

INTERACCION DE INTERCAMBIO MAGNETICO EN DIMEROS METALICOS CON PUENTE DE HALOGENOS

R. Lemus y A. Garritz

División de Estudios de Posgrado, Fac. de Química, U.N.A.M.
04510 México, D.F.

(recibido abril 11, 1984; aceptado agosto 21, 1984)

RESUMEN

Se ha empleado la técnica de dispersión múltiple con intercambio estadístico para calcular los estados con acoplamiento paralelo y antiparalelo de los espines de un dímero de Ru(II) con dos ligantes cloro puente. El método de orbitales moleculares espaciales con espines no apareados ha permitido el cálculo de estos estados moleculares con espines localizados. La constante de acoplamiento magnético de Heisenberg resultó positiva, lo que indica un estado ferromagnético estable. Se concluye que sólo la presencia de ligantes adicionales con características de donadores sigma suaves, o fuertes aceptores π puede determinar la estabilización del arreglo antiparalelo para esta clase de complejos metálicos.

ABSTRACT

The non-paired spins spatial molecular orbitals method with statistical exchange multiple scattering techniques has been used to calculate the parallel and antiparallel spin states of a dimeric Ru(II) cluster with a μ -chloro bridge. The Heisenberg magnetic coupling constant $J_{\text{Ru-Ru}}$ resulted to be positive, which is consistent with a stable ferromagnetic state. It is concluded that the presence of another soft sigma-donor or high pi-acceptor ligands is determinant to stabilize an anti-ferromagnetic stable ground state for this kind of metal complexes.

1. INTRODUCCION

Resulta sumamente interesante la atención que ha venido despertando el estudio de la interacción de intercambio en compuestos diméricos de coordinación, debido a su importancia para las teorías de la unión química y la interacción magnética.⁽¹⁾ En algunos de estos compuestos la distancia intermetálica es semejante a la existente en los sólidos metálicos, así que se presenta una interacción magnética directa. Sin embargo, en otros complejos, la interacción se lleva a cabo aun a través de ligantes puenteantes (superintercambio).

La contribución a la interacción de intercambio que generalmente se emplea es la sugerida originalmente por Heisenberg, Dirac y Van Vleck⁽²⁾:

$$\hat{H} = -2 J_{AB} \hat{\mathbf{S}}_A \cdot \hat{\mathbf{S}}_B \quad , \quad (1)$$

donde J_{AB} es la constante de acomplamiento de intercambio para la interacción intracúmulo entre los átomos A y B, con operadores de espín total $\hat{\mathbf{S}}_A$ y $\hat{\mathbf{S}}_B$, respectivamente.

Es sumamente frecuente encontrar la estimación empírica de la constante J_{AB} a partir de un conjunto de datos experimentales de susceptibilidad magnética contra temperatura, mediante su ajuste a la ecuación de Bleany-Bowers⁽³⁾ u otra equivalente. De esta forma ha sido posible determinar la influencia de estructura y sustituyentes sobre la constante J_{AB} . Sin embargo, la explicación teórica de tales tendencias no ha recibido un tratamiento teórico completo y formal. En este terreno, los primeros esfuerzos se dieron a partir del método de EH (Hückel extendido⁽⁴⁾), donde

J_{AB} se calcula de los valores propios y de ciertas integrales electrónicas. Keller y uno de los autores⁽⁵⁾ calcularon, con una muy buena aproximación, la constante de acoplamiento para el hierro metálico a partir de un modelo simple de un átomo rodeado del potencial efectivo de sus capas de vecinos cercanos, con cierta polarización del espín. Recientemente, Gubanov⁽⁶⁾ ha empleado el método variacional discreto para calcular J en el MnO. Ginsberg⁽⁷⁾ fue el primero que obtuvo constantes de acoplamiento por medio del método autoconsistente de dispersión múltiple con intercambio estadístico $X_{\alpha}(MS - X_{\alpha})$. De acuerdo con Ginsberg, a partir del hamiltoniano (1) es posible escribir en forma explícita la constante J_{AB} en función de la diferencia de energía total para dos estados de espín puro:

$$J_{AB} \approx \frac{E(S) - E(S')}{S'(S'+1) - S(S+1)}, \quad (2)$$

donde S y S' corresponden a dos valores del espín total del dímero. En particular, Ginsberg empleó la Ec. (2) para los estados a) de máxima multiplicidad ($S = S_{\max}$), correspondiente a un arreglo paralelo de los espines en los átomos metálicos del dímero y b) del espín total cero ($S' = 0$). Sin embargo, para el cálculo de este último, utilizó un potencial espín restringido ($V^{\uparrow} = V^{\downarrow}$), lo que representa una muy pobre aproximación para el estado con acoplamiento antiparalelo en el dímero.

En este trabajo, los autores presentamos los resultados J_{AB} obtenidos a través de un mejor cálculo del estado de espines localizados antiparalelamente, por medio de orbitales moleculares espaciales con espines no apareados (OMEENA)⁽⁸⁾, método que fue simultáneamente publicado por Noodelman y Norman⁽⁹⁾ con el nombre de "enlace valencia- X_{α} " ($X_{\alpha} - VB$).

2. ORBITALES MOLECULARES ESPACIALES CON ESPINES NO APAREADOS (OMEENA)

En su forma usual, ya sea con un potencial espín restringido o polarizado, el método $MS-X_{\alpha}$ ha permitido alcanzar resultados razonables para multitud de propiedades electrónicas y espectrales de complejos y cúmulos metálicos. Sin embargo, a fin de calcular constantes de intercambio magnético, es necesario representar de una mejor manera la densidad de es

pín sobre los átomos metálicos. Ello no puede lograrse, como es sabido, mediante el esquema convencional de orbitales moleculares (OM). Aun en el caso de la molécula de H_2 , la descripción OM conduce al límite incorrecto de disociación, pues no permite soluciones con segregación del espín entre los átomos de hidrógeno. En nuestro caso, donde los átomos metálicos están a más de 7 Å por la presencia de un puente de halógenos, el superintercambio no estará propiamente descrito si no se permite la segregación del espín, para lo cual basta romper la simetría en la molécula dimérica; de tal forma que los dos centros metálicos no sean equivalentes.

En síntesis, el método OMEENA consiste en la reducción de la simetría de la molécula dimérica, mediante la eliminación de aquella (o aquellas) operación de simetría que intercambia los átomos metálicos, en cuyo interés se centra el estudio de la interacción magnética. En segundo término, para el cálculo del estado con $S' = 0$, se impone la siguiente restricción para el potencial de las ecuaciones monoeléctricas:

Si \mathbf{r}_A y \mathbf{r}_B son dos puntos del espacio para los cuales la operación de simetría que se desea eliminar, que denominaremos S_n^k , satisface

$$\mathbf{r}_A = S_n^k \mathbf{r}_B, \quad (3)$$

entonces

$$V^\uparrow(\mathbf{r}_B) = V^\downarrow(\mathbf{r}_A) \quad . \quad (4)$$

Se han incluido potencias de un eje impropio S_n para poder abarcar los casos de inversión, reflexión, rotación C_2 y otros, no tan comunes.

Dada la simetría que genera la restricción (4), basta con resolver las ecuaciones monoeléctricas para una de las componentes del espín. Las funciones de onda y la densidad electrónica para la segunda componente del espín puede generarse directamente a través de la relación

$$\rho^\downarrow(\mathbf{r}_B) = \rho^\uparrow(S_n^k \mathbf{r}_B) \quad . \quad (5)$$

Esto convierte el caso de espines antiparalelos equivalente (desde el punto de vista de cálculo), a uno con espín restringido, salvo que la polari-

zación del espín ha sido incluida explícitamente.

En la Tabla I se indica la reducción de simetría sobre algunos ejemplos de grupos puntuales.

TABLA I

(El eje principal contiene a los átomos metálicos).

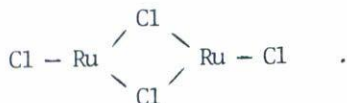
Grupo puntual original	Elemento o elementos de simetría eliminados	Nuevo grupo puntual	Posible conexión entre ellos
C_i	i	C_1	$C_i = C_i \otimes C_1$
D_n	$C_2 \perp C_n$	C_n	
C_{nh}	σ_h	C_n	$C_{nh} = C_n \otimes C_s$
D_{nh}	$\sigma_h; C_2 \perp C_n$	C_{nv}	$D_{nh} = D_n \otimes C_s$
D_{nd}	$C_2 \perp C_n; S_{2n}^{2k+1}$ $k = 0, 1, \dots, n-1$	C_{nv}	
S_4, S_6	$S_4^k; S_6^k$ $k = 2\ell + 1; \ell$ entero	$S_4 \rightarrow C_2$ $S_6 \rightarrow C_3$	

Según ha sido mencionado⁽⁸⁾, mediante este modelo se incluye una buena parte de la correlación electrónica, dentro de los métodos de dispersión múltiple, sin introducir variaciones arbitrarias del parámetro α del intercambio. El equivalente, dentro de los métodos *ab-initio*, es el método Hartree-Fock no restringido (HFNR), con simetría rota. Dentro de este esquema, Benard⁽¹⁰⁾ calculó el dímero $Cr_2(O_2CH)_4$, resultando su energía total 0.25 hartrees menor que la del Hartree-Fock restringido.

3. DESCRIPCIÓN DE LOS CÁLCULOS Y RESULTADOS

Se utilizó el método de dispersión múltiple con una partición espacial de esferas truncadas⁽¹¹⁾ y con la expresión universal $X_{\alpha\beta}$ para el

intercambio⁽¹²⁾, sobre el cúmulo Ru_2Cl_4 :

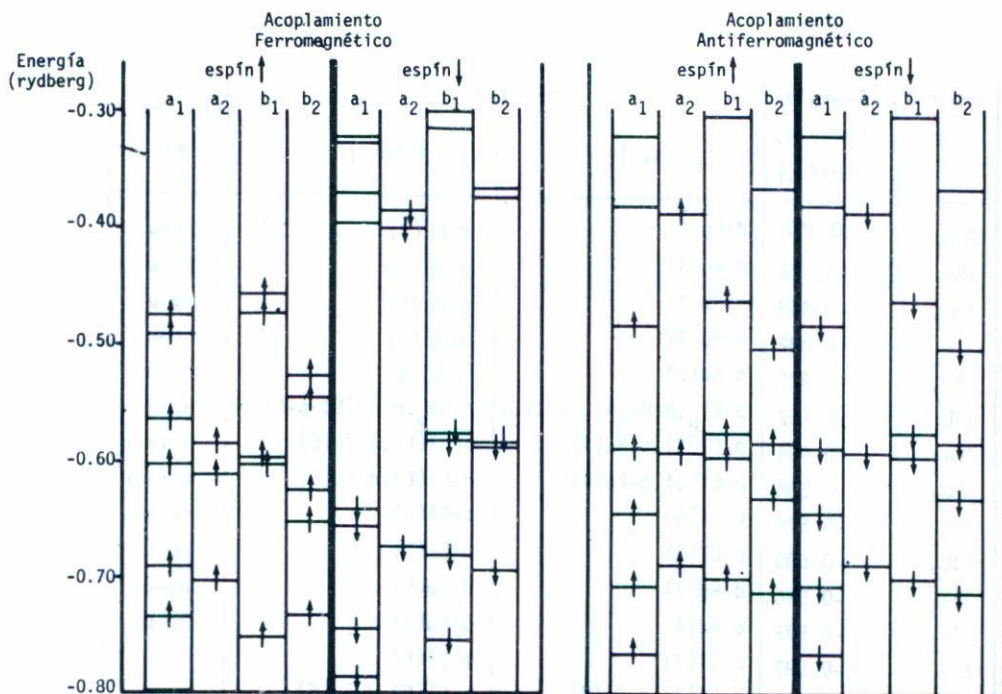


Se obtuvieron resultados tanto para el estado de máxima multiplicidad del espín como para el arreglo antiparalelo de espines en los rutenios. En ambos cálculos se introdujo la "simetría rota" C_{2v} . Los demás parámetros de cálculo fueron los mismos que los utilizados por Vela y Garritz.⁽¹³⁾ Otros cálculos similares sobre otros sistemas han sido reportados recientemente.⁽¹⁴⁾

En la Fig. 1 se muestran los más altos niveles de energía para el cúmulo Ru_2Cl_4 , con simetría C_{2v} , tanto para el arreglo antiparalelo 1A_1 , como para el paralelo, 9A_1 . Para el primero, todo orbital de un cierto espín (localizado mayoritariamente en un rutenio) es energéticamente de generado con su imagen del otro espín (con localización en el otro rutenio). Este cálculo puede compararse al de dos centros-espín que interactúan, cada uno con un espín neto de dos.

En la Tabla II presentamos todos los niveles de valencia para ambos estados; indicando tanto la energía como el carácter de cada orbital. Las energías totales obtenidas para el estado 1A_1 y 9A_1 fueron de -21,438.132 y -21,438.136 rydbergs, respectivamente. Con estas energías obtenemos -0.004 rydbergs para la diferencia $\Delta E = E(S=4; ^9A_1) - E(S=0; ^1A_1)$, y mediante (2) la constante de acoplamiento resulta $J_{AB} \approx 22 \text{ cm}^{-1}$. Esta diferencia de energías es del orden de milésimas de rydberg, mientras que las energías totales son del orden de decenas de miles de rydbergs, por lo cual esta diferencia no es confiable. Por esta razón, se hizo el cálculo del estado de transición de Slater^(7,15). De acuerdo con este método la diferencia de energía entre los estados de máxima y mínima multiplicidad está dada por

$$\Delta E = \sum_{i=1}^8 \Delta \eta_i \epsilon_i^0 \quad , \quad (6)$$

Figura I. Niveles de energía para los estados 1A_1 y 9A_1 Fig. 1. Niveles de energía para los estados 1A_1 y 9A_1

donde $\Delta\eta_i$ es el cambio en el número de ocupación del i -ésimo orbital, es decir $\Delta\eta_i = \eta_i({}^9A_1) - \eta_i({}^1A_1)$. Las ϵ_i^0 corresponden a los valores propios en el estado de transición (punto medio de la trayectoria entre el estado 1A_1 y 9A_1). Y la suma se extiende sobre el número de orbitales involucrados en la transición, que en este caso son 8. El estado de transición se efectuó a partir del cálculo convergido con OMEENA (antiparalelo) con la transferencia simultánea de los cuatro electrones (ocho orbitales) involucrados, pues los orbitales del estado inicial y final son parecidos, y no se hubiera mejorado el cálculo fraccionando la excitación multielectrónica en una suma de excitaciones monoeléctricas⁽⁷⁾. El resultado obtenido para la diferencia de energías fue de -0.017 rydbergs, que corresponde a una constante de acoplamiento de 93 cm^{-1} . Este valor muestra la superioridad de este método si lo comparamos con la constante de acoplamiento de

Tabla II.1 Energía y carácter de los orbitales para el estado de acoplamiento antiferromagnético.

Orbital	Energía (rydberg) Espín ↑, ↓	Carácter		Tipo de enlace
		Espín ↑	Espín ↓	
20b ₁	-0.307	d-Ru(4)	d-Ru(5)	no-u
38a ₁	-0.324	d-Ru(4)	d-Ru(5)	no-u
15b ₂	-0.368	d-Ru(4)	d-Ru(5)	no-u
37a ₁	-0.382	d-Ru(4)	d-Ru(5)	no-u
5a ₂	-0.388	d-Ru(5)	d-Ru(4)	no-u
19b ₁	-0.462	p-C1 _p , d-Ru(4), p-C1(3)	p-C1 _p , d-Ru(5), p-C1(6)	anti-u
36a ₁	-0.484	p-C1(3), d-Ru(4)	p-C1(6), d-Ru(5)	anti-u
14b ₂	-0.536	p-C1(3), d-Ru(4)	p-C1(6), d-Ru(5)	anti-u
18b ₁	-0.578	p-C1(6)	p-C1(3)	no-u
13b ₂	-0.583	p-C1(6)	p-C1(3)	no-u
35a ₁	-0.586	d-Ru(4)	d-Ru(5)	no-u
4a ₂	-0.592	d-Ru(4)	d-Ru(5)	no-u
17b ₁	-0.597	p-C1(3)	p-C1(6)	no-u
12b ₂	-0.633	p-C1(3), d-Ru(4)	p-C1(6), d-Ru(5)	u
34a ₁	-0.643	p-C1(6), d-Ru(5)	p-C1(3), d-Ru(4)	u
3a ₂	-0.688	p-C1 _p , d-Ru(4)	p-C1 _p , d-Ru(5)	u
16b ₁	-0.701	p-C1 _p , d-Ru(5)	p-C1 _p , d-Ru(4)	u
33a ₁	-0.707	p-C1 _p , p-C1(3), d-Ru(4)	p-C1 _p , p-C1(6), d-Ru(5)	u
11b ₂	-0.713	p-C1 _p , d-Ru(4)	p-C1 _p , d-Ru(5)	u
32a ₁	-0.761	p-C1 _p , d-Ru(4)	p-C1 _p , d-Ru(5)	no-u
15b ₁	-0.800	p-C1 _p , d-Ru(4)	p-C1 _p , d-Ru(5)	u
31a ₁	-0.817	p-C1 _p , p-C1(3), d-Ru(4)	p-C1 _p , p-C1(6), d-Ru(5)	u
30a ₁	-1.443	s-C1(6)	s-C1(3)	no-u
29a ₁	-1.466	s-C1(3)	s-C1(6)	no-u
14b ₁	-1.543	s-C1(2)-s-C1(7)	s-C1(2)-s-C1(7)	anti-u
28a ₁	-1.562	s-C1(2)+s-C1(7)	s-C1(2)+s-C1(7)	u

u --- unión

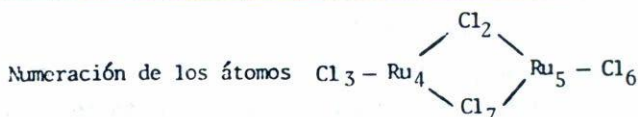


Tabla II.2 Energía y carácter de los orbitales para el estado de acoplamiento ferromagnético.

Orbital	Energía (rydberg)	Carácter	Tipo de enlace	Espín ↑			Espín ↓		
				Energía (rydberg)	Carácter	Tipo de enlace	Energía (rydberg)	Carácter	Tipo de enlace
20b ₁	-0.458	p-Cl _p , p-Cl(6), d-Ru(5)	anti-u	-0.302	d-Ru(4), d-Ru(5)	no-u			
19b ₁	-0.471	p-Cl(3), d-Ru(4), p-Cl _p	anti-u	-0.305	d-Ru(4), d-Ru(5)	no-u			
38a ₁	-0.478	p-Cl(6), d-Ru(5)	anti-u	-0.320	d-Ru(4), d-Ru(5)	no-u			
37a ₁	-0.439	p-Cl(3), d-Ru(4)	anti-u	-0.327	d-Ru(4), d-Ru(5)	no-u			
15b ₂	-0.528	p-Cl(6), d-Ru(5)	anti-u	-0.364	d-Ru(4), d-Ru(5)	no-u			
14b ₂	-0.543	p-Cl(3), d-Ru(4)	anti-u	-0.375	d-Ru(4), d-Ru(5)	no-u			
36a ₁	-0.565	d-Ru(5) > d-Ru(4)	no-u	-0.373	d-Ru(4), d-Ru(5)	no-u			
5a ₂	-0.575	p-Cl _p , d-Ru(5) > d-Ru(4)	anti-u	-0.382	d-Ru(4), d-Ru(5)	no-u			
18b ₁	-0.596	p-Cl(6)	no-u	-0.575	p-Cl(3), p-Cl(6)	no-u			
17b ₁	-0.603	p-Cl(3)	no-u	-0.578	p-Cl(3), p-Cl(6)	no-u			
35a ₁	-0.607	d-Ru(5) < d-Ru(4)	no-u	-0.396	d-Ru(4), d-Ru(5)	no-u			
4a ₂	-0.611	d-Ru(4) > d-Ru(5)	no-u	-0.397	d-Ru(4), d-Ru(5)	no-u			
13b ₂	-0.625	p-Cl _p , d-Ru(5)	u	-0.582	p-Cl(6)	no-u			
12b ₂	-0.650	p-Cl _p , d-Ru(4), d-Ru(5)	u	-0.583	p-Cl(3)	no-u			
34a ₁	-0.689	p-Cl _p , p-Cl _t , d-Ru(5)	u	-0.637	p-Cl(3), p-Cl(6)	no-u			
3a ₂	-0.705	p-Cl _p , d-Ru(4)	u	-0.671	p-Cl _p	no-u			
11b ₂	-0.731	p-Cl _p , d-Ru(4), d-Ru(5)	u	-0.603	p-Cl _p	no-u			
33a ₁	-0.732	p-Cl _t , d-Ru(4), d-Ru(5)	u	-0.652	p-Cl(3), p-Cl(6)	no-u			
16b ₁	-0.751	p-Cl _p , d-Ru(4), d-Ru(5)	u	-0.680	p-Cl _p	no-u			
32a ₁	-0.796	p-Cl _p , d-Ru(4), d-Ru(5)	u	-0.778	p-Cl _p	no-u			
15b ₁	-0.825	p-Cl _p , d-Ru(4), d-Ru(5)	u	-0.752	p-Cl _p	no-u			
31a ₁	-0.836	p-Cl _p , d-Ru(4), d-Ru(5)	u	-0.741	p-Cl _p	no-u			
30a ₁	-1.465	p-Cl(3)	no-u	-1.442	p-Cl(3)	no-u			
29a ₁	-1.469	p-Cl(6)	no-u	-1.444	p-Cl(6)	no-u			
14b ₁	-1.560	s-Cl(2)-s-Cl(7)	anti-u	-1.536	s-Cl(2)-s-Cl(7)	anti-u			
28a ₁	-1.577	s-Cl(2)+s-Cl(7)	u	-1.555	s-Cl(2)+s-Cl(7)	u			

Cl_t --- ambos cloros terminales

Cl_p --- ambos cloros puenteantes

340 cm^{-1} obtenida a partir de las energías totales presentadas por Vela y Garritz.⁽¹³⁾ Es decir, la mejor descripción del estado de espín cero, obtenido por el método OMEENA, conduce a un valor para J_{AB} que resulta superior a aquel de Ginsberg⁽⁷⁾, quien sugiere un cálculo de espín restringido para dicho estado con $S = 0$.

El signo positivo para J_{AB} significa que el acoplamiento entre los centros-espín es ferromagnético, lo que concuerda tanto con los cálculos de Vela y Garritz⁽¹³⁾, como en los de dímeros de metales de transición realizados por Harris y Jones⁽¹⁶⁾ y por Castro *et al.*⁽¹⁷⁾ Ello confirma el hecho de que el cloro, como ligante puente, es un donador σ demasiado duro. Debido a ello, los orbitales del cloro no se entremezclan lo suficiente (ver Tabla II) con los del par de átomos metálicos como para eliminar los momentos magnéticos localizados, así que se conserva el carácter ferromagnético como en un dímero con enlace directo metal-metal. Puede decirse que la electronegatividad orbital del cloro es menor que la de la capa d de los centros metálicos, de tal manera que el puente de ligantes no interactúa fuertemente con la estructura orbital del par metálico (la Fig. 1 es comparable con la correspondiente a un sistema metal-metal⁽¹⁶⁾), aunque sí cumple su papel de "transmisor" de la interacción magnética. Si, adicionalmente al par de ligantes puente, existieran otros con mayor carácter de donadores sigma suaves o fuertes aceptores pi, con energías orbitales semejantes a la de la capa d de los átomos metálicos, seguramente ello produciría un mayor desdoblamiento entre los orbitales de ambos espines en la Fig. 1, lo que haría factible energéticamente un fenómeno de reducción del espín total, estabilizándose el arreglo antiparalelo para este tipo de complejos.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos el apoyo del Programa Universitario de Cómputo de la U.N.A.M. y las fructíferas discusiones con las colegas Lena Ruiz y Diana Cruz, del Depto. de Química Inorgánica de la División de Estudios de Posgrado.

REFERENCIAS

1. Ginsberg, A.P., *Inorg. Chem. Acta. Rev.*, 5 (1971) 45, y referencias allí citadas.
2. a) Heisenberg, W., *Z. Phys.*, 38 (1926) 411; 49 (1928) 619.
b) Dirac, P.A.M., *Proc. R. Soc. London. Ser. A.*, 112 (1926) 661; 123 (1929) 714.
c) Van Vleck, J.H., *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, London (1932).
3. Bleaney, B. y Bowers, K.D., *Proc. R. Soc. London Ser. A.* 214 (1952) 451.
4. Hay, P.J., Thibault, J.C. y Hoffman R., *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4884.
5. Keller, J. y Garritz, A., *Inst. Phys. Conf. Ser.*, 39 (1978) 372.
6. Gubanov, V.A. y Ellis, D.E., *Phys. Rev. Letters*, 44 (1980) 1633.
7. Ginsberg, A.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 111.
8. Garritz, A., Gázquez, J.L., Castro, M. y Keller, J., *Int. J. Quantum Chem.*, 15 (1979) 731.
9. Noodleman, L. y Norman Jr., J.G., *J. Chem. Phys.*, 70 (1979) 4903.
10. Benard, M., *J. Chem. Phys.*, 71 (1979) 2546.
11. a) Costas, M. y Garritz, A., *Int. J. Quant. Chem.*, S13 (1979) 141.
b) Keller, J., *Int. J. of Quant. Chem.*, 9 (1975) 583.
12. a) Herman, F., Ortenburger, I.B. y Van Dyke, J.P., *Int. J. Quantum Chem.*, S3 (1970) 827.
b) Schwarz, K. y Herman, F., in *Computational Solid State Physics*, Herman, Dalton and Koehler eds., Plenum, N. York (1971).
13. Vela, A. y Garritz, A., *Int. J. of Quant. Chem. Symp.*, 14 (1980) 192.
14. a) Norman, G.J. Jr., Ryan, P.B. y Noodleman, L., *J. Am. Chem. Soc.*, 112 [12] (1980) 4279.
b) Noodleman, L., *J. Chem. Phys.*, 74 [10] (1981) 5737.
c) Jonkerst, G., de Lange, C.A., Noodleman, L. y Baerends, E., *Mol. Phys.*, 46 [3] (1982) 609.
15. Slater, J.C., *Quantum Theory of Molecules and Solids* (McGraw-Hill, N.Y.), Volumen 4.
16. Harris, J. y Jones, R.O., *J. Chem. Phys.*, 70 (1979) 830.
17. Castro, M., Keller, J. y Mareca, P., *Int. J. of Quant. Chem: Quant. Chem. Symp.*, 15 (1981) 429-435.