


FIG. 3. Scheme of the one-electron transfer in the case of more than half-filled  $d$  shells (dotted box show inactive zone, dashed boxes show spin cores): (a)  $n=5$ , (b)  $n=7$ .

Fig. 3(b). The lowest equivalent orbitals [denoted by  $\chi_i$  in Fig. 3(b)] are doubly occupied in both  $Pd^{9-n}$  and  $(N-P)d^{10-n}$  subsystems and do not participate in the transfer processes. These orbitals form an inactive zone framed in the dotted box in Fig. 3(b). The extra electron jumps from the doubly occupied  $\varphi_{i1}$  orbital (lying above the box) to the singly occupied  $\varphi_{k1}$  orbital. In this case, the spin cores are formed by the half-filled orbitals of the  $d^{9-n}$  ions and the  $d^{9-n}$  residues of the  $d^{10-n}$  ions as shown by the dashed boxes in Fig. 3(b). Denoting the spin cores as  $s_0$  one can see that for more than half-filled  $d$ -shells ( $n \leq 4$ )  $s(d^{9-n}) = s_0 = (n+1)/2$ ,  $s(d^{10-n}) = s_0 - 1/2 = n/2$ .

We will use the double-exchange operator  $H_{tr}^{(1)}(i \rightarrow k) = t_{ik} \sum_{\sigma} C_{k1\sigma}^{\dagger} C_{i1\sigma}$  adapted to the case of more than half-filled  $d$  shells. The transfer parameter  $t_{ik}$  in this case contains one-electron integral  $\langle \varphi_{k1} | \mathbf{h} | \varphi_{i1} \rangle$  and two-electron integrals like in the case of less than half-filled  $d$  shells (see Sec. V).

The calculations of the matrix element of  $H_{tr}^{(1)}(i \rightarrow k)$  are quite similar to those described in Sec. VI. With the use of the properties of Slater determinants and Clebsch-Gordan coefficients one can obtain the matrix element of the double exchange in the  $\{Dm\}$  representation. In the case of  $i < k$  the result has the form



$$\begin{aligned} & \langle (s'_1 m'_1)(s'_2 m'_2) \cdots (s'_i = s_0, m'_i) \cdots (s'_k = s_0 - \frac{1}{2}, m'_k) \cdots (s'_N m'_N) | \mathbf{H}_U^{(1)}(i \rightarrow k) | (s_1 m_1)(s_2 m_2) \cdots (s_i = s_0 - \frac{1}{2}, m_i) \cdots (s_k \\ & = s_0, m_k) \cdots (s_N m_N) \rangle = (-1)^{2s_0 + 2(s_{i+1} + s_{i+2} + \cdots + s_{k-1})} t_{ik} \frac{2s_0 + 1}{2s_0} \prod_{\substack{f=1 \\ f \neq i, k}}^N \delta_{s_f s'_f} \delta_{m_f m'_f} \sum_{\pi = \pm 1/2} C_{s_0 m'_i (1/2)\pi}^{[s_0 - (1/2)] m_i} C_{s_0 m_k (1/2)\pi}^{[s_0 - (1/2)] m'_k}. \end{aligned} \quad (39)$$

Using this expression and following the method described in the previous section one can calculate the matrix element associated with the  $i \rightarrow k$  transfer in the  $\{D(\bar{S})SM\}$  representation. Omitting the details of the calculations we give the final result only

$$\begin{aligned} & \langle (s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k)(s'_i = s_0, s'_k = s_0 - \frac{1}{2})(\bar{S}')SM | \mathbf{H}_U^{(1)}(i \rightarrow k) | (s_\beta, \beta \neq i, k)(s_i = s_0 - \frac{1}{2}, s_k = s_0)(\bar{S})SM \rangle \\ & = (-1)^{2s_0} \frac{2s_0 + 1}{2s_0} t_{ik} Z_{i \rightarrow k} [(s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k)(s_i = s_0 - \frac{1}{2}, s'_i = s_0, s_k = s_0, s'_k = s_0 - \frac{1}{2})(\bar{S})(\bar{S}')S]. \end{aligned} \quad (40)$$

One can see that this expression contains the function  $Z[\cdots]$  already defined, the local and intermediate spin values being specific for the case under consideration.

Let us compare now the matrices of one-electron transfer for the MV systems of two types  $Pd^{9-n} + (N-P)d^{10-n}$  and  $Pd^{n+1} + (N-P)d^n$  providing  $n \leq 4$ . One can see that the ions  $d^n$  and  $d^{10-n}$  possess equal spins (complementary states). The spins for ions  $d^{n+1}$  and  $d^{9-n}$  are also equal. The matrix element of  $i \rightarrow k$  transfer for the system  $Pd^{9-n} + (N-P)d^{10-n}$  [core spin  $s_0 = (n+1)/2$ ] is obtained from Eq. (40) as follows:

$$\begin{aligned} & \left\langle (s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k) \left( s'_i = \frac{n+1}{2}, s'_k = \frac{n}{2} \right) (\bar{S}')SM \left| \mathbf{H}_U^{(1)}(i \rightarrow k) \right| (s_\beta, \beta \neq i, k) \left( s_i = \frac{n}{2}, s_k = \frac{n+1}{2} \right) (\bar{S})SM \right\rangle \\ & = (-1)^{n+1} \frac{n+2}{n+1} t_{ik} Z_{i \rightarrow k} \left[ (s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k) \left( s_i = \frac{n}{2}, s'_i = \frac{n+1}{2}, s_k = \frac{n+1}{2}, s'_k = \frac{n}{2} \right) (\bar{S})(\bar{S}')S \right]. \end{aligned} \quad (41)$$

Let us pass now to the system  $Pd^{n+1} + (N-P)d^n$  and consider the matrix element linking the states with the same sets of site spins and intermediate spins as in Eq. (41) [all sites which were occupied by  $d^{10-n}$  ( $d^{9-n}$ ) ions in the previous case now must be occupied by  $d^n$  ( $d^{n+1}$ ) ions]. One can see that this matrix element corresponds to the  $k \rightarrow i$  transfer in the system with less than half-filled  $d$  shells and core spin  $s_0 = n/2$ . Changing in Eq. (35) indices  $i$  and  $k$  by places and using the property (38) we get

$$\begin{aligned} & \left\langle (s'_\beta = s_\beta, \beta \neq k, i) \left( s'_k = \frac{n}{2}, s'_i = \frac{n+1}{2} \right) (\bar{S}')SM \left| \mathbf{H}_U^{(1)}(k \rightarrow i) \right| (s_\beta, \beta \neq k, i) \left( s_k = \frac{n+1}{2}, s_i = \frac{n}{2} \right) (\bar{S})SM \right\rangle \\ & = (-1)^n t_{ki} Z_{k \rightarrow i} \left[ (s'_\beta = s_\beta, \beta \neq k, i) \left( s_k = \frac{n+1}{2}, s'_k = \frac{n}{2}, s_i = \frac{n}{2}, s'_i = \frac{n+1}{2} \right) (\bar{S})(\bar{S}')S \right] \\ & = (-1)^n \frac{n+2}{n+1} t_{ik} Z_{i \rightarrow k} \left[ (s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k) \left( s_i = \frac{n}{2}, s'_i = \frac{n+1}{2}, s_k = \frac{n+1}{2}, s'_k = \frac{n}{2} \right) (\bar{S})(\bar{S}')S \right]. \end{aligned} \quad (42)$$

Comparing Eqs. (41) and (42) one can see that the matrices of one-electron transfer for the "complementary" systems  $Pd^{9-n} + (N-P)d^{10-n}$  and  $Pd^{n+1} + (N-P)d^n$  differ only in sign. Therefore the double exchange energy pattern of  $Pd^{9-n} + (N-P)d^{10-n}$  system can be viewed as the overturned energy pattern  $Pd^{n+1} + (N-P)d^n$  system and vice versa. The particular cases of this general theorem have been mentioned several times for trimeric<sup>24</sup> and tetrameric<sup>35</sup> clusters.

The final formulae for the matrix elements of one-electron transfer in the case of less than half-filled  $d$  shells [Eq. (35)] and more than half-filled  $d$  shells [Eq. (41)] give the general solution of the double exchange problem for high-nuclearity MV clusters with the arbitrary number of the moving electrons sharing among the network of spin cores. These formulae are expressed in terms of the products of 6j

symbols only and do not contain Clebsch–Gordan coefficients (appearing in the spin-coupling procedures) and high-order recoupling coefficients. Therefore these formulae provide simple and very efficient tool for the theoretical study of the electronic energy spectrum of complex MV systems.

## VIII. TWO-ELECTRON TRANSFER

The one-electron transfer processes (double exchange) so far discussed [the term  $\mathbf{H}_U^{(1)}$  in the Hamiltonian (10)] usually play the most important role in the formation of spin-levels pattern of MV systems. The total Hamiltonian (10) contains also the term  $\mathbf{H}_U^{(2)}$  responsible for the two-electron transfer processes. This term can be represented as

$$\mathbf{H}_U^{(2)} = \sum_{\substack{l, k, i, j \\ (l \neq k \neq i \neq j)}} \mathbf{H}_U^{(2)}(i \rightarrow k, j \rightarrow l). \quad (43)$$

TABLE II. The electronic process associated with the operator  $H_{tr}^{(2)}(i \rightarrow k, j \rightarrow l)$  (only the processes with  $\sigma = \sigma' = \uparrow$  are shown).

Scheme of the process	Parameter	Fermion operators
	$\langle \psi_k \psi_l   \epsilon   \psi_i \psi_j \rangle$	$C_{i\uparrow}^\dagger C_{k\uparrow}^\dagger C_{j\uparrow} C_{l\uparrow}$

Considering the case of less than half-filled  $d$  shells we can find the contribution corresponding to the jump from the sites  $ij$  to the sites  $kl$  as

$$H_{tr}^{(2)}(i \rightarrow k, j \rightarrow l) = \langle \psi_k \psi_l | g | \psi_i \psi_j \rangle \sum_{\sigma\sigma'} C_{l\psi\sigma}^\dagger C_{k\psi\sigma'}^\dagger C_{i\psi\sigma} C_{j\psi\sigma'}. \quad (44)$$

As distinguished from the operator  $H_{tr}^{(1)}(i \rightarrow k)$  the operator  $H_{tr}^{(2)}(i \rightarrow k, j \rightarrow l)$  changes simultaneously the localization sites of two electrons (Table II).

The contribution of  $H_{tr}^{(2)}$  is expected to be smaller than that associated with the one-electron transfer Hamiltonian  $H_{tr}^{(1)}$ . Nevertheless many physical situations require to take into consideration this smaller contribution. One example represents the  $2e$ -reduced MV polyoxometalates with Keggin and Wells-Dawson structures containing the electronic pair delocalized over the network of the metal ions. In this

case two-electron transfer splits the low lying levels meanwhile the one-electron transfer increases the Coulomb energy of the pair giving thus only a second order contribution.<sup>44</sup> Similar situation takes place in complex polyoxovanadates<sup>45</sup> with delocalized electronic pairs. As a second example the high-nuclearity clusters containing triangular faces can be pointed out, particularly, metal skeleton of iron-sulfur proteins  $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2+}$  ( $d^5-d^5-d^6-d^6$  system). Strong double exchange in these systems results in the accidentally degenerate ground state comprising a set of different spin states (transfer frustration<sup>26</sup>). In this case the low-temperature magnetic behavior may be determined by the two-electron transfer.

The expressions so far obtained for the matrix elements of one-electron transfer make it possible to evaluate also the matrix elements of two-electron transfer operator  $H_{tr}^{(2)}$ . Let us consider two-electron transfer  $i \rightarrow k, j \rightarrow l$  for the case of less than half-filled  $d$  shells (the case of more than half-filled  $d$  shells can be considered similarly). The corresponding operator  $H_{tr}^{(2)}(i \rightarrow k, j \rightarrow l)$  can be represented as the product of the one-electron transfer operators:

$$H_{tr}^{(2)}(i \rightarrow k, j \rightarrow l) = \langle \psi_k \psi_l | g | \psi_i \psi_j \rangle \sum_{\sigma} C_{l\psi\sigma}^\dagger C_{j\psi\sigma} \sum_{\sigma'} C_{k\psi\sigma'}^\dagger C_{i\psi\sigma'}.$$

Applying now the formula for the matrix element of the product of two operators we get

$$\begin{aligned} & \left\langle (s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k, j, l) (s'_i = s_0, s'_k = s_0 + \frac{1}{2}, s'_j = s_0, s'_l = s_0 + \frac{1}{2}) (\bar{S}') SM \right. \\ & \left. \left| H_{tr}^{(2)}(i \rightarrow k, j \rightarrow l) \right| (s_\beta, \beta \neq i, k, j, l) (s_i = s_0 + \frac{1}{2}, s_k = s_0, s_j = s_0 + \frac{1}{2}, s_l = s_0) (\bar{S}) SM \right\rangle \\ & = \langle \psi_k \psi_l | g | \psi_i \psi_j \rangle \sum_{(S'')} \left\langle (s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k, j, l) (s'_i = s_0, s'_k = s_0 + \frac{1}{2}, s'_j = s_0, s'_l = s_0 + \frac{1}{2}) (\bar{S}') SM \right. \\ & \left. \left| \sum_{\sigma} C_{l\psi\sigma}^\dagger C_{j\psi\sigma} \right| (s''_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k, j, l) (s''_i = s_0, s''_k = s_0 + \frac{1}{2}, s''_j = s_0 + \frac{1}{2}, s''_l = s_0) (\bar{S}'') SM \right\rangle \\ & \quad \times \left\langle (s''_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k, j, l) (s''_i = s_0, s''_k = s_0 + \frac{1}{2}, s''_j = s_0 + \frac{1}{2}, s''_l = s_0) (\bar{S}'') SM \right. \\ & \left. \left| \sum_{\sigma'} C_{k\psi\sigma'}^\dagger C_{i\psi\sigma'} \right| (s_\beta, \beta \neq i, k, j, l) (s_i = s_0 + \frac{1}{2}, s_k = s_0, s_j = s_0 + \frac{1}{2}, s_l = s_0) (\bar{S}) SM \right\rangle. \quad (45) \end{aligned}$$

One can see that the matrix element of two-electron transfer operator is expressed in terms of the one-electron transfer matrix elements already calculated [see Sec. VI Eq. (35)]. Substituting these matrix elements into Eq. (45) we obtain

$$\begin{aligned} & \langle (s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k, j, l) (s'_i = s_0, s'_k = s_0 + \frac{1}{2}, s'_j = s_0, s'_l = s_0 + \frac{1}{2}) (\bar{S}') SM | H_{tr}^{(2)}(i \rightarrow k, j \rightarrow l) | (s_\beta, \beta \neq i, k, j, l) (s_i = s_0 + \frac{1}{2}, s_k = s_0, s_j = s_0 + \frac{1}{2}, s_l = s_0) (\bar{S}) SM \rangle \\ & = \langle \psi_k \psi_l | g | \psi_i \psi_j \rangle \sum_{(S'')} Z_i \cdot [ (s''_\beta = s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k, j, l) (s''_i = s'_i = s_0, s''_k = s'_k = s_0 + \frac{1}{2}) (s''_j = s_0 + \frac{1}{2}, s''_l = s_0) (\bar{S}'') (\bar{S}') S ] \\ & \quad \cdot [ (s''_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k, j, l) (s_j = s''_j = s_0 + \frac{1}{2}, s_l = s''_l = s_0) (s_i = s_0 + \frac{1}{2}, s_k = s_0, s'_k = s_0 + \frac{1}{2}) (\bar{S}'') (\bar{S}) S ] \\ & = \langle \psi_k \psi_l | g | \psi_i \psi_j \rangle \sum_{(S'')} Z_i \cdot [ (s''_\beta = s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k, j, l) (s''_i = s'_i = s_0, s''_k = s'_k = s_0 + \frac{1}{2}) (s''_j = s_0 + \frac{1}{2}, s''_l = s_0) (\bar{S}'') (\bar{S}') S ] \\ & \quad \cdot [ (s''_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k, j, l) (s_j = s''_j = s_0 + \frac{1}{2}, s_l = s''_l = s_0) (s_i = s_0 + \frac{1}{2}, s_k = s_0, s'_k = s_0 + \frac{1}{2}) (\bar{S}'') (\bar{S}) S ]. \quad (46) \end{aligned}$$

where  $Z_{j \rightarrow l}[\dots]$  and  $Z_{i \rightarrow k}[\dots]$  are given by Eqs. (36) and (37). Sum in Eq. (46) involves all sets of intermediate spins admitted by the given set of spins of the ions indicated explicitly in the notation of  $Z_{j \rightarrow l}[\dots]$  and  $Z_{i \rightarrow k}[\dots]$  for the given intermediate (double primed) state.

Let us discuss now briefly the case of more than half-filled  $d$  shells. Two electron jump from double occupied  $\varphi_{i1}$  and  $\varphi_{j1}$  orbitals to singly occupied  $\varphi_{k1}$  and  $\varphi_{l1}$  orbitals, so the associated two-electron transfer parameter will be  $\langle \varphi_{k1} \varphi_{l1} | g | \varphi_{i1} \varphi_{j1} \rangle$ . The matrix element of two-electron transfer can be represented in terms of the products of constituent one-electron transfer matrix elements just as in the case of less than half-filled  $d$  shells. Therefore, as distinguished from the energy patterns formed by double exchange (Sec. VII), the energy patterns formed by two-electron jumps will be the same for both "complementary" states  $Pd^{9-n} + (N-P)d^{10-n}$  and  $Pd^{n+1} + (N-P)d^n$ .

## IX. POTENTIAL EXCHANGE TRANSFER

Now we consider the last term in the Hamiltonian (10)  $H_{\text{ex-tr}}^P$ . For the reasons given below we will refer the corresponding physical interaction to as the potential exchange transfer. The potential exchange transfer operator can be expressed as

$$H_{\text{ex-tr}}^P = \sum_{i \neq k} H_{\text{ex-tr}}^P(i \rightarrow k). \quad (47)$$

We consider the case of less than half-filled  $d$  shells, for which each term in Eq. (47) has the form

$$H_{\text{ex-tr}}^P(i \rightarrow k) = \sum_{j \neq i, k} [H_{\text{ex-tr}}^P(\psi, i \rightarrow j \rightarrow k) + H_{\text{ex-tr}}^P(\varphi, i \rightarrow j \rightarrow k)], \quad (48)$$

where

$$H_{\text{ex-tr}}^P(\psi, i \rightarrow j \rightarrow k) = \langle \psi_k \psi_j | g | \psi_i \psi_i \rangle \sum_{\sigma \sigma'} C_{j\psi\sigma}^+ C_{k\psi\sigma'}^+ C_{j\psi\sigma} C_{i\psi\sigma}, \quad (49)$$

$$H_{\text{ex-tr}}^P(\varphi, i \rightarrow j \rightarrow k) = \sum_{\nu} \langle \psi_k \varphi_{j\nu} | g | \varphi_{j\nu} \psi_i \rangle \sum_{\sigma \sigma'} C_{j\nu\sigma}^+ C_{k\varphi\sigma'}^+ C_{j\nu\sigma} C_{i\psi\sigma}. \quad (50)$$

One can see that exchange transfer operator is expressed in terms of three-center contributions. Each of them can be apparently viewed as the  $i \rightarrow k$  transfer process via the third center  $j$ . Electron transfer occurs through  $\psi_j$  orbital [Eq. (49), Table III, line 1] or through the  $\varphi_{j\nu}$  orbitals of spin cores [Eq. (50)] of intermediate centers (in Table III lines 2 and 3 correspond to the intermediate  $d^n$  and  $d^{n+1}$  centers). Therefore, the operator (48) takes into account all pathways

TABLE III. The electronic processes associated with the operator  $H_{\text{ex-tr}}^P(i \rightarrow k)$  (only the processes with  $\sigma = \sigma' = \uparrow$  are shown).

	Scheme of the process	Contribution to the parameter $A_{ijk}^P$	Fermion operators
Processes involved in $H_{\text{ex-tr}}^P(\psi, i \rightarrow j \rightarrow k)$			
1		$\langle \psi_k \psi_j   g   \psi_i \psi_i \rangle$	$C_{j\psi\uparrow}^+ C_{k\psi\uparrow}^+ C_{j\psi\uparrow} C_{i\psi\uparrow}$
Processes involved in $H_{\text{ex-tr}}^P(\varphi, i \rightarrow j \rightarrow k)$			
2		$\langle \psi_k \varphi_j   g   \varphi_j \psi_i \rangle$	$C_{j\varphi\uparrow}^+ C_{k\varphi\uparrow}^+ C_{j\varphi\uparrow} C_{i\psi\uparrow}$
3		$\langle \psi_k \varphi_j   g   \varphi_j \psi_i \rangle$	$C_{j\varphi\uparrow}^+ C_{k\varphi\uparrow}^+ C_{j\varphi\uparrow} C_{i\psi\uparrow}$

of  $i \rightarrow k$  transfer through the intermediate centers. These processes are quite similar to those involved in the so-called exchange transfer interaction.<sup>19,46-49</sup> This interaction arises in the second order of perturbation theory like kinetic exchange, and therefore, it can be referred to as kinetic exchange transfer. The matrices of the kinetic exchange transfer have been recently calculated for the MV clusters of arbitrary nuclearity.<sup>48,49</sup> On the contrary, operator (48) acts within the ground manifold and thus appears as a first-order effect like potential exchange. This accounts for the term "potential exchange transfer" introduced here. The detailed discussion of the analogy between potential and kinetic exchange transfer interactions and the differences between their magnetic manifestations is out of the scope of this paper, and will be given elsewhere. It should be noted only that the potential exchange transfer parameter (Table III) and the magnetic (Heisenberg-type) potential exchange parameter may be estimated as the same order parameters. Therefore as far as the exchange interactions in MV systems are concerned the exchange transfer processes should be taken into account at the same level of approximation.

Now we proceed to the calculation of the matrix elements of the potential exchange transfer operator (48). Like the double exchange operator, the operator  $H_{\text{ex-tr}}^P(i \rightarrow k)$  changes the site of localization of one electron meanwhile all remaining electrons keep their places.

Using the results of the previous section one can obtain the formula for the matrix element of the operator  $H_{\text{ex-tr}}^P(\psi, i \rightarrow j \rightarrow k)$ . In fact this operator can be obviously regarded as a particular case of the two-electron transfer operator so we can write  $H_{\text{ex-tr}}^P(\psi, i \rightarrow j \rightarrow k) = H_V^{(2)}(j \rightarrow k, i \rightarrow j)$ .

Applying Eq. (46) and making the necessary modifications we get

$$\begin{aligned}
& \langle (s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k, j)(s'_i = s_0, s'_j = s_0 + \frac{1}{2}, s'_k = s_0 + \frac{1}{2})(\bar{S}')SM | \mathbf{H}_{\text{ex-tr}}^P(\psi, i \rightarrow j \rightarrow k) | (s_\beta, \beta \neq i, k, j) \\
& (s_i = s_0 + \frac{1}{2}, s_j = s_0 + \frac{1}{2}, s_k = s_0)(\bar{S})SM \rangle \\
& = \langle \psi_k \psi_j | \mathbf{g} | \psi_j \psi_i \rangle \sum_{(S'')} Z_{i \rightarrow j} [(s''_\beta = s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k, j)(s''_k = s'_k = s_0 + \frac{1}{2})(s''_i = s_0 + \frac{1}{2}, s''_j = s_0, s''_j = s_0 + \frac{1}{2})(\bar{S}'')(\bar{S}')S] \\
& Z_{k \rightarrow j} [(s''_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k, j)(s''_i = s_i = s_0 + \frac{1}{2})(s''_k = s_0 + \frac{1}{2}, s''_k = s_0, s''_j = s_0, s''_j = s_0 + \frac{1}{2})(\bar{S}'')(\bar{S})S]. \quad (51)
\end{aligned}$$

For the calculation of the matrix element of the operator  $\mathbf{H}_{\text{ex-tr}}^P(\varphi, i \rightarrow j \rightarrow k)$  it is convenient to rearrange this operator in the following way:

$$\mathbf{H}_{\text{ex-tr}}^P(\varphi, i \rightarrow j \rightarrow k) = \sum_\nu \langle \psi_k \varphi_{j\nu} | \mathbf{g} | \varphi_{j\nu} \psi_i \rangle \sum_\sigma C_{j\nu\sigma}^+ C_{i\psi\sigma} \sum_{\sigma'} C_{k\psi\sigma'}^+ C_{j\nu\sigma'}.$$

Then one can express the matrix element under consideration in terms of the matrix elements describing two successive one-electron transfer processes. Thus we get

$$\begin{aligned}
& \langle (s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k, j)(s'_i = s_0, s'_k = s_0 + \frac{1}{2}, s'_j = s_j)(\bar{S}')SM | \mathbf{H}_{\text{ex-tr}}^P(\varphi, i \rightarrow j \rightarrow k) | (s_\beta, \beta \neq i, k, j, l) \\
& (s_i = s_0 + \frac{1}{2}, s_l = s_0, s_j = s_0 + \frac{1}{2})(\bar{S})SM \rangle \\
& = \sum_\nu \langle \psi_k \varphi_{j\nu} | \mathbf{g} | \varphi_{j\nu} \psi_i \rangle \sum_{(S'')} \left\langle (s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k, j)(s'_i = s_0, s'_k = s_0 + \frac{1}{2}, s'_j = s_j)(\bar{S}')SM \left| \sum_\sigma C_{j\nu\sigma}^+ C_{i\psi\sigma} \right| (j\nu)^0 (s''_\beta = s_\beta, \beta \right. \\
& \left. \neq i, k, j)(s''_i = s_0 + \frac{1}{2}, s''_k = s_0 + \frac{1}{2}, s''_j = s_j - \frac{1}{2})(\bar{S}'')SM \right\rangle \left\langle (j\nu)^0 (s''_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k, j)(s''_i = s_0 + \frac{1}{2}, s''_k = s_0 + \frac{1}{2}, s''_j = s_j - \frac{1}{2}) \right. \\
& \left. (\bar{S}'')SM \left| \sum_{\sigma'} C_{k\psi\sigma'}^+ C_{j\nu\sigma'} \right| (s_\beta, \beta \neq i, k, j)(s_i = s_0 + \frac{1}{2}, s_k = s_0, s_j)(\bar{S})SM, \quad (52)
\end{aligned}$$

where symbol  $(j\nu)^0$  shows that  $\varphi_{j\nu}$  orbital is empty in the intermediate (double primed) state.

The calculation of the matrix elements of the one-electron transfers involved in Eq. (52) is based on the angular momentum approach developed in Sec. VI. Omitting the details we give the result

$$\begin{aligned}
& \left\langle (s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k, j)(s'_i = s_0, s'_k = s_0 + \frac{1}{2}, s'_j = s_j)(\bar{S}')SM \left| \sum_\sigma C_{j\nu\sigma}^+ C_{i\psi\sigma} \right| (j\nu)^0 (s''_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k, j) \right. \\
& \left. (s''_i = s_0 + \frac{1}{2}, s''_k = s_0 + \frac{1}{2}, s''_j = s_j - \frac{1}{2})(\bar{S}'')SM \right\rangle \\
& = (-1)^\nu \theta_{ij}(s_j) Z_{i \rightarrow j} [(s''_\beta = s'_\beta = s_\beta, \beta \neq i, k, j)(s''_k = s'_k = s_0 + \frac{1}{2}) \\
& (s''_i = s_0 + \frac{1}{2}, s''_i = s_0, s''_j = s_j - \frac{1}{2}, s''_j = s_j)(\bar{S}'')(\bar{S}')S], \quad (53)
\end{aligned}$$

where  $\theta_{ij}(s_j)$  is a factor defined as

$$\theta_{ij}(s_j) = \begin{cases} -1, & \text{if } i < j \\ (-1)^{2(s_0 + s_j)}, & \text{if } i > j \end{cases}. \quad (54)$$

We also have



$$\begin{aligned}
& \left\langle (j\nu)^0 (s''_{\beta} = s_{\beta}, \beta \neq i, k, j) (s''_i = s_0 + \frac{1}{2}, s''_k = s_0 + \frac{1}{2}, s''_j = s_j - \frac{1}{2}) (\bar{S}'') SM \left| \sum_{\sigma'} C_{k\psi\sigma'}^+ C_{j\nu\sigma'} \right. \right. \\
& \quad (s_{\beta}, \beta \neq i, k, j) (s_i = s_0 + \frac{1}{2}, s_k = s_0, s_j) (\bar{S}) SM \\
& \quad = \left\langle (s_{\beta}, \beta \neq i, k, j) (s_i = s_0 + \frac{1}{2}, s_k = s_0, s_j) (\bar{S}) SM \left| \sum_{\sigma'} C_{j\nu\sigma'}^+ C_{k\psi\sigma'} \right. \right. \\
& \quad \left. \left. \left| (j\nu)^0 (s''_{\beta} = s_{\beta}, \beta \neq i, k, j) (s''_i = s_0 + \frac{1}{2}, s''_k = s_0 + \frac{1}{2}, s''_j = s_j - \frac{1}{2}) (\bar{S}'') SM \right. \right. \\
& \quad \left. \left. = (-1)^{\nu} \theta_{kj}(s_j) Z_{k \rightarrow j} [(s''_{\beta} = s_{\beta}, \beta \neq i, k, j) (s''_i = s_i = s_0 + \frac{1}{2}) (s''_k = s_0 + \frac{1}{2}, s_k = s_0, s''_j = s_j - \frac{1}{2}, s_j) (\bar{S}'') (\bar{S}) S]. \right. \right. \quad (55)
\end{aligned}$$

Substitution of Eqs. (53) and (54) into Eq. (52) leads to the following expression:

$$\begin{aligned}
& \langle (s'_{\beta} = s_{\beta}, \beta \neq i, k, j) (s'_i = s_0, s'_k = s_0 + \frac{1}{2}, s'_j = s_j) (\bar{S}') SM | \mathbf{H}_{\text{ex-tr}}^P(\varphi, i \rightarrow j \rightarrow k) | (s_{\beta}, \beta \neq i, k, j, l) \\
& \quad (s_i = s_0 + \frac{1}{2}, s_k = s_0, s_j = s_0 + \frac{1}{2}) (\bar{S}) SM \rangle \\
& \quad = \theta_{ij}(s_j) \theta_{kj}(s_j) \sum_{\nu} \langle \psi_k \varphi_{j\nu} | \mathbf{g} | \varphi_{j\nu} \psi_i \rangle \sum_{(S'')} Z_{i \rightarrow j} [(s''_{\beta} = s'_{\beta} = s_{\beta}, \beta \neq i, k, j) (s''_k = s'_k = s_0 + \frac{1}{2}) \\
& \quad (s''_i = s_0 + \frac{1}{2}, s'_i = s_0, s''_j = s_j - \frac{1}{2}, s'_j = s_j) (\bar{S}'') (\bar{S}') S] Z_{k \rightarrow j} [(s''_{\beta} = s_{\beta}, \beta \neq i, k, j) (s''_i = s_i = s_0 + \frac{1}{2}) \\
& \quad (s''_k = s_0 + \frac{1}{2}, s_k = s_0, s''_j = s_j - \frac{1}{2}, s_j) (\bar{S}'') (\bar{S}) S]. \quad (56)
\end{aligned}$$

Comparing this formula with Eq. (51) one can see that when the "intermediate" (in the transfer processes) ion  $j$  is of the type  $d_j^{n+1}$ , both formulas give the same dependence on the site spins and on the intermediate spins. Therefore, we can combine Eqs. (56) and (51), taking also into account Eqs. (48)–(50), to obtain the following final result for the potential exchange transfer matrix element:

$$\begin{aligned}
& \langle (s'_{\beta} = s_{\beta}, \beta \neq i, k) (s'_i = s_0, s'_k = s_0 + \frac{1}{2}) (\bar{S}') SM | \mathbf{H}_{\text{ex-tr}}^P(i \rightarrow k) | (s_{\beta}, \beta \neq i, k) (s_i = s_0 + \frac{1}{2}, s_k = s_0) (\bar{S}) SM \rangle \\
& \quad = \sum_{j \neq i, k} \theta_{ij}(s_j) \theta_{kj}(s_j) \Lambda_{ijk}^P \sum_{(S'')} Z_{i \rightarrow j} [(s''_{\beta} = s'_{\beta} = s_{\beta}, \beta \neq i, k, j) (s''_k = s'_k = s_0 + \frac{1}{2}) (s''_i = s_0 + \frac{1}{2}, s'_i = s_0, s''_j = s_j - \frac{1}{2}, s'_j = s_j) (\bar{S}'') \\
& \quad (\bar{S}') S] Z_{k \rightarrow j} [(s''_{\beta} = s_{\beta}, \beta \neq i, k, j) (s''_i = s_i = s_0 + \frac{1}{2}) (s''_k = s_0 + \frac{1}{2}, s_k = s_0, s''_j = s_j - \frac{1}{2}, s_j) (\bar{S}'') (\bar{S}) S]. \quad (57)
\end{aligned}$$

Here  $\Lambda_{ijk}^P$  represent the parameters associated with the potential exchange transfer. These parameters depend on the number of the electrons in the center  $j$  as follows:

$$\Lambda_{ijk}^P = \begin{cases} \langle \psi_k \psi_j | \mathbf{g} | \psi_j \psi_i \rangle + \sum_{\nu} \langle \psi_k \varphi_{j\nu} | \mathbf{g} | \varphi_{j\nu} \psi_i \rangle, & \text{for } d_j^{n+1} \text{ ions} \\ \sum_{\nu} \langle \psi_k \varphi_{j\nu} | \mathbf{g} | \varphi_{j\nu} \psi_i \rangle, & \text{for } d_j^n \text{ ions} \end{cases} \quad (58)$$

Summation in Eq. (57) involves the sites of both types  $d_j^{n+1}$  and  $d_j^n$ , possessing spins  $s_j = s_0 + \frac{1}{2}$  and  $s_j = s_0$ , correspondingly.

Equation (57) makes it possible to build the matrix of the potential exchange transfer for the high-nuclearity MV systems containing arbitrary number of moving electrons in the case of less than half-filled  $d$  shells. The case of more than half-filled  $d$  shells can be considered quite similarly.

## X. SYMMETRY CONSIDERATION

The dimensions of the matrices to be diagonalized increase dramatically with the increase of the number of sites

and the number of electrons. That is why the problem of reducing the matrices becomes of crucial importance for the higher nuclearity MV systems. For clusters exhibiting high symmetry the most efficient way to attack this problem is to take advantage of the point symmetry arguments. Let us consider briefly how the symmetry can be added to our general approach.

Since Hamiltonian (10) is isotropic, there will be matrix elements only between states exhibiting the same values for the total spin  $S$  and its projection  $M$ , and belonging to the same irreducible representation  $\Gamma$  of the point symmetry group of the cluster. In the angular momentum approach the

$|D(\bar{S})SM\rangle$  basis [each basis function is characterized by a definite electronic distribution  $D$  and a definite set ( $\bar{S}$ ) of intermediate spins] has been used. Point symmetry operations produce interchanges of sites (permutations of the orbitals in the Slater determinants) mixing thus the  $|D(\bar{S})SM\rangle$  states with different  $D$  and ( $\bar{S}$ ) belonging however to the same  $SM$  space. The symmetry operation  $\hat{R}$  applied to an arbitrary function  $|D(\bar{S})SM\rangle$  generates a linear combination of wave functions with the same  $S$  and  $M$  values but with different distributions  $D$  and sets ( $\bar{S}$ )

$$\hat{R}|D(\bar{S})SM\rangle = \sum_{D'(\bar{S}')} G_{D'(\bar{S}'),D(\bar{S})}(\hat{R})|D'(\bar{S}')SM\rangle, \quad (59)$$

where  $G$  is the matrix of  $\hat{R}$  in the  $\{D(\bar{S})SM\}$  representation

$$G_{D'(\bar{S}'),D(\bar{S})}(\hat{R}) = \langle D'(\bar{S}')SM|\hat{R}|D(\bar{S})SM\rangle. \quad (60)$$

Therefore, the set of the wave functions  $|D(\bar{S})SM\rangle$  for each given  $S$  and  $M$  can be regarded as the basis of some representation of the cluster's symmetry group. This representation is generally speaking reducible and we denote it as  $\Gamma_r$ .

The wave functions  $|D(\bar{S})SM\rangle$  can be expressed in terms of a linear combinations of Slater determinants (Sec. III). Therefore, applying the symmetry operations to each Slater determinant of these linear combinations one can calculate all matrix elements  $G_{D'(\bar{S}'),D(\bar{S})}(\hat{R})$  and then find the characters of the representation  $\Gamma_r$

$$\chi^{\Gamma_r}(\hat{R}) = \sum_{D(\bar{S})} G_{D(\bar{S}),D(\bar{S})}(\hat{R}). \quad (61)$$

Decomposing  $\Gamma_r$  into the irreducible parts one can find all  $S\Gamma$  terms admitted by the symmetry of the system before finding their energies (an alternative method of group-theoretical classification has been recently proposed<sup>50</sup> based on the properties of the permutation group).

The next step is to construct the  $|S\Gamma M \gamma\rangle$  basis belonging to the total spin  $S$  and irreducible representation  $\Gamma$  ( $\gamma$  enumerates the basis functions of  $\Gamma$ ). This can be reached by means of the point group projection operator

$$\hat{P}_{\gamma\gamma'}^{(\Gamma)} = \frac{f_\Gamma}{g} \sum_R G_{\gamma\gamma'}^{(\Gamma)}(\hat{R})^* \hat{R}, \quad (62)$$

where  $f_\Gamma$  is the dimension of the irreducible representation  $\Gamma$ ,  $G_{\gamma\gamma'}^{(\Gamma)}(\hat{R})$  is the matrix element of the matrix of the irreducible representation  $\Gamma$  corresponding to the operation  $\hat{R}$ . The projection operator is to be applied to the arbitrary wave function  $|D(\bar{S})SM\rangle$ . Fixing the second index  $\gamma'$  we obtain  $f_\Gamma$  functions  $|S\Gamma M \gamma\gamma'\rangle$  forming the basis of the irreducible representation  $\Gamma$ . Since the second index  $\gamma'$  can take  $f_\Gamma$  values we can obtain  $f_\Gamma$  independent basis sets. Using any of these sets one can strongly reduce the dimensions of the matrices to be diagonalized. This is because in the new basis besides the diagonal matrix elements, only those off-diagonal matrix elements linking the states belonging to the repeating irreducible representations can be nonzero.

The symmetry adapted wave functions built in this way are the linear combinations of the wave functions  $|D(\bar{S})SM\rangle$  of the initial set:

$$|S\Gamma M \gamma\rangle = \frac{f_\Gamma}{g} \sum_R G_{\gamma\gamma'}^{(\Gamma)}(\hat{R}) \times \sum_{D'(\bar{S}')} G_{D'(\bar{S}'),D(\bar{S})}(\hat{R})|D'(\bar{S}')SM\rangle. \quad (63)$$

This basis set corresponds to a certain fixed  $\gamma'$ , symbol  $\gamma'$  is omitted in the labeling of  $S\Gamma$  term.

The matrix elements of the Hamiltonian (10) in the symmetry adapted basis can be represented in terms of the matrix elements of the type  $\langle D'(\bar{S}')SM|H|D(\bar{S})SM\rangle$  that have been already calculated in the previous sections.

The tetrameric cubane-type clusters provide (due to their high symmetry  $T_d$ ) a very good example illustrating the advantages of the symmetry adapted approach. Let us consider, for instance, the tetramer  $d^4-d^5-d^5-d^5$  (total spin  $S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, \frac{19}{2}$ ). For each  $S$  we have reducible representation  $\Gamma_r(S)$  with the basis  $|D(\bar{S})SM\rangle$ . So for  $S=7/2$  the basis set contains 88 states (the dimension of this representation  $\Gamma_r(S=7/2)$  is the biggest one). Following the method described above one can reduce  $\Gamma_r(S=7/2)$  to the irreducible representations of  $T_d$  group as follows:

$$\Gamma_r\left(S = \frac{7}{2}\right) \doteq 3A_1 + 5A_2 + 7E + 12T_1 + 10T_2.$$

Since only the matrix elements linking the states with the same  $\Gamma$  and  $\gamma$  can be nonvanishing, we obtain instead of the initial matrix  $88 \times 88$ , five matrices of smaller dimensions ( $3 \times 3$ ,  $5 \times 5$ ,  $7 \times 7$ ,  $12 \times 12$ , and  $10 \times 10$ ).

For the distorted cluster of  $D_{2d}$  symmetry for the same  $S=7/2$  we get

$$\Gamma_r\left(S = \frac{7}{2}\right) \doteq 10A_1 + 12B_1 + 10B_2 + 12A_2 + 22E.$$

Therefore, now we should diagonalize two matrices  $10 \times 10$ , two matrices  $12 \times 12$ , and one matrix  $11 \times 11$ . One can see that even in this case of comparatively low symmetry, the group theoretical approach provides significant simplifications of the computational procedure. The advantages of the use of symmetry adapted basis set increase with the increase of nuclearity of the system and local spins.

## XI. CONCLUDING REMARKS

The evaluation of the exchange interactions effects in localized and delocalized spin systems is quite different. Thus, in the former case it is well known that under some restrictions the full Hamiltonian may be replaced by an effective spin Hamiltonian involving the spin exchange interactions. The required computational procedure (based on the use of irreducible tensors) is well developed and allows one to express the matrix of the spin Hamiltonian in terms of spin exchange parameters and relevant spin quantum numbers. This kind of semiempirical approach can not be applied to the MV systems containing delocalized electrons because the magnetic moments on each site are not well defined. In these

systems besides the usual spin exchange coupling, there is an additional spin coupling due to electron delocalization namely double exchange that can not be expressed in terms of a spin Hamiltonian. Hence, the general form of the effective Hamiltonian for these systems is unknown. As a consequence the resolution of the double exchange problem has required until now a particular procedure for each kind of MV system.

In this paper, we have presented a new efficient and general approach and a computational procedure for the evaluation of the electronic and magnetic properties of MV clusters of arbitrary nuclearity. This approach is based on the angular momentum theory and chainlike spin coupling scheme and avoids the stage to derive a generalized effective Hamiltonian. Thus, starting from the real Hamiltonian that includes all the relevant electronic interactions, we have built directly the energy matrix. This has allowed us to express the matrix elements of double exchange in terms of one-electron transfer parameters (involving all the relevant electronic processes) and the full set of spin quantum numbers in the initial and final localized states of the MV system. In the framework of the developed approach the two-electron transfer processes and three-center interactions (exchange transfer) are considered as well.

The computational procedure is rather simple and consists of the following steps:

(1) We define the network of the  $N$  active metal sites involved in the transfer processes, and the number of delocalized electrons  $P$ ;

(2) We derive all the localized distributions  $D$  of  $P$  electrons over  $N$  sites, defining at the same time the spin on each site ( $s_0$  and  $s_0 + \frac{1}{2}$  or  $s_0 - \frac{1}{2}$ ). The  $N$  active sites are enumerated ( $j = 1, 2, \dots, N$ ); this enumeration is independent of the electronic distribution;

(3) For each electronic distribution  $D$  possessing the set of local spins  $s_1, s_2, \dots, s_N$  ( $s_j = s_0$  or  $s_0 \pm \frac{1}{2}$  depending on the distribution  $D$ ), we build the full set of spin quantum numbers:  $\tilde{S}_2, \tilde{S}_3, \dots, \tilde{S}_{N-1}$  (intermediate spins in the successive spin coupling scheme) and  $\tilde{S}_N = S$  (total spin of the system);

(4) Matrix element of the double exchange can be non-zero if two electronic distributions  $D$  and  $D'$  differ in the occupation numbers of two sites only (one-electron transfer). To evaluate this matrix element one should use Eqs. (35) and (40) substituting in these equations full sets of spin quantum numbers for the distribution  $D$  and  $D'$ . Each total spin  $S$  ( $S' = S$ ) provides a block of the full double exchange matrix;

(5) The matrices of the two-electron transfer and potential exchange transfer are also blocked according to the values of total spin  $S$ . The matrix elements are given by Eqs. (46) and (57) correspondingly. The matrix elements of all named interactions are expressed through the universal function  $Z[\dots]$  [Eqs. (36) and (37)] containing products of  $6j$  symbols.

In this paper, we have described the developed approach only. This approach is now being exploited to treat some complex MV magnetic systems as the high nuclearity MV polyoxometalate clusters<sup>1</sup> and the diphthalocyanine MV chains.<sup>19</sup> The results will be reported in future papers.

## ACKNOWLEDGMENTS

Financial supports by the European Union CHRX-CT92-0080 and the Dirección General de Ciencia y Tecnología DGICYT PB94-0998 are acknowledged. J.M.C. thanks the Generalitat Valenciana for a predoctoral grant. B.S.T. thanks the Universidad de Valencia for a visiting professor grant. A.V.P. thanks the Ministerio de Educacion y Cultura for a postdoctoral fellowship. We also thank the CIUV for its computer facilities.

- <sup>1</sup>J. B. Goodenough, *Prog. Solid State Chem.* **5**, 145 (1971).
- <sup>2</sup>M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates* (Springer, Berlin, 1983); M. T. Pope and A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **30**, 34 (1991).
- <sup>3</sup>*Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-retroviral Activity*, edited by M. T. Pope and A. Müller (Kluwer, The Netherlands, 1994).
- <sup>4</sup>L. C. W. Baker, *Advances in the Chemistry of Coordination Compounds* (MacMillan, New York, 1961), p. 604.
- <sup>5</sup>E. Coronado and C. J. Gomez-García, *Comments Inorg. Chem.* **17**, 255 (1995).
- <sup>6</sup>G. Blondin and J. J. Girerd, *Chem. Rev.* **90**, 1359 (1989).
- <sup>7</sup>L. Noodleman, *Inorg. Chem.* **27**, 3677 (1988).
- <sup>8</sup>J. Jordanov, E. K. H. Roth, P. H. Fries, and L. Noodleman, *Inorg. Chem.* **29**, 4288 (1990).
- <sup>9</sup>L. Noodleman, *Inorg. Chem.* **30**, 246 (1991); **30**, 256 (1991).
- <sup>10</sup>L. Banci, I. Bertini, F. Briganti, C. Luchinat, A. Scozzafava, and M. V. Oliver, *Inorg. Chem.* **30**, 4517 (1991).
- <sup>11</sup>L. Noodleman and E. J. Baerends, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 2316 (1984).
- <sup>12</sup>L. Cai and R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7177 (1994).
- <sup>13</sup>V. Papaefthymiou, J. J. Girerd, L. Moura, and E. Münck, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 4703 (1987).
- <sup>14</sup>E. L. Bominaar, S. A. Borshch, and J. J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 5362 (1994).
- <sup>15</sup>E. L. Bominaar, Z. Hu, E. Münck, J. J. Girerd, and S. A. Borshch, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6976 (1995).
- <sup>16</sup>C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- <sup>17</sup>P. W. Anderson and H. Hasegawa, *Phys. Rev.* **100**, 675 (1955).
- <sup>18</sup>P. G. de Gennes, *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- <sup>19</sup>J. J. Girerd, V. Papaefthymiou, K. K. Surerus, and E. Münck, *Pure Appl. Chem.* **61**, 805 (1989).
- <sup>20</sup>J. J. Girerd, *J. Chem. Phys.* **79**, 1766 (1983).
- <sup>21</sup>M. Drillon, G. Pourroy, and J. Darriet, *Chem. Phys.* **88**, 27 (1984).
- <sup>22</sup>M. I. Belinskii, V. Ya. Gamurar, and B. S. Tsukerblat, *Phys. Status Solidi B* **135**, 189, 555 (1986).
- <sup>23</sup>G. Pourroy, E. Coronado, M. Drillon, and R. Georges, *Chem. Phys.* **104**, 73 (1986).
- <sup>24</sup>M. I. Belinskii, *Mol. Phys.* **60**, 793 (1987); *Soviet Phys. Solid State* **27**, 1761 (1985).
- <sup>25</sup>C. J. Gomez-García, E. Coronado, and G. Pourroy, *J. Appl. Phys.* **67**, 5992 (1990).
- <sup>26</sup>C. J. Gomez-García, E. Coronado, R. Georges, and G. Pourroy, *Physica B* **182**, 18 (1992).
- <sup>27</sup>B. S. Tsukerblat, A. V. Palii, H. M. Kishinevskii, V. Ya. Gamurar, and A. S. Berengolts, *Phys. Lett.* **158**, 341 (1991); *Mol. Phys.* **76**, 1103 (1992).
- <sup>28</sup>B. S. Tsukerblat, M. I. Belinskii, V. E. Fainzil'berg, in *Soviet Scientific Reviews, Chemistry Reviews*, edited by M. E. Vol'pin (Overseas Science New York, 1987), p. 337.
- <sup>29</sup>J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, and B. S. Tsukerblat, *Chem. Phys.* **177**, 1 (1993).
- <sup>30</sup>M. I. Belinskii, B. S. Tsukerblat, S. A. Zaitsev, and I. S. Belinskaya, *New J. Chem.* **16**, 791 (1992); A. V. Palii, S. M. Ostrovsky, and B. S. Tsukerblat, *ibid.* **16**, 943 (1992).
- <sup>31</sup>J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, R. Georges, and C. J. Gomez-García, *J. Magn. Magn. Mater.* **104**, 955 (1992).
- <sup>32</sup>J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente, E. Coronado, R. Georges, and B. S. Tsukerblat, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 197 (1995); J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente, E. Coronado, R. Georges, H. Kishinevsky, S. I. Klokishner, S. M. Ostrovskii, A. V. Palii, and B. S. Tsukerblat, *ibid.* **140-144**, 1807 (1995).
- <sup>33</sup>J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, R. Georges, and C. J. Gomez-García, *Chem. Phys.* **166**, 139 (1992).

- <sup>34</sup>J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, R. Georges, and C. J. Gomez-García, *Chem. Phys.* **177**, 15 (1993).
- <sup>35</sup>J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente, E. Coronado, R. Georges, and B. S. Tsukerblat, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.* **274**, 193 (1995).
- <sup>36</sup>A. J. Marks and K. Prassides, *J. Chem. Phys.* **98**, 4805 (1993).
- <sup>37</sup>C. J. Gomez-García, C. Gimenez-Saiz, S. Triki, E. Coronado, P. Le Magueres, L. Ouahab, L. Ducasse, C. Sourisseau, and P. Delhaes, *Inorg. Chem.* **34**, 4139 (1995).
- <sup>38</sup>J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M. H. Ehangbo, in *Organic Superconductors, Synthesis, Structure, Properties, and Theory*, edited by R. N. Grimes (Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992).
- <sup>39</sup>J. L. Paillaud, M. Drillon, A. De Cian, J. Fischer, R. Weiss, and G. Villeneuve, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 244 (1991).
- <sup>40</sup>B. S. Tsukerblat and M. I. Belinskii *Magnetochemistry and Radiospectroscopy of Exchange Coupled Clusters* (Kishinev, Pub. Stiinta, 1983) (Russian).
- <sup>41</sup>A. Bencini and D. Gatteschi, *Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems* (Springer, Berlin, 1990).
- <sup>42</sup>O. Kahn, *Molecular Magnetism* (VCH, New York, 1993).
- <sup>43</sup>D. A. Varshalovich, A. N. Moskalev, and V. K. Khersonskii, *Quantum Theory of Angular Momentum* (World Scientific, Singapore, 1988).
- <sup>44</sup>J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente, E. Coronado, and B. S. Tsukerblat, *Chem. Phys.* **195**, 1, 17, 29 (1995).
- <sup>45</sup>D. Gatteschi and B. S. Tsukerblat, *Mol. Phys.* **79**, 121 (1993); A. L. Barra, D. Gatteschi, B. S. Tsukerblat, J. Doring, A. Müller, and L. C. Brunel, *Inorg. Chem.* **31**, 5132 (1992).
- <sup>46</sup>G. Blondin, J. J. Girerd, in *Mixed Valency Systems: Applications in Chemistry, Physics and Biology*, edited by K. Prassides (Kluwer, Dordrecht, 1991), p. 353.
- <sup>47</sup>G. Blondin, S. Borshch, and J. J. Girerd, *Comments Inorg. Chem.* **12**, 315 (1992).
- <sup>48</sup>J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, R. Georges, A. V. Pali, and B. S. Tsukerblat, *Chem. Phys. Lett.* **249**, 7 (1996).
- <sup>49</sup>J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, R. Georges, A. V. Pali, and B. S. Tsukerblat (unpublished).
- <sup>50</sup>V. P. Coropceanu, M. E. Guerrero, and V. Ia. Gamurari, *Mol. Phys.* **86**, 185 (1995).



**Artículo 9**

J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, B.S. Tsukerblat

**“High nuclearity mixed-valence magnetic clusters: Theoretical study of the spin coupling in the C<sub>60</sub><sup>2-</sup> fulleride ion”**

Chem. Phys. Lett. 283 (1998) 363.



13 February 1998

CHEMICAL  
PHYSICS  
LETTERS

Chemical Physics Letters 283 (1998) 363–367

## High nuclearity mixed-valence magnetic clusters: theoretical study of the spin coupling in the $C_{60}^{2-}$ fulleride ion

Juan J. Borrás-Almenar, Juan M. Clemente-Juan, Eugenio Coronado,  
Boris S. Tsukerblat<sup>1</sup>

*Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Química, Universidad de Valencia, C / Doctor Moliner 50, 46100 Burjassot, Spain*

Received 3 November 1997

### Abstract

The problem of delocalization of a pair of electrons over the fullerene  $C_{60}$  is considered, with the aim of elucidating the nature of the ground spin state, as well as the structure of the low-lying energy levels in this mixed-valence molecule  $C_{60}^{2-}$ . A model that considers the Coulomb interactions between the two extra electrons, as well as the two single-electron transfer processes involved in the electron delocalization, is developed. The influence of these electronic parameters on the spectrum of the low-lying energy levels is discussed. We find that the ground state is always a spin singlet, whatever the relative values of these parameters are. © 1998 Elsevier Science B.V.

### 1. Introduction

Since the discovery of superconductivity [1,2] and ferromagnetism [3] in fulleride salts much attention has been focused on the electronic structures and magnetic properties of the individual fulleride ions  $C_{60}^{n-}$  ( $n = 1, 2, 3$ ). Although the  $C_{60}^-$  and  $C_{60}^{3-}$  anions display the expected paramagnetic properties associated with a spin doublet  $S = 1/2$  ground state, the nature of the ground spin state as well as the ground state-excited states separations in  $C_{60}^{2-}$  are still controversial. Thus, the addition of 2 electrons to the 3-fold degenerate  $t_{1u}$  LUMO of  $C_{60}$  leads to the expectation of a triplet ground state, according to

Hund's rule. However, this simple picture is complicated by a number of factors such as the presence of multiple low-lying excited states, open-shell electronic configurations and Jahn–Teller instabilities. When these effects are taken into account more of the molecular orbital calculations favor a singlet ground state [4–8] than a spin triplet [9,10]. The experimental evidence is also ambiguous. Thus, while for Reed et al. [11] there is convincing spectroscopic and magnetic evidence supporting the fact that  $C_{60}^{2-}$  anion has a paramagnetic ground state in both solution and the solid state, for Eaton et al. [12] the ground state of  $C_{60}^{2-}$  in solution is diamagnetic with a singlet–triplet splitting of  $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ . The gross physical picture of  $C_{60}^{2-}$  that emerges from all these theoretical and experimental data is that: (1) the two extra electrons are delocalized in molecular orbitals that are spatially quite segregated; and (2) the ground

<sup>1</sup> On leave from the Quantum Chemistry Department, Institute of Chemistry, Academy of Sciences of Moldova. 277028 Kishinev (Moldova)

singlet and triplet states are close in energy, so as it is difficult to establish which is lower.

As a part of our efforts to understand the electronic structures and magnetic properties of multi-electronic mixed-valence (MV) systems of high nuclearity it seemed of interest to us to treat the  $C_{60}^{2-}$  anion. In this context  $C_{60}^{2-}$  may be viewed as a giant MV carbon cluster in which the two extra electrons are delocalized over the sixty equivalent sites of  $C_{60}$ . The problem in hand then consists in studying how the electron transfer processes over the sixty sites influence the spin coupling between these two electrons. To treat MV molecules of such a big size is a challenge in mixed-valence theory. For the most part these calculations were restricted to comparatively simple MV magnetic systems, i.e. dimers, trimers and tetramers, which are of interest to study the interplay between double exchange and magnetic exchange in clusters [13]. Recently higher nuclearity MV clusters with complex topologies were also investigated. The larger clusters calculated so far were the MV polyoxometalates with Keggin and Dawson-Wells structures, containing two extra electrons delocalized over twelve metal sites [14–16].

## 2. Results and discussion

In 1996 we proposed a new general approach, based on an extended Hubbard-type model, to solve the problem of the electronic interactions in arbitrary nuclearity MV systems possessing arbitrary number of itinerant electrons [17]. This computational approach is used here to solve the problem of two electrons distributed over the sixty carbon cluster sites. According to the physical picture described above, the following electronic interactions are considered: (1) the Coulomb interactions between the two delocalized electrons,  $U_i$ , that tend to keep the electrons on fairly well-separated C atoms; and (2) the electron transfer (or resonance) integrals,  $t$  and  $t'$ , which account for the electron hopping between two neighboring sites, thus promoting the electron delocalization in the anion.

In view of the 23 different C···C distances within the  $C_{60}$  molecule, different Coulomb repulsions for the electronic pair are expected to be present. A rough estimate of these Coulombic ener-

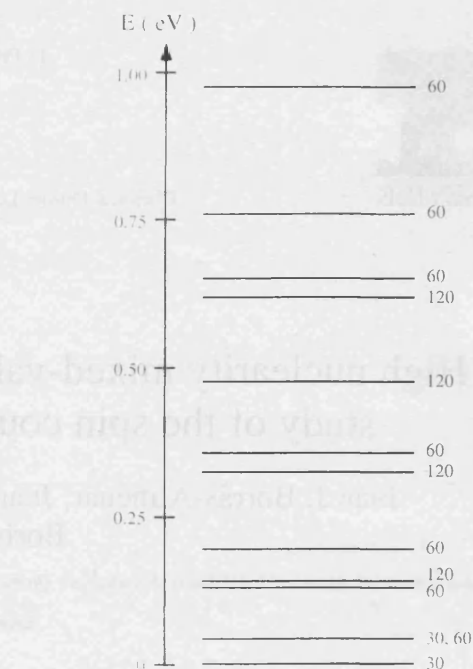


Fig. 1. Effect of the interelectronic Coulomb repulsions in the  $C_{60}^{2-}$  electronic structure.

gies can be obtained by using a point charge model for the electronic density distribution, which neglects shielding effects. The repulsions should be given approximately by  $e^2/r$ . 1770 different distributions of the two electrons over the sixty sites are possible, which are grouped into 23 energy levels according to

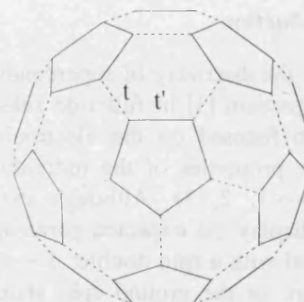


Fig. 2. Scheme of the two kinds of C–C bonds present in the  $C_{60}$  molecule and the associated electron transfer parameters. All pentagon sides are denoted by a single bond ( $r \approx 1.46 \text{ \AA}$ ), while all the other sides (which are those sides of the hexagons that are not shared by a pentagon) are denoted by a double bond and are of shorter length ( $r \approx 1.40 \text{ \AA}$ ).

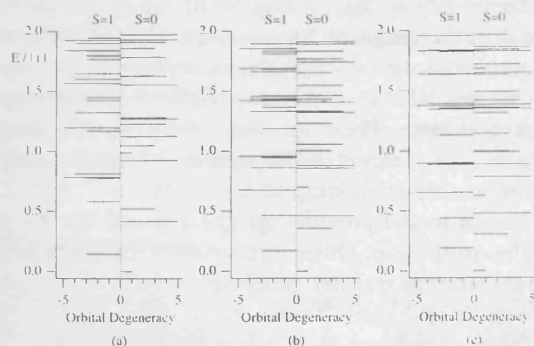


Fig. 3. Low-lying energy levels of the  $C_{60}^{2-}$  for  $t = t'$  and three representative values of the ratio  $U/|t|$ : 0.1 (a), 1 (b) and 5 (c).

the intersite distances. The resulting energy spectrum is depicted in Fig. 1. The ground state corresponds to those configurations in which the two electrons are perfectly correlated so that they remain as far apart as possible in opposite sites of the fullerene structure ( $r \approx 7.0 \text{ \AA}$ ). The estimated Coulomb energy is  $U_{23} = 2.1 \text{ eV}$ . In the highest excited state the two electrons are on adjacent sites ( $r \approx 1.4 \text{ \AA}$ ). The estimated Coulomb repulsion at that distance is  $U_1 = 10 \text{ eV}$ . We will refer to this maximum energy as  $U$ . Each one of the 1770 possible configurations is formed by a spin singlet and a spin triplet which are degenerate. When the electron transfer processes are taken into account a mixture among these configurations occurs that results in a splitting of these spin states and therefore in an effective spin–spin coupling. In the present case two different transfer integrals, namely  $t$  and  $t'$ , need to be considered to account for the short and long C–C bonds present in the structure (Fig. 2).

The low-lying energy levels of the two-electron MV molecule for different values of the ratio  $U/|t|$ , where  $U$  corresponds to the nearest-neighbor Coulomb repulsion, are plotted in Fig. 3. In all the relevant cases, i.e. for  $|t| > U$  ( $U/|t| = 0.1$ ),  $t \approx U$  ( $U/|t| = 1$ ) and  $|t| < U$  ( $U/|t| = 5$ ), the ground state is a singlet spin state  $S = 0$  and the first excited state is a spin triplet  $S = 1$  which is also triply degenerate from the orbital point of view. Interestingly, the presence of more than one spin triplet close to the spin singlet is required to explain the more than one EPR signal observed in the low-temperature solution spectra of the  $C_{60}^{2-}$  ion [11]. As we can see in Fig. 3

the ratio  $U/|t|$  affects the order of the energy levels close to the  $S = 0$  ground level. Thus, when the electron transfer is the leading parameter ( $U/|t| = 0.1$ ), the third energy level corresponds to a 5-fold degenerate orbital multiplet with  $S = 0$ , while weaker transfer parameters or strong Coulomb repulsions stabilize a 3-fold degenerate orbital multiplet with  $S = 0$  (cases  $U/|t| = 1$  and 5). In the former case (strong electron transfer) the three deeper energy states can be identified to those coming from the configuration  $(t_{1u})^2$ :  $^1A_g$ ,  $^3T_{1g}$  and  $^1H_g$ , in strict analogy with the low-lying multiplets derived from molecular orbital calculations under icosahedral symmetry [10]. The above structure of the levels as well as the orbital degeneracies are maintained even when two different transfer parameters  $t$  and  $t'$  are considered.

The singlet–triplet energy gap  $\Delta_{ST}$  depends then on the ratio  $U/|t|$  and on the ratio  $t'/t$ . Such a variation is reported in Figs. 4 and 5. Setting  $t = t'$  we can see in Fig. 4 that  $\Delta_{ST}$  is a maximum in the strong electron transfer limit ( $|t| \gg U$ ) and decreases as the electron repulsion is increased. This result can be understood, bearing in mind that in the strong electron transfer limit, the transfer is more efficient in mixing the states resulting from the Coulomb repulsion, while in the strong electron repulsion limit the two electrons are fully localized on two separate sites and singlet and triplet become degenerate. It is worth noticing however that the decrease of  $\Delta_{ST}$  with  $U$  is smooth. In a range as wide as  $0 < U/|t| < 5$   $\Delta_{ST}$  varies from  $0.193|t|$  to  $0.145|t|$ , a change that represents a 25% decrease, only; for the intermediate value  $U/|t| = 1$  this variation is 10%. That means

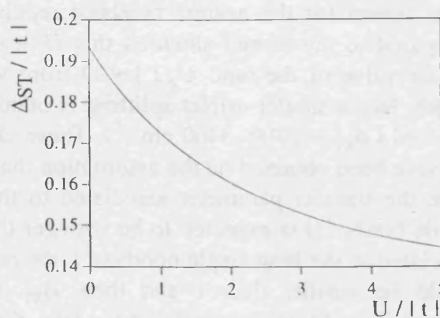


Fig. 4. Variation of the singlet–triplet energy gap with the ratio  $U/|t|$  for  $t = t'$ .

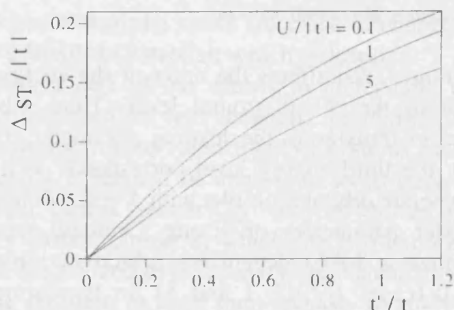


Fig. 5. Influence of the ratio between the two electron transfer parameters  $t$  and  $t'$  on the singlet–triplet energy gap for different values of  $U/|t|$ .

that the singlet–triplet energy gap  $\Delta_{ST}$  is slightly sensitive to the Coulomb repulsion and solely depends on the electron transfer parameter ( $\Delta_{ST} \propto |t|$ ). The influence of the ratio  $t'/t$  on the  $\Delta_{ST}$  gap is plotted in Fig. 5 for different values of  $U/|t|$ . We observe that in all cases  $\Delta_{ST}$  decreases as the ratio  $t'/t$  diminishes, vanishing when  $t'$  is zero. This variation is approximately linear in the range of interest ( $0 < t'/t < 1$ ).

The above considerations allow us to estimate the singlet–triplet splitting. Taking the  $U$  value deduced from the point charge model ( $U \approx 10 \text{ eV} \equiv 80,000 \text{ cm}^{-1}$ ) and the transfer parameters previously reported for this molecule ( $t \approx -2$  to  $2.5 \text{ eV}$ ) [18,19], a ratio  $U/|t| \approx 4$ – $5$  results, from which we obtain  $\Delta_{ST} = 2400$ – $2900 \text{ cm}^{-1}$ . Actually, the Coulomb repulsions may be a bit smaller due to screening effects. Semiempirical quantum calculations performed from an effective ‘atomic’ model in which the two electrons occupy an ‘effective’ orbital, gave an averaged Coulomb repulsion in  $C_{60}^{2-}$  equal to  $3.1 \text{ eV}$  [10]. This value might be expected to be a lower bound for the nearest neighbor repulsion  $U$ . Compared to the former situation this  $U$  leads to a smaller value of the ratio  $U/t$  ( $\sim 1$ ) from which a slightly larger singlet–triplet splitting is obtained, as expected ( $\Delta_{ST} = 2700$ – $3400 \text{ cm}^{-1}$ ). These  $\Delta_{ST}$  values have been obtained on the assumption that  $t = t'$ . Since the transfer parameter associated to the short double bonds ( $t$ ) is expected to be stronger than that associated to the long single bonds ( $t'$ ), the ratio  $t'/t$  should be smaller than 1 and then  $\Delta_{ST}$  will be reduced (Fig. 5). For example, if we take  $t'/t = 0.5$

$\Delta_{ST}$  is reduced to almost half of the original value. The resulting  $\Delta_{ST}$  values seem reasonable as they are in the range of those computed from molecular orbital calculations that place a triplet excited state at  $650 \text{ cm}^{-1}$  [7] or  $1500 \text{ cm}^{-1}$  [4,8] above the singlet ground state. These are also consistent with indications from recent EPR studies which estimate a singlet–triplet splitting of  $600 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$  [12]. The present model provides an upper bound for the singlet–triplet gap. Other electronic effects (such as the two-electron transfer processes and the three-center interactions) and vibronic effects (such as the Jahn–Teller distortion) have not been considered by the model. The role of these factors will be that of splitting the 3-fold degenerate spin triplets diminishing the gap between the lower spin triplet and the spin singlet.

### 3. Conclusions

In the present work we have calculated the electronic structure of the low-lying energy levels of the  $C_{60}^{2-}$  ion from a model that takes into account the Coulomb repulsions between the two extra electrons as well as the single-electron transfer processes between neighboring sites. The most significant results derived from the model are:

(1) The delocalization of these two extra electrons over the fullerene molecule results in an effective antiferromagnetic coupling between the two spins, whatever the relative values of  $t$ ,  $t'$  and  $U$  are. However, the low-lying energy spectrum is significantly different from that of a simple dimer of spins  $1/2$ . In fact, for an icosahedral symmetry the first excited-state is formed by three degenerate spin triplets.

(2) The magnitude of the singlet–triplet energy gap is mainly determined by the electron transfer parameters, being almost independent of the Coulomb repulsions.

In the context of mixed-valence theory, the  $C_{60}^{2-}$  ion illustrates how the symmetry topology and nuclearity of a MV cluster determines the type of spin coupling between the delocalized electrons as well as the energy spectrum. Thus, whereas in the present case this coupling has been found to be always

antiferromagnetic (the spin singlet is the ground state), in the MV polyoxometalate clusters with Keggin and Dawson-Wells structures the electron transfer processes can stabilize either the ferromagnetic or the antiferromagnetic spin states, depending on the relative values of the transfer parameters.

### Acknowledgements

Financial support by the Spanish Dirección General de Investigación Científica y Técnica (Grant PB94-0998) is acknowledged. BST thanks the BBV for a visiting professorial grant. JMC thanks the Generalitat Valenciana for a predoctoral grant. We also thank the CIUV for the computer facilities.

### References

- [1] A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez, A.R. Kortan, *Nature (London)* 350 (1991) 600.
- [2] A.F. Hebard, *Physica B* 197 (1994) 544.
- [3] P.M. Allemand, K.C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Gruner, J.D. Thompson, *Science* 253 (1991) 301.
- [4] F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 2909.
- [5] G. Corongiu, E. Clementi, *Int. J. Quantum Chem.* 42 (1992) 1185.
- [6] S. Larsson, L. Rodriguez-Monge, *Int. J. Quantum Chem.: Quant. Chem. Symp.* 23 (1993) 655.
- [7] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* 210 (1993) 159.
- [8] K. Yamaguchi, S. Hayashi, M. Okumura, M. Nakano, W. Mori, *Chem. Phys. Lett.* 226 (1994) 372.
- [9] V. de Coulon, J.L. Martins, F. Reuse, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13671.
- [10] R.L. Martin, J.P. Ritchie, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 4845.
- [11] P.D.W. Boyd, P. Bhyrappa, P. Paul, J. Stinchcombe, R.D. Bolskar, Y. Sun, C.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 2907.
- [12] P.C. Trulove, R.T. Carlin, G.R. Eaton, S.S. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 6265.
- [13] J.J. Borrás-Almenar, E. Coronado, R. Georges, B.S. Tsukerblat, Molecular magnetism: from molecular assemblies to the devices, in: E. Coronado, P. Delhaes, D. Gatteschi, J.S. Miller (Eds.), *NATO ASI Series, Vol. 321*, Kluwer, Dordrecht, 1996 (and references therein).
- [14] J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *Chem. Phys.* 195 (1995) 1.
- [15] J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *Chem. Phys.* 195 (1995) 16.
- [16] J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, B.S. Tsukerblat, *Chem. Phys.* 195 (1995) 29.
- [17] J.J. Borrás-Almenar, J.M. Clemente, E. Coronado, A.V. Palii, B.S. Tsukerblat, R. Georges, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 6892.
- [18] E. Manousakis, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 10991.
- [19] Z.G. Yu, X. Sun, K. Nasu, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 7451.



Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha, acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de D. JUAN MODESTO CLEMENTE JUAN la calificación de APTO CUM LAUDE

Valencia, a 1 de Junio de 1978

El Secretario,

El Presidente

*Juan Modesto Clemente Juan*

*[Signature]*



Nº 511 del Registre de Facultat