

Estudi Teòric mitjançant Mètodes "Bottom-Up" de la Interacció Magnètica en Sòlids Moleculars

Joaquim Jornet Somoza

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

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

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



UNIVERSITAT DE BARCELONA



Institut de Química Teòrica
i Computacional

Departament de Química Física
Facultat de Química
Universitat de Barcelona
Programa de Doctorat de Química Teòrica i Computacional
bienni 2006-2007

Estudi Teòric mitjançant Mètodes "Bottom-Up" de la Interacció Magnètica en Sòlids Moleculars

Memòria presentada per:

Joaquim Jornet Somoza

Per optar al títol de

Doctor per la Universitat de Barcelona

Directors de Tesi

Dra. Mercè Deumal Solé
Professora Agregada de Química Física
Universitat de Barcelona

Prof. Juan J. Novoa Vide
Catedràtic de Química Física
Universitat de Barcelona

Barcelona, Octubre de 2010

La realització de la present tesi doctoral s'ha dut a terme gràcies a la concessió d'una Beca per la Formació de Personal Investigador per part del Ministerio de Ciencia e Innovación de España, associada al finançament del projecte CTQ2005-02329.

AGRAÏMENTS

Durant els cinc llargs anys que ha durat aquesta etapa en què s'ha dut a terme la present tesi doctoral he rebut el suport de molta gent a les quals voldria mostrar el meu agraïment.

Primerament m'agradaria donar les gràcies als meus directors de tesi sense els quals no s'hagués pogut produir aquesta feina. A la Dra. Mercè Deumal, la directora i guia de la meva tesi. Des del temps d'alumne intern em vaig sentir molt ben acollit aprenent amb entusiasme el món del magnetisme molecular i amb qui durant la tesi hem pogut viure moltes vivències tant dins com fora del món científic (fins al punt de compartir pis). I també al *professor* Juan Novoa (*JJ*), sempre de bòlit i difícil de localitzar, però amb grans idees i "interessants" discussions (científiques i/o quotidianes). Als dos vull agrair-los el seu esforç per formar-me com a investigador.

Also, I would to thanks all the people of the Photochemistry Group of the Imperial College of London to make easy my research periods expended in there. In special, I have to thank to Prof. Mike Robb (*the big boss*) to give me a new perspective of how to deal with any problem.

Voldria donar les gràcies també a la gent amb qui he compartit despatx. Als del començament, "els veteranos": Jordi (sempre tant disposat a ajudar), Íñigo y David (la extraña pareja), Emiliania (la mamma, grazie tanti!). I als que m'han convertit a mi en el vell del despatx: Marçal, Bruix i Sergi (quina poca falta de respecte teniu a les entrades..jejeje).

A tots els doctorands de QF de vella generació: al Jordi (quan temps junts!) a la Meri (sempre boja removent tot el departament), a la Norma (quins esmorzars,..deixa de fumar!jeje), i a la Laura (tranquila, te'n sortiràs). I als nous: Estefania, Marc, Javi, Anna, ... manteniu el que s'està creant i divertir-vos fent el doctorat com ho esteu fent fins ara.

També m'agradaria recordar a tots aquells fora del departament m'han ajudat distraient-me en els moments d'stress...com els d'orgànica i les seves "birres" o els de bàsquet de tota la vida (si Gon, a tu també).

I per descomptat, agrair a la meva família, la Merchi i el Pedrín,...gràcies per criar-me tant bé...i ajudar-me amb tot sobretot ara en els moments finals: **MOLTES GRÀCIES !**. Al meu germà, l'Albert (Lu), per ser l'Humanista què a mi em falta, l'altra cara de la moneda, l'altre personalitat del Gèminis. I a la meva germana, Laia (La), per donar-me una altra visió de la ciència (jejeje..quines discussions....).

I per descomptat a tu, Elena. **GRÀCIES** per aquest final de tesi tant dolç que m'has donat. Gràcies per estar allí, i ajudar-me en tot el que estava en el teu abast. Gràcies per donar-ho tot !

"blabla... blabla... com hem descobert mitjançant els processos descrits, podem demostrar científicament que la nit és jove, que el futbol és així, que el temps és or i, el més important de tot, que voler és poder."

Albert Jornet Somoza
Humanista del Segle XXI



ÍNDEX

CAPÍTOL 1. INTRODUCCIÓ	1
Bibliografia	11
CAPITOL 2. METODOLOGIA	13
2.1. Tractament Teòric del Magnetisme de Cristalls Moleculars	
<i>Procediment de Primers-Principis Bottom-Up</i>	15
2.1.1. Estudi de l'Empaquetament Cristal·lí.	16
2.1.2. Càlcul de les Interaccions Magnètiques.	17
2.1.2.A. Fonaments de la Interacció Magnètica.	17
2.1.2.B. Mètodes <i>ab initio</i> per al Càlcul de les Interaccions Magnètiques.	18
2.1.2.C. Mètodes DFT per al Càlcul de les Interaccions Magnètiques Aproximació <i>Broken-Symmetry</i> .	19
2.1.3. Definició de la Topologia Magnètica.	23
2.1.4. Càlcul de les Propietats Magnètiques Macroscòpiques.	26
2.1.4.A. Construcció i Diagonalització de l'Hamiltonià de HDVV.	26
2.1.4.B. Expressions de les Magnituds Macroscòpiques.	29
2.2. Mètodes de la Mecànica Quàntica.	32
2.2.1. Fonaments de la Teoria del Funcional de la Densitat (DFT).	33
2.2.2. El mètode <i>Complete Active Space Self Consistent Field (CASSCF)</i>	40
Bibliografia	43
CAPITOL 3. ALGORISMES USATS i/o IMPLEMENTATS	45
3.0. Antecedents	47
3.1. Millores en la Diagonalització Completa de Representació Matricial de l'Hamiltonià de Heisenberg.	48
3.1.1. Algorisme de Jacobi	49
3.1.2. Algorisme QR mitjançant reflexions de Householder	50
3.1.2.A. La transformació de Householder	51

3.2. Implementació de la Diagonalització Parcial pel Mètode de Lanczos amb Reortogonalització Parcial.	52
3.2.1. El mètode de Lanczos	53
3.2.2. Reortogonalització Parcial de Gram-Schmidt	55

RESULTATS

CAPITOL 4. MECANISMES d'INTERACCIÓ MAGNÈTICA	61
4.1. <i>Estudi del magnetisme del cristall [pdvd:hq]: directe o assistit ?</i>	63
ARTICLE 1	69
CAPITOL 5. INFLUÈNCIA DE LA DIMENSIONALITAT MAGNÈTICA: de 1D a 3D.	83
5.1. Estudi del Cristall [CuPz(NO₃)₂]:	
<i>prototip 1D i de canvi de dimensionalitat a 3D.</i>	86
ARTICLE 2	91
5.2. Escala d'spin (spin-ladder): dimensionalitat a cavall de l'1D i 2D	107
5.2.1. <i>Estudi del cristall [(2,3-dmpyH)CuBr₄]: un Strong-Rail Spin-Ladder</i>	108
ARTICLE 3	113
5.2.2. <i>Estudi de la Família d'Strong-Rung Spin-Ladders [Cu(2,3-dmpz)X₂]</i>	125
ARTICLE 4	131
5.3. Dimensionalitat 2D : Superfícies Magnètiques	149
5.3.1. <i>Comportament magnètic de [(5MAP)₂CuBr₄]: paradigma quasi-2D a 3D</i>	149
ARTICLE 5	155
5.4. Magnetisme tridimensional 3D : Bulk	167
5.4.1. <i>Estudi del [(5FAP)₂CuCl₄]: un bulk AFM i la necessitat d'estudis teòrics</i>	167
ARTICLE 6	155
5.4.2. <i>El p-O₂N-C₆F₄-CNSSN: estudi d'un imant molecular purament orgànic</i>	189
ARTICLE 7	195

5.5. Efecte de la Temperatura induint canvis en la Topologia Magnètica	207
ARTICLE 8	211
CAPITOL 6. ENTENT el MAGNETISME MACROSCÒPIC a NIVELL QUÀNTIC	223
6.1. Re-formulació de les Propietats Magnètiques Macroscòpiques	225
6.2. Aplicació a sistemes models i reals	229
6.2.1. Models 2s: dos spins $\frac{1}{2}$ interaccionant	229
6.2.2. Models 2x2s: efecte de la J_{inter}	230
6.2.3. Propagació de la J_{intra}	231
6.2.4. Models reals	233
ARTICLE 9	235
CONCLUSIONS	257
ANNEX	265
PUBLICACIONS	271

CAPTÍTOL 1.
INTRODUCCIÓ

El Magnetisme Molecular és un camp d'investigació que presenta una gran activitat científica en l'actualitat¹⁻⁵ però no només des del punt de vista fonamental, sinó també des d'un punt de vista tecnològic. Els nous materials magnètics abasten una gran varietat d'aplicacions tecnològiques que van des d'aplicacions com a materials superconductors⁶ fins a materials biocompatibles amb aplicacions biomèdiques.⁷

El primer material molecular, que es comporta magnèticament com a un imant per sota de 5 K, va ser sintetitzat per Miller i col·laboradors⁸ l'any 1987. Aquest compost consisteix en una sal de transferència de càrrega entre el radical catió *decametilferrocianat* $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+$ i el radical anió de *tetracianoetilè* (TCNE), $[\text{C}_2(\text{CN})_4]^-$. Des d'aquell moment, nombrosos grups internacionals han dedicat molts esforços a la producció de nous materials moleculars que presentin propietats ferromagnètiques a temperatures més altes. Els resultats d'aquesta recerca són per exemple la sal de transferència de càrrega $\text{V}(\text{TCNE})_x(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ que es comporta com un imant a temperatura ambient,⁹ o els compostos derivats de les sals del blau de Prússia.¹⁰⁻¹³

Una de les característiques dels materials magnètics moleculars és que els enllaços entre radicals dins d'un cristall són enllaços covalents o enllaços intermoleculars dèbils com ara del tipus pont d'hidrogen o de Van der Waals. Aquest fet diferencia aquests materials dels materials magnètics basats en òxids obtinguts per mètodes ceràmics (ferrita, magnetita, etc.) o dels imants del tipus metàl·lics (Fe, Co, aliatges, etc.) on les forces d'atracció són del tipus iònic. Per tant, un avantatge dels materials moleculars envers els materials ceràmics o metàl·lics recau en què la síntesi dels materials moleculars es realitza en condicions més suaus de temperatura i pressió (properes a 297 K i 1 atm). Un altre avantatge de la síntesi dels materials moleculars és que es realitza en dissolució, fet que permet el control precís de la composició i formació d'estructures cristal·lines homogènies. Aquest tipus de síntesi obre les portes al disseny de nous materials moleculars usant, controladament, diferents combinacions de radicals i/o lligands amb diferents grups funcionals, per tal obtenir noves estructures amb noves propietats. A més, la síntesi en dissolució permet la diposició de capes fines de material magnètic sobre superfícies, de manera que poden presentar propietats diferents a les dels imants tradicionals, com ara flexibilitat mecànica, baixa densitat, transparència, quiralitat, o ser semiconductors o aïllants elèctrics.

Un dels principals inconvenients és, però, que normalment els materials magnètics moleculars presenten interaccions magnètiques més dèbils que els materials ceràmics o metàl·lics. No obstant, aquest fet permet un millor estudi del comportament magnètic d'aquests compostos ja que permet fer estudis experimentals a camps magnètics pròxims a la saturació que no són possibles quan el material presenta interaccions magnètiques fortes.

Fins ara s'ha parlat només de les interaccions magnètiques presents en un cristall. Sens dubte la presència de moments magnètics que interaccionin entre ells és un requisit indispensable per a què un sistema tingui propietats magnètiques. En general, la manera a través de la qual es transmet aquesta interacció es pot classificar en tres grups:

(1) aquell mecanisme a través del qual els radicals que aporten els electrons desaparellats s'acoblen a través d'àtoms o molècules directament enllaçats a ambdós radicals, com per exemple en compostos organometàl·lics amb lligands pont entre els centres paramagnètics. Aquest mecanisme direm que té una *interacció magnètica a través de l'enllaç*,

(2) aquell mecanisme en què no hi ha cap enllaç covalent entre els radicals que interaccionen. Aquest direm que és un mecanisme d'*interacció magnètica a través de l'espai*.

(3) mesclant els casos anteriors, podem trobar un mecanisme pel qual dos radicals interaccionen gràcies a l'efecte d'una tercera molècula o part de molècula diamagnètica que actua com acoblador magnètic. En aquest cas direm que es presenta una *interacció magnètica assistida a través de l'espai*.

Ara bé, també és necessari que aquestes interaccions puguin propagar-se arreu del cristall, formant el que anomenem una topologia magnètica. D'aquesta manera, depenent de l'ordenació de les molècules i/o ions dins del cristall, les interaccions magnètiques donaran lloc a fenòmens magnètics diferents, tal com el ferromagnetisme,¹⁴ l'antiferromagnetisme, el ferrimagnetisme,¹⁵ el metamagnetisme¹⁶ o l'*spin canting*¹⁷. A més, depenent dels camins per on es propaguen les interaccions magnètiques, és a dir, la topologia magnètica, els materials moleculars presenten propietats magnètiques que consisteixen en, per exemple, una relaxació magnètica lenta pel cas de cadenes magnètiques aïllades (dimensionalitat 1D), o propietats d'imant per materials que presenten topologia tridimensional (3D).

En la literatura es poden trobar correlacions magnetoestructurals per a un cert tipus de família de compostos^{18,19}, correlacions que en cap cas es poden generalitzar. En referència als models a nivell teòric, les teories més comunment emprades per interpretar i/o predir les interaccions entre radicals són les formulades per McConnell.²⁰ Aquests models es basen en el solapament de les densitats d'spin en contactes curts entre radicals (model de McConnell-I) o en els coeficients associats als termes de transferència de càrrega en les funcions d'ona multireferents (model de McConnell-II). Ara bé, s'ha demostrat que tant el model de McConnell-I com McConnell-II fallen en descriure sistemes en què la interacció té lloc a través de l'espai.^{21,22} D'altra banda, és habitual que per interpretar les propietats magnètiques dels cristalls moleculars, grups experimentals utilitzin expressions analítiques per ajustar les dades experimentals i així quantificar fàcilment les interaccions magnètiques. Tot i així, aquestes expressions es basen en models massa simples i, en la majoria dels casos, no són capaces d'abastir totes les possibles topologies magnètiques ni d'assignar amb certesa absoluta el valor de la interacció magnètica obtingut de l'ajust a una disposició de radicals concreta.

Tot i aquests intents, encara no es coneixen els factors clau que determinen les propietats magnètiques dels materials moleculars, fet que dificulta el disseny purament racional de materials moleculars amb propietats desitjades per a aplicacions tecnològiques immediates. Així doncs, és comprensible que un gran ventall de disciplines científiques prenguin part en la investigació detallada d'aquests materials:

(1) La Química Sintètica es dedica a produir nous cristalls moleculars a partir de radicals orgànics o en base a àtoms metàl·lics que presentin moment d'spin diferent de zero. Així doncs, combinant ions de metalls de transició i terres rares amb diferents lligands magnètics o diamagnètics (necessaris per fer el sistema estable) s'aconsegueixen nous materials que presenten propietats diverses.⁵

(2) La Cristal·lografia ens revela les estructures dels materials moleculars, és a dir, la connectivitat química entre àtoms tant sigui de radicals com dels lligands. Conèixer l'estructura cristal·lina ens permet fer suposicions sobre per on es propaguen les interaccions magnètiques i intentar fer relacions magnetoestructurals. Aquestes estructures es recullen en bases de dades, d'entre les quals en destaca la Cambridge Structural Database (CSD),²³ on es troben 501857 estructures (gener 2010) de materials moleculars determinades per difracció de raig X o de neutrons.

(3) La Física estudia el comportament magnètic dels materials moleculars a partir d'experiments rigorosos a nivell macroscòpic, com per exemple la mesura de la susceptibilitat magnètica, que ens permet conèixer una relació entre el canvi del moment magnètic del cristall i la temperatura; o a nivell microscòpic com ara experiments de la rotació de l'spin dels muons.²⁴

(4) L'Enginyeria busca dissenyar nous dispositius a partir dels materials moleculars magnètics per trobar noves aplicacions tecnològiques, com la computació quàntica i l'*spintrònica* (sobretot per materials moleculars amb característiques de *Single Molecule Magnets*), superconductors magnètics o materials multifuncionals.²⁵

(5) Finalment, la Química Computacional, s'encarrega d'ésser un nexe d'unió interdisciplinari que busca relacionar resultats de totes les branques anteriors. Així doncs, la Química Computacional ens permet descriure l'estructura electrònica dels radicals per tal d'entendre i predir el fenomen d'acoblament entre electrons desaparellats. Actualment, gràcies al desenvolupament dels supercomputadors i a la implementació en els programes de càlcul de mètodes basats en la Teoria del Funcional de la Densitat i multiconfiguracionals de la química quàntica,²⁶ es poden abordar de forma quantitativa sistemes cada cop més grans.²⁷ A més, aquesta branca també fa possible les simulacions de les propietats macroscòpiques dels cristalls moleculars, buscant així la predicció de propietats desitjades.²⁸

La present tesi doctoral s'emmarca precisament en aquesta última disciplina científica. Usant el procediment de Primers principis *Bottom-up*²⁹ dissenyat en el nostre grup, s'aconsegueix relacionar les propietats magnètiques microscòpiques d'un cristall molecular (és a dir, els valors de les interaccions magnètiques J) amb les propietats magnètiques macroscòpiques (susceptibilitat magnètica, magnetització o capacitat calorífica). Aquesta relació té lloc a partir de la definició de la topologia magnètica, pas clau del nostre procediment de treball. Els projectes desenvolupats al llarg d'aquesta tesi doctoral fent servir el procediment de Primers principis *Bottom-up* han permès establir els mecanismes d'interacció magnètica de diversos sistemes magnètics, buscant així ampliar el coneixement sobre els factors que regulen el comportament magnètic macroscòpic a partir del coneixement de les propietats microscòpiques. D'aquesta manera, s'està buscant crear una base de dades suficientment gran per aconseguir trobar

alguna relació magnetoestructural que permeti un disseny racional i controlat de materials magnètics amb propietats tecnològiques desitjades. Els resultats obtinguts arrel d'aquests estudis es recullen en aquesta memòria, que s'ha estructurat tal i com es detalla a continuació.

En el CAPÍTOL 2 es presenta una descripció detallada del procediment de Primers-principis *Bottom-up*. S'explicarà cadascun dels quatre passos a seguir per fer l'estudi rigorós del magnetisme d'un material molecular: des de l'estudi de l'empaquetament cristal·lí i el càlcul de les interaccions magnètiques, fins a l'obtenció de les simulacions de les propietats macroscòpiques. En cadascun dels passos s'explicaran els fonaments teòrics necessaris. Així per exemple, en el càlcul de les interaccions magnètiques es farà especial èmfasi en l'ús de l'aproximació *broken symmetry* quan s'utilitzen mètodes monodeterminants en el càlcul de les energies. Al final d'aquest capítol es farà una breu descripció del formalisme dels mètodes de càlcul de l'estructura electrònica més emprats durant la realització de la present tesi doctoral, especialment, el formalisme de la Teoria del Funcional de la Densitat, i es donaran unes pinzellades sobre el mètode multiconfiguracional *Compleat Active Space Self Consistent Field*, (CASSCF).

El CAPÍTOL 3 de la memòria està dedicat a descriure les millores realitzades durant el període doctoral en els programes usats en la diagonalització de la matriu de Heisenberg. En aquest capítol s'exposarà els antecedents del programari, i es descriuran els fonaments matemàtics dels algorismes implementats per a la diagonalització completa i parcial de la representació matricial del corresponent Hamiltonià.

Aquests dos primers capítols tenen un caràcter descriptiu de la metodologia emprada al llarg de la present tesi doctoral. Els següents capítols 4, 5 i 6 estaran dedicats a mostrar els resultats obtinguts durant la tesi.

El CAPÍTOL 4 està dedicat a l'estudi i la influència del mecanisme d'interacció magnètica a través de l'espai, i aquell que té lloc a través d'una molècula o fragment de molècula diamagnètica. Aquest últim mecanisme se l'ha anomenat mecanisme d'interacció magnètica assistida a través de l'espai. Concretament, s'ha estudiat la influència en la transmissió de la interacció magnètica de l'anell de piridina entre dos radicals de verdazil del co-cristall de *piridil-verdazil:hidroquinona* [abreujat com *pyvd:hq*] També s'ha estudiat el paper estructural i magnètic de la molècula de co-

cristal·lització, la hidroquinona (diamagnètica). Aquest estudi va ser promogut pel treball previ de síntesi del cristall de Hicks i col·laboradors.³⁰

El CAPÍTOL 5 està més centrat en l'estudi de l'efecte cooperatiu de la propagació de les interaccions magnètiques. Amb aquesta finalitat, s'ha estudiat un gran ventall de cristalls moleculars reals que presenten diferents topologies magnètiques (des de 1D fins a 3D), i s'ha vist el canvi de resposta magnètica fent servir el nostre procediment de Primers principis *Bottom-up*. És important fer especial èmfasi en constatar que tots els resultats de l'estudi teòric del magnetisme d'aquests cristalls moleculars han estat contrastats amb dades experimentals. El Capítol 5 d'aquest memòria és el capítol més extens de la present tesi doctoral. Cal dir que el grup experimental dirigit pel Prof. M. M. Turnbull de la Clark University (Massachusetts, USA) ens ha proporcionat tots els cristalls moleculars organometàl·lics estudiats en aquests capítol, mentre que l'estructura del cristall purament orgànic estudiat al final d'aquest capítol ha estat determinada pel grup del Prof. J. M. Rawson de la Cambridge Univeristy (UK).

· Feta aquesta aclaració, el primer compost que s'analitza en aquest capítol és el cristall del complex de *pirazina dinitrocuprat* [abreujat com $CuPz(NO_3)_2$], el qual es considera prototip de cadena antiferromagnètica, i s'intenta donar una explicació al canvi de dimensionalitat magnètica trobat en experiments recents de rotació de l'spin de muons.

· En segon lloc, es disposa l'estudi del magnetisme del cristall molecular *bis(2,3-dimetilpiridoni) tetrabromocuprat (II)* [abreujat com $(dmpyH)_2CuBr_4$] que és el segon cristall molecular caracteritzat, que presenta un comportament magnètic descrit per una topologia d'*strong-rail spin-ladder*. En aquest treball s'argumenta la necessitat d'incorporar l'efecte dels contraions en el càlcul d'interaccions magnètiques entre ions-radicals. Emmarcats en la topologia magnètica d'*spin-ladder*, es mostren els resultat obtinguts en la comparació de dos cristalls moleculars anàlegs, *2,3-dimetilpiriazina dihalurcuprat (II)* [abreujats com $Cu(2,3dmpz)Cl_2$ i $Cu(2,3dmpz)Br_2$] els quals presenten una topologia magnètica d'*strong-rung spin-ladder*. Les diferències més importants entre ells estan detallades i argumentades en base a càlculs teòrics, sense els quals hagués estat difícil una bona descripció.

· El tercer apartat està dedicat a l'estudi del cristall molecular *bis(2-amino-5-metilpiridoni) tetrabromocuprat (II)* [$(5MAP)_2CuBr_4$], el mecanisme d'interacció magnètica del qual havia estat descrit com una topologia magnètica bidimensional en

base a l'observació directa de l'estructura cristal·lina. L'estudi teòric d'aquest cristall demostra que el cristall es comporta com a un *bulk antiferromagnet* i es corrobora la dificultat de distingir entre un comportament magnètic 2D i un 3D a partir de les mesures experimentals de susceptibilitat magnètica.

· El quart projecte d'aquest capítol estudia compostos que presenten comportament magnètic tridimensional, és a dir, en què els mecanismes d'interacció magnètica es propoguen al llarg dels tres eixos cristal·logràfics. Primer es descriu el comportament magnètic del cristall *bis(2-amino-5-fluoropiridoni) tetraclorocuprat (II)* [(5FAP)₂CuCl₄]. Aquest cas és interessant perquè experimentalment no se li podien assignar correctament els valors de les interaccions magnètiques per manca de models analítics que puguin descriure un comportament 3D. El nostre estudi demostra el caràcter *bulk* del compost discriminant entre d'altres possibles topologies magnètiques. En aquest projecte també es descriu el comportament magnètic d'un compost purament orgànic que presenta un comportament de *bulk ferromagnet*, el *p-nitro-perfluorofenil ditioldiazolil* [*p-O₂N-C₆F₄-CNSSN*]. A continuació es comparen el valor de la temperatura de transició magnètica (T_C) obtingut amb els obtinguts a d'altres cristalls orgànics prèviament analitzats. D'aquesta comparació es conclou que la temperatura de transició magnètica no només depèn de la magnitud de les interaccions magnètiques, sinó també de la topologia magnètica.

· Finalment, l'últim apartat del CAPÍTOL 5 està centrat en la importància de l'ús d'estructures cristal·lines determinades a una temperatura pròxima a la qual té lloc el fenomen magnètic que es vol descriure a nivell teòric. En aquest apartat es mostra el canvi de dimensionalitat magnètica que presenta el cristall de *bis(2,3-dimetilpiridoni) tetrabromocuprat (II)* [(dmpyH)₂CuBr₄] en anar disminuint la temperatura, tot i no existir cap canvi de fase de primer ordre.

L'últim capítol de la present tesi doctoral, el CAPÍTOL 6, té un caire més fonamental on s'analitzen més a fons les expressions i derivacions de les propietats magnètiques macroscòpiques, i es donen els primers passos per interpretar físicament la informació continguda a la funció d'ona. Així doncs, en aquest capítol es presentarn els resultats inicials de l'estudi rigorós i a nivell quàntic del magnetisme en cristall moleculars, fent una nova interpretació de les expressions de la mecànica estadística i dels fenòmens magnètics que comporten. Aquesta descripció es fa a partir de les dades que s'obtenen en la diagonalització de l'Hamiltonià de Heisenberg com són les energies

i multiplicitats d'spin dels nivell magnètics. A més, aquest projecte és el primer en què fem ús de la informació de la funció d'ona dels estats magnètics, més precisament dels valors de la matriu densitat de bescanvi d'spin (P_{ij}), per fer una interpretació física dels fenòmens magnètics.

Finalment, s'ha disposat un capítol dedicat a recollir totes les conclusions més importants extretes dels treballs realitzats durant el període doctoral.

M'agradaria advertir aquí, que aquesta memòria està escrita com a compendi d'articles que s'han publicat (o estan en procés de publicació) arrel dels resultats obtinguts en cadascún dels projectes realitzats. Conseqüentment, l'exposició d'aquests resultats, per ser autocontinguda, consistirà en un resum en què s'inclourà només aquella informació que sigui rellevant des d'un punt de vista químic o físic. Els detalls de cadascún dels estudis, així com les fonts bibliogràfiques usades, es troben en els corresponents articles que es disposen a final del corresponent capítol.

Bibliografia

- ¹ *Magnetic Molecular Materials*, editat per D. Gatteschi, O. Khan, J. S. Miller i F. Palacio (Kluwer Academic Publisher, The Netherlands, 1991).
- ² *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*, editat per E. Coronado, P. Delhaes, D. Gatteschi i J. S. Miller (NATO ASI series, Kluwer Academic Publisher, Vol. 321, The Netherlands, 1996).
- ³ *Magnetic Properties of Organic Materials*, editat per M. Lathi (Marcel Dekker, New York, 1999).
- ⁴ *Molecular Magnetism: New Magnetic Materials*, editat per K. Itoh i M. Kinoshita (Gordon and Breach, Tokyo, 2001).
- ⁵ *Magnetism: Molecules to Materials. Vol. I, II, III, i IV*, editat per J. S. Miller i M. Drillon (Wiley-VCH, Weinheim, 2001-2003).
- ⁶ S. Uji, H. Shinagawa, T. Terashima, T. Yakabe, Y. Terai, M. Tokumoto, A. Kobayashi, H. Tanaka i H. Kobayashi, *Nature* **2001**, *410*, 908.
- ⁷ (a) A. R. Harutyunyan, A. A. Kuznetsov, O. A. Kuznetsov i O. L. Kaliya, *J. Mag and Mag. Mat.* **1999**, *194*, 16-21; (b) M. Verdaguer, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, **2008**, 1-9.
- ⁸ J. S. Miller, J. C. Calabrese, H. Rommelman, S. Chittapeddi, J. H. Reiff i A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 769.
- ⁹ J. M. Manrique, G. T. Yee, R. S. McLean, A. J. Epstein i J. S. Miller, *Science* **1991**, *252*, 1415.
- ¹⁰ M. Verdaguer, *Science* **1996**, *272*, 698.
- ¹¹ O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishimao i K. Hasimoto, *Science* **1996**, *272*, 704.
- ¹² T. Mallah, S. Thiébauld, M. Verdaguer i P. Veillet, *Science* **1993**, *262*, 1554.
- ¹³ S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet i M. Verdaguer, *Nature* **1995**, *378*, 701.
- ¹⁴ Alguns exemples els trobem en: (a) M. Tamura, Y. Nakazawa, D. Shiomi, K. Nozawa, Y. Hosokoshi, M. Ishikawa, M. Takahashi i M. Kinoshita, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *186*, 401; (b) R. Chiarelli, M. A. Novak, A. Rassat i J. L. Tholence, *Nature* **1993**, *363*, 147; (c) J. Cirujeda, M. Mas, E. Molins, F. L. De Panthou, J. Laugier, J. G. Park, C. Paulsen, P. Rey, C. Rovira i J. Veciana, *J. Chem Soc., Chem Commun.* **1995**, 709.
- ¹⁵ Per exemple: A. Izuoka, M. Fukada, R. Kumai, M. Itakura, S. Hikami i T Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2609.
- ¹⁶ G. A. Candela, L. Swartzendruber, J. S. Miller i M. J. Rice, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2755.
- ¹⁷ M. Clemente-León, E. Coronado, M. C. Giménez-López S. Sorlano-Portillo, J. C. Waerenborgh, F. S. Delgado i C. Ruiz-Pérez, *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (19), 9111. I referències contingudes.
- ¹⁸ M. M. Turnbull, C. P. Landee i B. M. Wells, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2567.
- ¹⁹ E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez i J. Cano, *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (17), 3683.

- ²⁰ (a) H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1910. (b) H. M. McConnell, *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* **1967**, *11*, 144.
- ²¹ M. Deumal, J. J. Novoa, M. J. Bearpark, P. Celani, M. Olivucci, i M. A. Robb, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102* (43), 8404.
- ²² C. Kollmar, and O. Kahn, *Acc. Chem. Res.*, **1993**, *26*, 259.
- ²³ F. H. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 380.
- ²⁴ (a) S. F. J. Cox, *J. Phys. C* **1987**, *20*, 3187; (b) P. Dalmas de Reotier and A. Yaouanc, *J. Phys. Condens. Matter.* **1997**, *9*, 9113; (c) S. J. Blundell, *Contemp. Phys.* **1999**, *40*, 175.
- ²⁵ E. Coronado, F. Palacio i J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2570.
- ²⁶ Veure per exemple: A. Szabo, N. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Macmilland, New York, 1982.
- ²⁷ (a) P. Wind, N. Guihéry i J. P. Malrieu, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 2556; (b) I. P. R. Moreira, F. Illas, C. J. Calzado, J. F. Sanz, J. P. Malrieu, N. Ben Amor i D. Maynau, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, R6593; (c) M. Mitani, H. Mori, Y. Takano, D. Yamaki, Y. Yoshioka i K. Yamaguchi, *Chem. Phys.* **2000**, *113*, 4035; (d) C. Blanchet-Boiteux i J. M. Mouesca, *Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2091; (e) A. Rodríguez-Forte, P. Alemany, S. Alvarez i E. Ruiz, *Chem.;Eur. J.* **2001**, *7*, 627; (f) F. Illas, I. D. R. Moreira, C. de Graaf i V. Barone, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 265; (g) C. Kolczewski, K. Fink i V. Staemmler, *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *76*, 137
- ²⁸ El programa MAGPACK permet calcular els valors de les interaccions magnètiques ajustant les dades experimentals a un model teòric: (a) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado i B. S. Tsukerblat, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 6081; (b) J. J. Borrás-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado i B. S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 985.
- ²⁹ Deumal, M.; Bearpark, M.J.; Novoa, J.J.; Robb, M.A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1299.
- ³⁰ R. Hicks, M. Lemaire, L. Öhrström, J. Richardson, L. Thomson i Xu Zhiquiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7154.

CAPÍTOL 2.
METODOLOGIA

2.1. Tractament Teòric del Magnetisme de Cristalls Moleculars:

El Procediment de Primers-Principis Bottom-Up

A fi d'estudiar el comportament magnètic en cristalls molecular, en la present tesi doctoral s'ha utilitzat el procediment de Primers principis *Bottom-up* desenvolupat en el grup.¹ Aquesta estratègia de treball es basa en el seguiment sistemàtic de quatre passos. (1) S'analitza l'empaquetament cristal·lí (estructura microscòpica) del sòlid magnètic a estudiar i s'identifiquen tots els possibles dímers de radicals (d_{AB}) que siguin susceptibles a presentar interacció magnètica no negligible. (2) Es calculen totes les interaccions magnètiques dels parells de radicals (J_{AB}) seleccionats a nivell *ab initio* (o de teoria del funcional de la densitat, DFT). (3) Tenint en compte únicament les interaccions magnètiques no negligibles es defineix la *topologia magnètica* del cristall i es selecciona el motiu magnètic (*magnetic building block*), la repetició del qual reproduirà la totalitat de la topologia magnètica. A més, es trien diferents models magnètics finits (*finite magnetic model space*), el creixement dels quals servirà com a criteri de convergència de l'estudi. (4) Amb els models magnètics seleccionats, es construeix la representació matricial de l'Hamiltonià de Heisenberg-Dirac-Van Vleck i es procedeix a la seva diagonalització per obtenir els valors propis de l'energia i d'spin dels estats magnètics. Coneixent aquests valors propis i usant les eines de la mecànica estadística es poden obtenir les corbes de les propietats magnètiques macroscòpiques (susceptibilitat magnètica, χ , capacitat calorífica, C_p i/o magnetització, M). A fi de comprovar la bondat del mètode i de l'estudi es realitza la comparació d'aquestes propietats amb les mesures experimentalment.

S'ha d'emfatitzar que aquest procediment no fa cap suposició prèvia sobre la naturalesa ni tipus de les interaccions magnètiques que poden tenir lloc dins del cristall. Aquest procediment es diu que és de primers principis ja que les interaccions magnètiques es calculen fent servir mètodes de la Química Quàntica, i s'anomena *bottom-up* perquè es comença per estudiar l'estructura microscòpica del sistema per arribar a racionalitzar el comportament macroscòpic corresponent.

En els següents subapartats d'aquest capítol es descriuran amb més detall els quatre passos de l'estratègia seguida, així com els fonaments teòrics previs que es requereixen en cadascun dels passos.

2.1.1. Estudi de l'Empaquetament Cristal·lí.

Per començar a fer l'estudi del magnetisme d'un material molecular fent servir el *procediment de Primers principis Bottom-up* es necessita conèixer l'estructura microscòpica del sòlid, és a dir, l'empaquetament cristal·lí. En la present tesi s'han fet servir estructures cristal·lines extretes de la base de dades de la Cambridge Structural Database (del CCDC : Cambridge Crystallographic Data Centre) obtingudes mitjançant dues tècniques de determinació estructural : difracció de raig X i de neutrons.² En aquest punt cal tenir present que una dada a tenir en compte és la temperatura a la qual s'ha fet la determinació de l'estructura utilitzada ja que, com es veurà en l'apartat 5 del CAPÍTOL 5, petits canvis deguts a la contracció o expansió tèrmica poden ser crucials en el càlcul de les interaccions magnètiques i conseqüentment en el de les propietats macroscòpiques.

Mirant l'empaquetament cristal·lí i sabent quina és la molècula o grup d'àtoms de la molècula en què es localitza la major part de la densitat d'spin, és a dir, quina és la molècula radical, es procedeix a fer la selecció dels dímers de radicals susceptibles a interaccionar. Aquesta criba es fa en base a un criteri de distància en el qual es defineix una distància llindar a partir de la qual es considera que ja no hi pot haver interacció. Cal tenir en compte que aquesta distància límit ha d'incloure tots els primers veïns i segons. Aquest tipus de selecció és adequada ja que és ben conegut que la magnitud de les interaccions magnètiques entre molècules decreix exponencialment amb la distància que les separa.³ Experiències prèvies en el grup han demostrat que aquesta distància llindar està entre 7 i 15Å depenent del sistema a estudiar.⁴

En aquest pas, cal tenir en compte el grup cristal·lí en què s'empaqueten les molècules a estudiar, ja que els parells de radicals que estiguin relacionats per una operació de simetria del grup espacial del cristall donaran lloc a la mateixa interacció magnètica. Així doncs, els dímers seleccionats són tots aquells en què la distància entre radicals sigui més petita que el criteri escollit, i que no estiguin relacionats per cap operació de simetria.

D'entre tots els possibles programes comercials que existeixen en el mercat, s'ha usat el programa CrystalMaker[®] per a la visualització i tractament dels radicals proporcionant-nos totes les eines necessàries per realitzar el primer pas.

2.1.2. Càlcul de les Interaccions d'Acoblament Magnètic.

2.1.2.A. Fonaments de la Interacció Magnètica

Existeixen diferents tipus de mecanismes d'interacció magnètica presents en cristalls moleculars. Els dos mecanismes que es consideren usualment per explicar la interacció entre spins de diferents centres magnètics són el mecanisme d'interacció directa i el mecanisme de superbescanvi. En el primer dels casos, la interacció magnètica és deguda al solapament directe dels orbitals que contenen l'electró desaparellat SOMO (també anomenats orbitals magnètics), mentre que en el segon la interacció magnètica entre els electrons desaparellats dels centres paramagnètics té lloc a través d'un o diversos àtoms diamagnètics que fan de lligand pont. En aquest cas, també es considera que el mecanisme d'interacció magnètica té lloc pel solapament entre els orbitals ocupats d'aquests lligands ponts. Val a dir que, normalment dins d'un cristall, tot i presentar un mecanisme d'interacció magnètica de superbescanvi, també co-existeixen acoblaments del primer tipus entre radicals no enllaçats. Tanmateix, existeix també un altre tipus d'interacció magnètica que té lloc entre radicals separats en l'espai en el qual una tercera molècula o un fragment de molècula diamagnètica acobla els electrons desaparellats transmetent la interacció magnètica a través de l'espai. Aquest tercer tipus de mecanisme s'anomena d'interaccions magnètiques assistides a través de l'espai. En el CAPÍTOL 4 i 5 de resultats de la present tesi s'ha pogut treballar amb cristalls que presenten un o més d'un d'aquests tipus de mecanismes d'interacció.

Des d'un punt de vista quantitatiu, la interacció entre dos centres que presenten algun spin desaparellat es descriu normalment mitjançant l'Hamiltonià de Heisenberg-Dirac-Van Vleck (Hamiltonià HDVV) o Hamiltonià Isotròpic:

$$\hat{H}_{HDVV} = -2J \hat{S}_A \cdot \hat{S}_B \quad (2.1)$$

on la J és l'anomenada interacció d'acoblament magnètic entre els centres A, B i els termes \hat{S}_A i \hat{S}_B són els operadors del moment angular d'spin dels respectius centres. En aquest cas, si el valor de la constant magnètica és negatiu correspon a una interacció del tipus antiferromagnètic, AFM (i.e. spins disposats de forma antiparal·lela), mentre que si és positiu la interacció serà ferromagnètica, FM (i.e. spins orientats de forma paral·lela). Cal esmentar que diferents autors utilitzen expressions anàlogues de

l'Hamiltonià HDVV on es canvia el signe o es suprimeix el factor 2. En el primer cas cal tenir en compte que el canvi de signe comporta un canvi en el significat físic de la J ($J > 0$ descriurà un acoblament AFM, mentre que $J < 0$ serà FM), mentre que en el segon la magnitud de la interacció serà el doble. Aquesta expressió només és vàlida per sistemes en els quals els centres paramagnètics no presenten un moment angular orbital associat al seu estat electrònic fonamental. Els cristalls moleculars estudiats al llarg d'aquesta tesi doctoral són sistemes magnètics constituïts per radicals Cu(II) o radicals purament orgànics, els quals no presenten moment angular orbital.

El valor de les interaccions d'acoblament magnètic poden ser calculades a partir dels valors de les energies de dos estats magnètics de multiplicitat consecutiva:

$$2J = \frac{E(S-1) - E(S)}{S} \quad (2.2)$$

on S és el valor quàntic d'spin de l'estat magnètic de major multiplicitat. En el cas particular en què $\hat{S}_A = \hat{S}_B = 1/2$ (com és el cas quan A i B són Cu(II)), les dues multiplicitats d'spin resultants són un triplet ($S=1$) i un singlet ($S=0$), de manera que l'equació 2.2 es reescriu com:

$$2J = E_{(S=0)}^S - E_{(S=1)}^T \quad (2.3)$$

Al llarg de la present tesis s'han estudiat sistemes on tots els centre magnètics tenen un electró desaparellat, siguin ja Cu(II) o radicals orgànics. En tots aquests casos, l'equació (2.3) és aplicable.

2.1.2.B. Mètodes *ab initio* per al Càlcul de les Interaccions d'Acoblament Magnètic

Com hem vist en l'apartat anterior, per calcular el valor de la interacció d'acoblament magnètic entre dos centre magnètics necessitem saber els valor de l'energia de dos estats magnètics consecutius. A tal fi, els mètodes de la Química Quàntica permeten calcular amb una elevada precisió les energies de diferents estats de multiplicitat d'spin d'un determinat sistema.

Entre els mètodes *ab initio*, destaca el mètode CASSCF (*Complet Active Space Self Consistent Field*)⁵ i el mètode DDCI (*Difference Dedicated Configuration*

Interaction).⁶ Degut a què l'estat singlet només es descriu correctament mitjançant mètodes multiconfiguracionals, el mètode CASSCF és un mètode adequat per reproduir correctament l'ordre dels diferents estats, però normalment subestima el valor de J ja que no incorpora la correlació dinàmica. Aquests valors es poden millorar incorporant la correlació mitjançant el mètode CASPT2 (*Complet Active Space Perturbation Theory 2nd order*).⁷ L'altra metodologia *ab initio* que s'empra en el càlcul de les constants magnètiques, el DDCI, és un mètode d'interacció de configuracions multireferent que permet calcular directament la diferència d'energia entre dos estats, sense necessitat de calcular l'energia dels dos estats per separat. Els resultats obtinguts amb aquesta metodologia acostumen a concordar correctament amb els valors experimentals i els que s'obtenen amb valors de càlculs teòrics d'alt nivell.

No obstant, tot i els resultats quantitius que s'obtenen amb els mètodes *ab initio*, el principal inconvenient és el seu elevat cost computacional que implica, sovint, treballar amb models massa simplificats dels sistemes objecte d'estudi. Els mètodes basats en el DFT (*Density Functional Theory*) són una alternativa als mètodes *ab initio* ja que combinen un cost computacional raonable (fet que permet treballar amb sistemes més complexos) i una predicció prou precisa dels valors de les interaccions d'acoblament magnètic.⁸

2.1.2.C. Mètodes DFT per al Càlcul d'Interaccions Magnètiques:

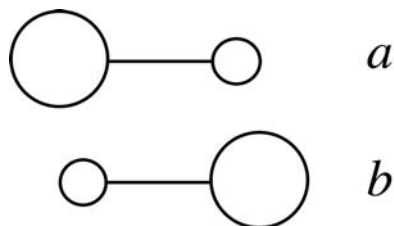
Aproximació *Broken-Symmetry*

Els mètodes basats en la teoria DFT es caracteritzen per obtenir resultats sobre propietats basant-se en la densitat d'spin en lloc de la funció d'ona. Aquests mètodes tenen un cost computacional inferior a mètodes d'alt nivell, però tenen l'inconvenient que són monodeterminants. Quan es calcula l'energia per a un sistema determinat cal tenir en compte, que l'estat magnètic de baixa multiplicitat té un caràcter multireferent, per tant en utilitzar els mètodes DFT s'ha de recórrer a l'*Aproximació Broken-Symmetry* (BS).

La metodologia *Broken-Symmetry*, desenvolupada per Noodleman,⁹ es basa en realitzar càlculs monodeterminants de tipus no restringit (*unrestricted*) pels estats de baixa multiplicitat d'spin en sistemes de capes obertes. Aquests càlculs permeten que

els electrons α i els electrons β es puguin localitzar sobre diferents àtoms, per aquest motiu aquest tipus d'aproximació es diu de simetria trencada. Aquesta estratègia BS va ser inicialment desenvolupada per a la seva aplicació en càlculs Hartree-Fock (HF) encara que actualment també s'aplica en càlculs DFT.⁹

La metodologia a seguir per calcular la constant d'acoblament magnètic J aplicant l'aproximació BS es descriu a continuació pel cas de dos electrons desaparellats en dos orbitals a i b no ortogonals localitzats sobre dos àtoms diferents¹⁰ (Esquema 2.1)



Esquema 2.1

En aquest cas, és possible construir la component $m_s = 1$ de l'estat d'spin alt (triplet) com el determinant d'Slater

$$\Phi(S = 1, m_s = 1) = \frac{|ab|}{\sqrt{2 - 2\langle a|b \rangle^2}} \quad (2.4)$$

Donat que un sol determinant d'Slater descriu correctament aquest estat, és fàcil calcular la seva energia usant algun mètode DFT.

D'altra banda es pot descriure l'estat de baix spin (singlet) fent servir les funcions d'ona *Broken-Symmetry*. El primer que s'ha de tenir present quan s'utilitza l'aproximació BS per al càlcul de les constants d'acoblament magnètic és que les funcions d'ona calculades per descriure l'estat BS no són pròpies de l'operador \hat{S}^2 , ja que en la seva construcció només hi intervè un determinant d'Slater. Per a orbitals moleculars localitzats, la funció d'ona BS de l'estat singlet està definida com a dos determinants senzills¹¹ (Esquema 2.2).



Esquema 2.2

Es pot aconseguir una funció singlet adaptada a l'spin com a combinació lineal dels dos determinants BS (equació 2.5). De la mateixa manera, es pot escriure una funció triplet amb la component $m_s = 0$ com a combinació lineal de les solucions BS (equació 2.6)

$$\Phi(S=0) = \frac{\sigma_{BS}^1 + \sigma_{BS}^2}{\sqrt{2 + 2\langle \sigma_{BS}^1 | \sigma_{BS}^2 \rangle}} \quad (2.5)$$

$$\Phi(S=1, m_s=0) = \frac{\sigma_{BS}^1 - \sigma_{BS}^2}{\sqrt{2 - 2\langle \sigma_{BS}^1 | \sigma_{BS}^2 \rangle}} \quad (2.6)$$

Per tal d'aconseguir el valor esperat de l'energia per cadascun dels estats anteriorment descrits, s'aplica l'Hamiltonià electrònic no-relativista a dins de l'aproximació de Born-Oppenheimer. Tenint en compte que $\langle \sigma_{BS}^1 | \hat{H} | \sigma_{BS}^1 \rangle = \langle \sigma_{BS}^2 | \hat{H} | \sigma_{BS}^2 \rangle = E_{BS}^S$ i que $\langle \sigma_{BS}^1 | \hat{H} | \sigma_{BS}^2 \rangle = \langle \sigma_{BS}^2 | \hat{H} | \sigma_{BS}^1 \rangle$, els valors de l'energia per a cada funció d'ona venen donats per les següents expressions,

$$E_{(S=0)}^S = \frac{E_{BS}^S + \langle \sigma_{BS}^1 | \hat{H} | \sigma_{BS}^2 \rangle}{1 + \langle \sigma_{BS}^1 | \sigma_{BS}^2 \rangle} \quad (2.7)$$

$$E_{(S=1, m_s=1)}^T = \frac{E_{BS}^S - \langle \sigma_{BS}^1 | \hat{H} | \sigma_{BS}^2 \rangle}{1 - \langle \sigma_{BS}^1 | \sigma_{BS}^2 \rangle} \quad (2.8)$$

Aïllant el terme $\langle \sigma_{BS}^1 | \hat{H} | \sigma_{BS}^2 \rangle$ desconegut de l'expressió (2.8) i substituint-lo en l'expressió (2.7), s'obté que la diferència d'energia entre els dos estats magnètics es pot expressar com,

$$\Delta E^{S-T} = \frac{2(E_{BS}^S - E^T)}{1 + \langle \sigma_{BS}^1 | \sigma_{BS}^2 \rangle} \quad (2.9)$$

Per calcular el valor de J (equació (2.3)), i fent ús de l'expressió anterior, necessitaríem calcular la integral entre les funcions d'ona BS , $\langle \sigma_{BS}^1 | \sigma_{BS}^2 \rangle$. Però si assumim que per a l'estat singlet la polarització d'spin de les capes tancades pot ser negligible, aquesta integral es pot aproximar a la integral de solapament entre els SOMOs, *Singly Occupied Molecular Orbitals*, a i b ocupats per un únic electró (S_{ab}).

Així doncs, per a l'Hamiltonià (2.1), l'expressió que ens permet calcular la interacció d'acoblament magnètic, per un sistema de dos electrons desparellats en dos orbitals a i b no ortogonals localitzats en dos centres paramagnètics diferents, queda reduïda a

$$2J = \frac{2(E_{BS}^S - E^T)}{1 + S_{ab}^2} \quad (2.10)$$

Arribats a aquest punt, si comparem l'expressió (2.10) amb l'expressió (2.3) veiem que la diferència és deguda a què l'estat de baixa multiplicitat BS amb el qual es calcula la J no és propi de l'operador \hat{S}^2 , i com a conseqüència la seva energia no es correspon exactament a la de l'estat $S = 0$.

Tot i ser cert que l'expressió (2.10) és una aproximació simplificada, generalment s'utilitza prenent els casos límit del valor del solapament: (i) $S_{ab} = 0$, corresponent a un cas de forta ortogonalitat entre orbitals o límit de localització sobre cada centre; o (ii) $S_{ab} = 1$, essent el límit de deslocalització. Si bé ningú dubta de l'aplicació de la primera opció en el marc dels càlculs HF, la situació és molt diferent en quan als càlculs DFT es refereix. Per una banda, hi ha autors¹² (per exemple, Ruiz i col·laboradors) que defensen que els estats BS calculats amb DFT descriuen *per se* correctament els estats de baixa multiplicitat d'spin, i, conseqüentment, la seva energia és exactament l'energia de l'estat de baixa multiplicitat corresponent. D'altra banda, altres autors¹³ (per exemple, Illas i col·laboradors) defensen que en el marc del DFT les constants d'acoblament magnètic s'han de calcular seguint el formalisme que es segueix en el context HF. Per exemple, Illas i col·laboradors,¹³ admeten que les interaccions d'acoblament calculades suposant que l'estat BS descriu correctament l'estat de baixa multiplicitat d'espín proporcionen algunes vegades valors excel·lents, tot i que argumenten que els resultats depenen acusadament del funcional utilitzat i del sistema que s'estudia, i que en definitiva, els bons resultats numèrics que de vegades s'obtenen són fruit d'una cancel·lació fortuïta d'errors.

Per als resultats que es descriuen a partir del CAPÍTOL 4 s'ha considerat l'aproximació en la qual es considera que el solapament entre SOMOs és pràcticament zero. Aquesta aproximació és vàlida ja que, normalment quan s'estudien mecanismes d'interacció magnètica directa a través de l'espai (com és la major part dels casos estudiats), s'obté una forta localització dels orbitals magnètics sobre cadascun dels

àtoms quan es calcula l'estat singlet BS . Així doncs, tenint en compte l'Hamiltonià emprat (equació (2.1)) i prenent la suposició $S_{ab} \approx 0$ (comprovant en cada cas que el solapament entre SOMOs és menyspreable), l'expressió que s'ha usat en el càlcul de les interaccions d'acoblament magnètic entre parells de radicals J és la següent

$$J = E_{BS}^S - E^T \quad (2.11)$$

Per veure l'efecte de la cooperativitat entre ions radicals, s'han utilitzat clústers de més de dos radicals (trímers i tetràmers). Les expressions per al càlcul de les J s han estat derivades a partir dels treballs publicats en la literatura.^{12b}

En la majoria dels càlculs de interaccions d'acoblament magnètic que s'han dut a terme al llarg d'aquesta tesi doctoral s'ha utilitzat el funcional B3LYP,¹⁴ ja que experiències anteriors del grup i d'altres investigadors en el camp del magnetisme moleculars han comprovat que és un dels millors funcionals per reproduir els valors experimentals.⁴ El formalisme DFT està més detallat en el subapartat 2.2.1.

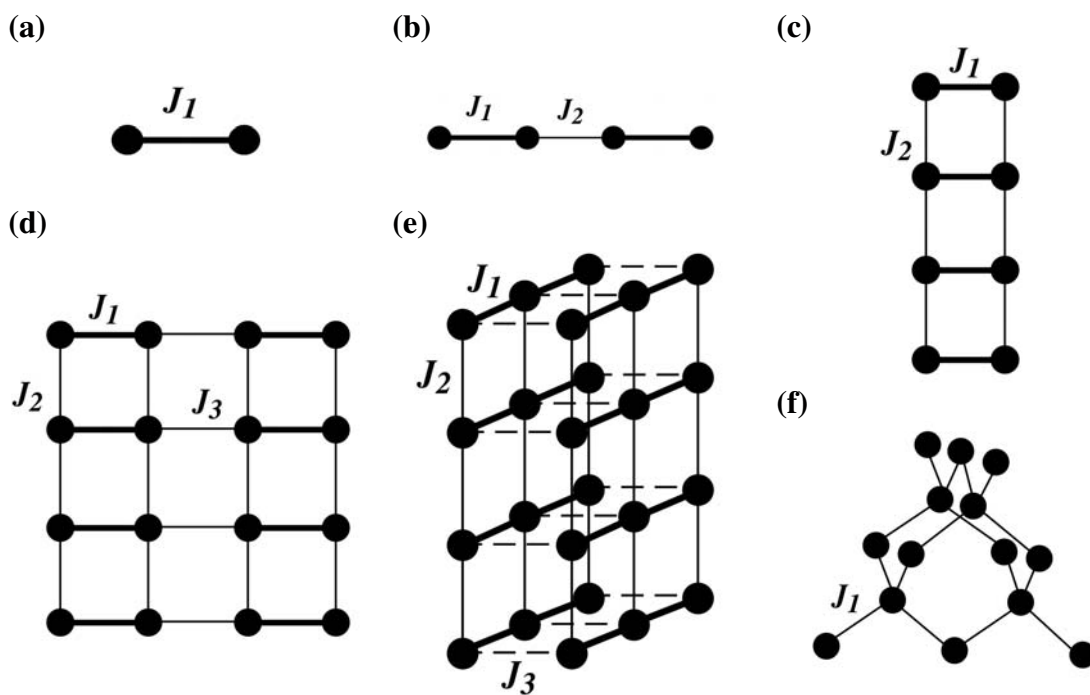
La gran part dels càlculs d'energies, en clústers de dos radicals, que s'han realitzat en aquesta tesi doctoral, s'han dut a terme fent servir el paquet de càlcul d'estructura electrònica Gaussian en les seves versions 98, 03 i 09.¹⁵ Per als càlculs de clústers més grans, s'ha utilitzat el programa ORCA.¹⁶ D'altres paquets de càlcul que s'han utilitzat al llarg d'aquesta tesi però que no es mostren en els resultats han estat: GAMESS¹⁷ i Molcas.¹⁸

2.1.3. Definició de la Topologia Magnètica.

Un cop s'han calculat les magnituds de les interaccions magnètiques ($J(di)$), el següent pas en el procediment de Primers principis *Bottom-up* és definir la *Topologia Magnètica* com la propagació al llarg de l'espai de les constants d'acoblament magnètic no negligibles a partir de les simetries del grup espacial al qual pertany el cristall estudiat. És a dir, dos centres radicalaris A-B estaran connectats sempre i quan la corresponent interacció magnètica $J(di)$ presenti un valor superior a un valor lliandar, que estudis previs han estimat que és $|J(di)| > 0.05 \text{ cm}^{-1}$.*

* Les energies calculades a nivell DFT tenen una precisió de 10^{-8} u. a. Aquest fet fa que prenguem el valor $\pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$ com valor lliandar per sota del qual les $J(di)$ es consideraran negligibles.

A més a més, la topologia magnètica ens permet determinar la dimensionalitat del comportament magnètic d'un cristall molecular des d'un punt de vista teòric. Per tant, serà un dels punts clau en l'estudi dels materials magnètics del CAPÍTOL 4. L'esquema 2.3 mostra alguns exemples senzills de possibles topologies magnètiques de diferent dimensionalitat: (a) *dímers* 0D, cas en què només existeix un tipus d'interacció magnètica i els dímers estarien aïllats; (b) *monodimensional* 1D, cadena d'spin alternant dues interaccions magnètiques J_1 i J_2 ; (c) *spin-ladder* 1D-2D, situació en què una interacció J_2 forma cadenes o *baranes* (*rails*) i una segona J_1 connecta dues cadenes formant els *esglaons* (*rungs*) d'una escala, d'aquí el seu nom; (d) *bidimensional* 2D, situació en què una o més d'una interacció magnètica es situen sobre el mateix pla formant capes magnètiques; (e,f) *tridimensional* 3D, aquest tipus té lloc quan les interaccions magnètiques es propaguen al llarg de tot el cristall, ja siguin a través d'una estructura tipus carboni diamant, o que s'origini com la interacció entre plans.



Esquema 2.3

Com es veurà en el Capítol 4, al llarg de la tesi s'han pogut estudiar materials moleculars que presenten cadascun d'aquests tipus de topologia magnètica (a excepció d'un model 0D, el qual va ser estudiat per la Dra. Caroline Clarke durant el seu període post-doctoral al nostre grup, en el qual hi vaig poder col·laborar).

Cal remarcar que aquest pas és un dels més importants del procediment, ja que és el que fa de nexa d'unió entre les propietats microscòpiques (i.e., les interaccions d'acoblament magnètic (explicades anteriorment)), i les propietats macroscòpiques (i.e., propietats magnètiques mesurables dels sòlids cristal·lins) com ara la susceptibilitat magnètica χ , capacitat calorífica, C_p i/o magnetització, M .

Un cop tenim descrita la topologia magnètica del cristall convé definir el motiu magnètic o *magnetic building block* (***mbb***), com el model magnètic més petit que sigui capaç d'incorporar totes les interaccions magnètiques no negligibles del cristall. Aquests ***mbb*** ha de complir que la seva propagació al llarg del cristall reproduïxi la topologia magnètica en la seva totalitat. En alguns casos en què per la complexitat del sistema no permeti tenir en compte totes les interaccions $|J(di)| > 0.05 \text{ cm}^{-1}$, s'ha de tenir en compte que el ***mbb*** incorpori les més significants, és a dir, les que en magnitud i quantitat siguin més importants.

La propagació finita del *magnetic building block* genera el que s'anomena un espai de models magnètics finits (*finite magnetic model space*). Aquests models magnètics finits seran utilitzats per avaluar la representació matricial de l'Hamiltonià de HDVV (equació 2.1). Val a dir, que tot i que el motiu magnètic no inclogui totes les $|J(di)| > 0.05 \text{ cm}^{-1}$, la seva propagació al llarg dels eixos cristal·logràfics sí que les tindrà en compte.

La característica principal d'aquest espai és que ha de permetre la propagació de les interaccions magnètiques més importants presents en el cristall. Diferents propagacions dins del cristall produiran diferents espais d'spin. Per tant, una mala elecció d'aquest espai magnètic provocarà una mala descripció del comportament magnètic macroscòpic. La comparació amb les dades experimentals i la convergència en la propagació en l'espai d'spin del model magnètic finit serviran per comprovar l'elecció de l'esmentat espai magnètic, i conseqüentment, de la topologia magnètica.

Un cop definit i comprovat que l'espai magnètic és l'adequat, es selecciona el model magnètic mínim o *minimal magnetic model* (***mmm***), com aquell model finit en el qual si augmentem el número de centres radicalaris, segons el ***mbb***, no provoca un canvi significatiu en les propietats macroscòpiques calculades. Aquest model magnètic mínim serà el model mínim que representi les propietats macroscòpiques de la totalitat del cristall. (En el següent apartat es veurà que l'elecció del ***mmm*** es fa també en base a

critèris dels estats magnètics obtinguts en la diagonalització de la representació matricial de l'Hamiltonià de HDVV).

2.1.4. Càlcul de les Propietats Magnètiques Macroscòpiques

L'últim pas del procediment de Primers principis *Bottom-up* consisteix en calcular les propietats macroscòpiques dels models magnètics finits, seleccionats en el pas previ, fent ús dels recursos que ens ofereix la Mecànica Estadística. Aquestes eines ens permeten relacionar la informació magnètica d'un cristall a escala microscòpica ($J(di)$) amb les propietats magnètiques a escala macroscòpica (susceptibilitat magnètica χ , capacitat calorífica C_p , i/o magnetització, M).

Com es mostrarà en els subapartats següents, per poder aplicar les expressions obtingudes de la mecànica estadística necessitem conèixer els valors de les energies i de la multiplicitat d'spin de cada nivell magnètic que origina un model magnètic finit.

2. 1. 4. A Construcció i Diagonalització de l'Hamiltonià de HDVV

Per calcular l'espectre d'energies que genera a partir un model magnètic, s'ha de construir i diagonalitzar l'Hamiltonià d'spin següent

$$\hat{H} = - \sum_{A < B}^N 2J_{AB} \left(\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B + \frac{1}{4} \hat{I}_{AB} \right) \quad (2.12)$$

on \hat{S}_A i \hat{S}_B són els operadors d'spin associats als centres paramagnètics A i B , \hat{I}_{AB} és l'operador identitat i N el nombre de centres magnètics amb electrons desaparellats del model magnètic.

Tot i les diferències que s'observen entre les expressions de l'Hamiltonià (2.12) i (2.1), cal dir que ambdós reproduïxen les mateixes diferències d'energia entre els estats magnètics. Per tant, l'Hamiltonià usat en el nostre programa (2.12) ja és adequat per poder aplicar les diferències d'energia en les expressions de les propietats macroscòpiques.

La representació matricial per a un sistema de N centres magnètics (*sites*) amb $S=1/2$ es genera a partir de la matriu d'interaccions, la qual representa la connectivitat

magnètica J_{AB} entre radicals. Els possibles estats magnètics que genera la combinació de N *sites* amb $S=1/2$ segueix la progressió $N! / [(N/2)!(N/2)!]$. Per tant, el número de determinants d'Slater utilitzats com a funcions de base i les dimensions de la representació matricial de l'Hamiltonià creixeran de la mateixa manera amb el número de *sites*. Per tal de reduir costos computacionals, es poden separar les funcions de base en dos blocs fent servir les funcions Hartree-Waller,¹⁹ les quals estan adaptades a la simetria d'spin, és a dir, són funcions pròpies de l'operador \hat{S}_z (on $m_s = 0$). Fins fa poc, el número màxim de centres magnètics que es podia utilitzar en un model magnètic eren 16 *sites*. Aquest valor implica, doncs, diagonalitzar una matriu de dimensió 12870x12870, la qual es pot separar en dos blocs de 6435x6435 fent servir les funcions Hartree-Waller. Recentment, i gràcies al perfeccionament de les CPUs emprades per a la diagonalització, s'ha pogut fer alguna diagonalització completa de fins a 18 *sites*. Una descripció més detallada de les millores en el codi que s'han implementat al llarg d'aquesta tesi doctoral es pot trobar en el CAPÍTOL 3.

Com ja s'ha explicat en l'apartat anterior, per tal de verificar el model magnètic, s'ha de veure que les propietats macroscòpiques convergeixen en augmentar el nombre de *sites* que forma el model magnètic. A nivell microscòpic també es pot buscar aquesta convergència fixant-se en l'espectre d'energies. Per tal de decidir si s'ha assolit la convergència s'ha de poder projectar l'espectre complet d'energies d'un model magnètic amb $N+2n$ *sites* (sent n un nombre enter) sobre el model magnètic d' N *sites*. Si en fer-ho es poden identificar els nivells d'energia obtinguts en aquest darrer cas, llavors considerarem que el model magnètic amb N *sites* serà el model magnètic mínim del sistema estudiat.

La figura 2.1 mostra un exemple senzill per veure aquest procés de convergència entre tres models (a) amb dos radicals, 2s, (b) amb quatre radicals, 4s, i (c) amb vuit radicals, 8s. Si resollem l'equació secular pròpia de cada model obtindrem 2 estats pel primer model, 6 estats pel segon i 70 estats pel tercer, d'acord amb la progressió $N! / [(N/2)!(N/2)!]$. Si ara es projecten els setanta estats del model 8s sobre l'espai del model 4s i podem identificar els sis estats del model més petit, direm que el model magnètic 4s podria ser el model magnètic mínim. Per tal de confirmar aquesta elecció, el que s'ha de fer és intentar projectar l'espai d'energies 4s sobre el d'un model més petit, 2s. Si la projecció del model 4s sobre el 2s no permet identificar els dos estats

propis del model 2s, direm que el model 2s proporciona un espai inadequat, i que es confirma que el model 4s és el model magnètic mínim.

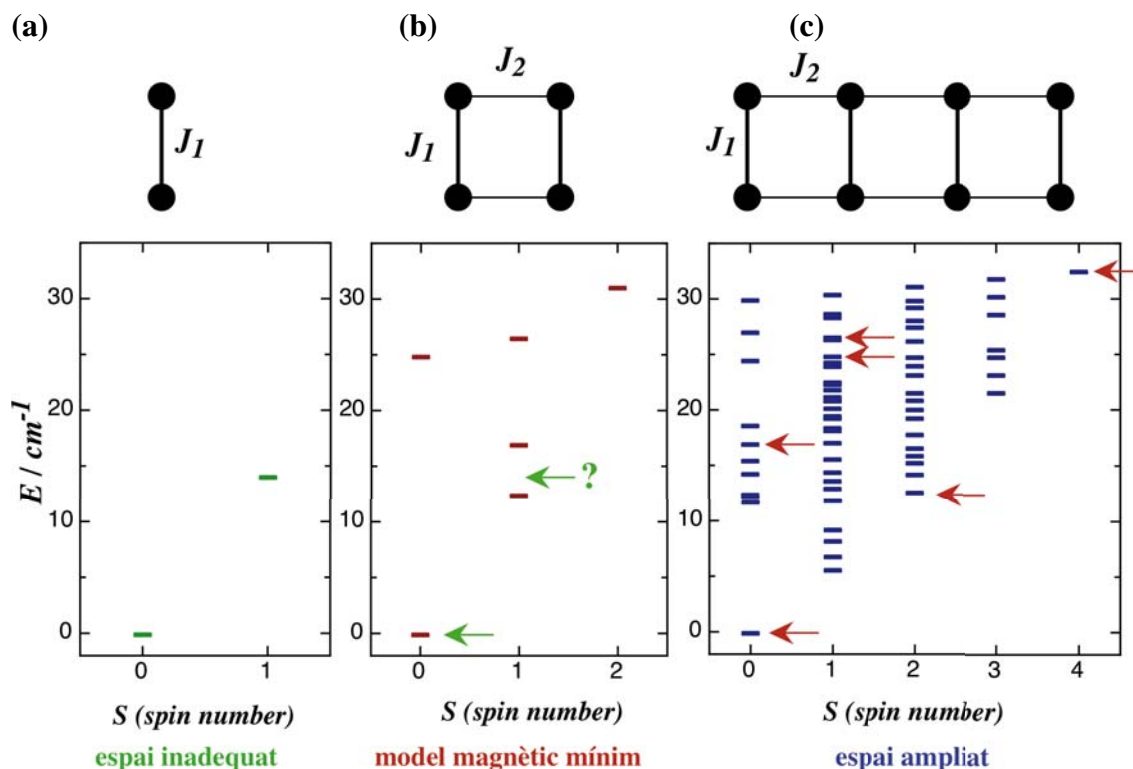


Figura 2.1. Representació de l'espectre d'excitació d'spin per un model (a) de dos radicals (2s) amb una única interacció magnètica, (b) ampliat a quatre radicals (4s) i dues interaccions magnètiques diferents, i (c) de vuit radicals (8s) amb les mateixes interaccions que el model anterior. Les fletxes indiquen la posició dels estats d'energia del model més petit.

Com es veurà a continuació en els CAPÍTOLS de resultats, normalment es necessiten models magnètics més grans o igual a 8 centre magnètics per trobar la convergència dels models, fet que fa molt costós fer les projeccions de tants estats. Per aquest motiu, l'elecció del model magnètic mínim es farà basant-se en la convergència de les propietats magnètiques.

2.1.4.B. Expressions de les Magnituds Macroscòpiques

Les expressions de les propietats magnètiques macroscòpiques són derivades a partir de les definicions establertes per la mecànica clàssica, que dóna la relació de les propietats

com a variació de l'energia del sistema. Així doncs, la mecànica clàssica ens diu que quan una substància és pertorbada per un camp magnètic extern, la magnetització vindrà definida per la variació de l'energia (E) en front del camp magnètic extern aplicat (H), i la susceptibilitat magnètica per la variació de la magnetització en funció de H . D'aquesta manera la magnetització i la susceptibilitat magnètica s'expressen com

$$M = -\partial E / \partial H \quad (2.13a)$$

$$\chi = \partial M / \partial H = -\partial^2 E / \partial H^2 \quad (2.13b)$$

En l'any 1905, Langevin i Weiss van fer els primers intents per descriure correctament el comportament magnètic de substàncies a nivell atòmic o molecular. En el model de Langevin, la magnetització d'un sistema amb N dipols magnètics "elementals" permanents μ , sota la influència d'un camp magnètic H suficientment gran i a temperatures moderades, es pot expressar com

$$M = N_A \frac{\mu^2}{3k_B T} H \quad (2.14)$$

on k_B és la constant de Boltzmann. Diferenciant (2.14) en front H , la susceptibilitat magnètica es pot expressar com

$$\chi = N_A \mu^2 / 3k_B T \quad (2.15)$$

on aquesta relació ja va ser observada 10 anys abans pel comportament de l'oxigen en els estudis de Pierre Curie, i que duu el nom de *Llei de Curie*.²⁰

L'expressió (2.15) descriu correctament el comportament de substàncies paramagnètiques, és a dir, substàncies que tenen electrons desaparellats no interaccionants. A fi de fer una interpretació general del comportament magnètic, l'any 1907, Weiss va incorporar un nou terme a l'expressió (2.15), l'anomenada temperatura de Curie-Weiss, T_θ , a partir de la qual apareix el comportament magnètic:

$$\chi = N_A \mu^2 / 3k_B (T - T_\theta) \quad (2.16)$$

Amb la incorporació de la teoria quàntica de Bohr, la qual utilitza mecànica clàssica complementada sota condicions quàntiques, el moment angular d'spin va ser quantitzat i en conseqüència el moment magnètic d'un àtom o molècula: $\mu = g\mu_B \sqrt{S(S+1)}$, on g és la constant giromagnètica de l'electró i μ_B és el magnetó de

Bohr. Però no va ser fins l'any 1927, quan Van Vleck va establir la fórmula general per la susceptibilitat magnètica aplicant la teoria de la mecànica quàntica.²¹ Les idees més rellevants de la seva proposta són el concepte de moment magnètic no constant i el fet que per aconseguir un resultat adequat en el càlcul de la susceptibilitat magnètica és necessari el coneixement de les energies dels estats estacionaris.

Per tal d'establir l'expressió de la susceptibilitat magnètica a nivell quàntic per a un sistema format per n microestats, hem de tenir en compte la contribució de cada estat expressada per la funció de partició.

$$Z = \sum_n \exp(-E_n/k_B T) \quad (2.17)$$

Aleshores, les expressions que es deriven de la magnetització i la susceptibilitat magnètica resulten ser funcions de la variació del logaritme neperià de la funció de partició en front del camp magnètic,

$$M = N_A k_B T (\partial \ln Z / \partial H) \quad (2.18)$$

$$\chi = N_A k_B T (\partial^2 \ln Z / \partial H^2) \quad (2.19)$$

Per tant, hem de conèixer la variació de l'energia de cada estat del sistema en funció del camp. Definim l'Hamiltonià efectiu següent,

$$\hat{H} = - \sum_{A,B} \left(2J_{AB} \hat{S}_A \cdot \hat{S}_B + \frac{1}{4} \hat{I}_{AB} \right) + g\mu_B H \hat{S}_z \quad (2.20)$$

El primer terme de l'Hamiltonià representa el terme isotròpic de Heisenberg, que reflecteix la interacció magnètica (J_{AB}) entre els centres A i B ; i el segon terme és l'anomenat terme de Zeeman que introdueix la variació de l'energia del sistema en funció del camp magnètic extern aplicat paral·lel a l'eix z (B). Usant aquest Hamiltonià, la diferència d'energia de cada nivell referida al nivell fonamental (E_0) vindrà donada per

$$\Delta E(S_n, m_{S_n}; S_0, m_{S_0}) = (E_n - E_0) + g\mu_B H (m_{S_n} + S_0) \quad (2.21)$$

Substituint aquesta expressió en l'equació (2.17) i fent les corresponents derivades, s'obtenen les expressions generals per la magnetització i susceptibilitat magnètica,

$$M = -N_A g \mu_B \frac{\sum_n \left[e^{-(E_n - E_0)/k_B T} \sum_{m_{S_n} = -S_n}^{S_n} (m_{S_n} + S_0) e^{-j(m_{S_n} + S_0)/k_B T} \right]}{\sum_n \left[e^{-(E_n - E_0)/k_B T} \sum_{m_{S_n} = -S_n}^{S_n} e^{-j(m_{S_n} + S_0)/k_B T} \right]} \quad (2.22)$$

$$\chi = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{k_B T} \left\{ \frac{\sum_n \left[e^{-(E_n - E_0)/k_B T} \sum_{m_{S_n} = -S_n}^{S_n} (m_{S_n} + S_0)^2 e^{-j(m_{S_n} + S_0)/k_B T} \right]}{\sum_n \left[e^{-(E_n - E_0)/k_B T} \sum_{m_{S_n} = -S_n}^{S_n} e^{-j(m_{S_n} + S_0)/k_B T} \right]} \right. \\ \left. - \frac{\left[\sum_n \left[e^{-(E_n - E_0)/k_B T} \sum_{m_{S_n} = -S_n}^{S_n} (m_{S_n} + S_0) e^{-j(m_{S_n} + S_0)/k_B T} \right]^2 \right]}{\left[\sum_n \left[e^{-(E_n - E_0)/k_B T} \sum_{m_{S_n} = -S_n}^{S_n} e^{-j(m_{S_n} + S_0)/k_B T} \right]^2 \right]} \right\} \quad (2.23)$$

on $j = g \mu_B B$.

Analògament, partint de la definició de la capacitat calorífica

$$C_P = N_A k_B T^2 \left(\partial^2 \ln Z / \partial T^2 \right) \quad (2.24)$$

s'obté l'expressió :

$$C_P = \frac{N_A}{k_B T^2} \left\{ \frac{\sum_n \sum_{m_{S_n} = -S_n}^{S_n} \left[(E_n - E_0) + j(m_{S_n} + S_0) \right]^2 e^{-[(E_n - E_0) + j(m_{S_n} + S_0)]/k_B T}}{\sum_n \sum_{m_{S_n} = -S_n}^{S_n} e^{-[(E_n - E_0) + j(m_{S_n} + S_0)]/k_B T}} \right. \\ \left. - \frac{\left[\sum_n \sum_{m_{S_n} = -S_n}^{S_n} \left([(E_n - E_0) + j(m_{S_n} + S_0)] \right) e^{-[(E_n - E_0) + j(m_{S_n} + S_0)]/k_B T} \right]^2}{\left[\sum_n \sum_{m_{S_n} = -S_n}^{S_n} e^{-[(E_n - E_0) + j(m_{S_n} + S_0)]/k_B T} \right]^2} \right\} \quad (2.25)$$

Amb aquestes expressions es veu que l'única informació necessària per calcular alguna d'aquestes propietats macroscòpiques és l'espectre d'energies del model i les multiplicitats de cada nivell. Ambdues dades s'obtenen a partir de la diagonalització de l'Hamiltonià de Heisenberg (2.20) a camp extern nul ($H = 0$ T).

Un cop trobades les expressions, podem fer la seva representació en front de la temperatura o del camp. Comparant les corbes calculades amb les que s'obtenen experimentalment, es pot comprovar la bondat del model. Al mateix temps, podem veure si s'assoleix la convergència anant augmentant el nombre de radicals del model, quan la corba de susceptibilitat d'aquest model convergeix amb la calculada fent servir els valors resultants de la projecció de les energies del model més gran. En la figura 2.2 es veuen les simulacions de la $\chi T(T)$ obtingudes pels models mostrats en la figura 2.1. Sense necessitat de fer les projeccions dels espectres d'energia, es pot veure clarament que el model 2s és inadequat, i que el model 8s pràcticament es superposa al model 4s. Si fem la projecció, s'observa que la corba projectada i la corresponent al model 4s concorden. Per tant, escollirem el model 4s com a model magnètic mínim.

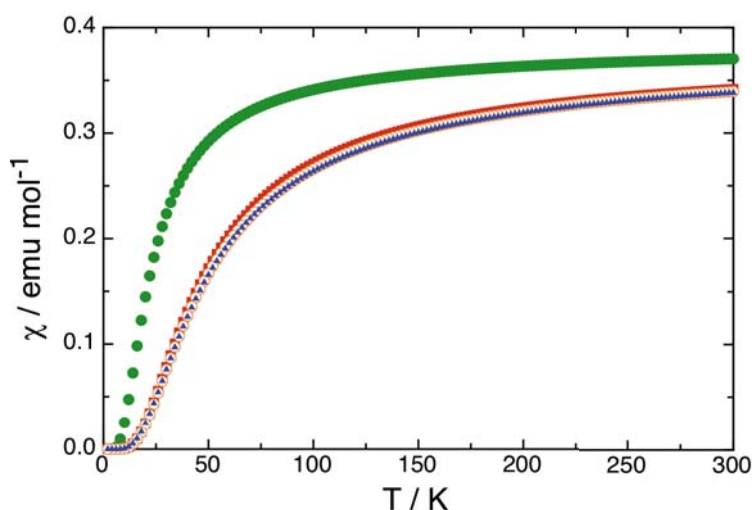


Figura 2.2 Representació de la $\chi T(T)$ pel model 2s (cercle), 4s (quadrat) i 8s (triangle) que es mostren en la figura 2.1. Els cercles blancs corresponen als valors de la $\chi T(T)$ calculada amb els 6 estats del model 8s que s'obtenen en la projecció dels espectres d'energia.

2.2. Mètodes de la Química Quàntica

En aquest apartat es descriuran els mètodes de la química quàntica més emprats al llarg d'aquesta tesi doctoral en el càlcul de l'estructura electrònica dels radicals estudiats. Aquest apartat no pretén donar una descripció exhaustiva de tots els detalls sobre la metodologia, sinó donar una informació bàsica sobre els conceptes fonamentals en què es basen aquests mètodes. Així doncs, es descriurà la metodologia basada en la Teoria del Funcional de la Densitat (*Density Functional Theory, DFT*) ja que és la més

utilitzada en el treball descrit en aquesta tesi doctoral. També es donarà una pinzellada sobre les idees principals del mètode multiconfiguracional CASSCF (*Complet Active Space Self Consistent Field*) usat per corroborar alguns resultats obtinguts en base a càlculs DFT.

2.2.1. Fonaments de la Teoria del Funcional de la Densitat (*DFT*)

Els mètodes convencionals de la Química Teòrica, com ara els mètodes Hartree-Fock (HF) i post-HF, estan basats en la funció d'ona, donat que el seu objectiu és trobar l'expressió matemàtica de l'esmentada funció d'ona a partir de la resolució de l'equació de Schrödinger independent del temps. El motiu de procedir d'aquesta manera és que, un cop es coneix la funció d'ona d'un sistema, es té accés a tota la informació que podem saber sobre el sistema en qüestió. El principal inconvenient que tenen aquests mètodes és l'extraordinària complexitat de l'expressió matemàtica de la funció d'ona.

La funció d'ona electrònica com a tal no és un observable físic i depèn de $4N$ variables, on N és el nombre d'electrons (tres variables d'espai i una variable d'spin). Els sistemes que s'estudien en els camps en què s'apliquen els mètodes de la Química Quàntica (Química, Biologia, Ciència de Materials, ...) contenen molts electrons. Això implica que la quantitat de variables de les quals depèn la funció d'ona associada pugui arribar a ser enorme, amb les dificultats computacionals que aquest fet comporta. D'altra banda, l'Hamiltonià electrònic d'un sistema químic només conté termes que depenen de les coordenades d'un electró o, com a molt, de dos electrons simultàniament. El mateix passa amb el valor esperat de les propietats més interessants. Així doncs, cal preguntar-se si el càlcul de la complexa funció d'ona és o no estrictament necessari per trobar l'energia o d'altres propietats d'un sistema determinat. La Teoria del Funcional de la Densitat (*DFT*) proporciona una resposta a aquesta pregunta: es postula que l'entitat matemàtica necessària pel càlcul de l'energia d'un sistema N -electrònic és la densitat electrònica (ρ). La densitat electrònica és una quantitat que només depèn de tres variables espacials (r), i que està definida per la integral múltiple del mòdul al quadrat de la funció d'ona (Ψ) del sistema sobre les coordenades d'spin (s_i) de tots els electrons, i sobre les coordenades d'espai de tots els electrons excepte un

$$\rho(r_i) = N \int \cdots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 dx_2 \cdots dx_N, \quad x_i = (r, s) \quad (2.26)$$

on $\rho(r_i)$ determina la probabilitat de trobar un qualsevol dels N electrons del sistema en el diferencial de volum dr_i , independentment del valor que adopti la seva coordenada d'spin, i independentment d'on es trobin i quin spin tinguin la resta d'electrons que constitueixen el sistema.

Els mètodes que es basen en la teoria del funcional de la densitat tenen el seu origen en dos teoremes enunciats per P. Hohenberg i W. Kohn en el 1964.²² En primer lloc, es comentaran aquests dos teoremes en la seva formulació original i, a continuació es detallarà la versió posterior de M. Levy i E. H. Lieb.²³

De manera resumida, el primer teorema de Hohenberg i Kohn afirma que totes les propietats d'un sistema N -electrònic sotmès a un potencial extern V_{ext} , que en el cas d'àtoms i molècules és el potencial electrostàtic que creen els nuclis en la regió on es mouen els electrons (V_{Ne}), estan determinades per la densitat electrònica del seu estat fonamental. En concret, l'energia de l'estat fonamental està relacionada amb la seva densitat electrònica ρ per mitjà del següent funcional

$$E[\rho] \equiv F_{HK}[\rho] + \int_{R^3} V_{Ne}(r)\rho(r)dr \quad (2.27)$$

El primer terme d'aquest funcional s'anomena funcional de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$. En ell s'engloben dues contribucions a l'energia total del sistema: (1) l'energia cinètica dels electrons, $T[\rho]$ i (2) l'energia de repulsió entre els electrons, $E_{ee}[\rho]$. És a dir,

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (2.28)$$

És important remarcar que el funcional de Hohenberg-Kohn és un funcional universal, en el sentit que la seva expressió és independent del sistema químic considerat.

El segon terme de l'expressió (2.27) representa l'energia potencial electrostàtica d'atracció entre els nuclis i els electrons, i evidentment, depèn del sistema químic que es consideri.

El segon teorema de Hohenberg-Kohn, anomenat també teorema de Hohenberg-Kohn variacional, afirma que el funcional $E[\rho]$ assoleix el seu valor mínim si, i només si, la densitat electrònica que s'inclou en l'expressió (2.27) és la densitat electrònica veritable de l'estat fonamental. Matemàticament seria

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (2.29)$$

En aquest sentit, i fent ús de la terminologia del principi variacional, es pot dir que si en l'equació (2.29) s'introdueix qualsevol densitat electrònica de prova, $\tilde{\rho}$, que compleixi les condicions de contorn del problema ($\tilde{\rho} \geq 0$, $\int \tilde{\rho}(r)dr = N$ on N és el número d'electrons del sistema i $\tilde{\rho}$ ha d'estar associada a algun potencial extern V_{ext}), llavors, l'energia que proporcionarà el funcional serà una energia major o igual a l'energia exacta del sistema. La condició d'igualtat només s'aconseguirà quan s'introdueixi la densitat electrònica veritable.

La formulació de la teoria del funcional de la densitat elaborada per Levy²³ és una formulació basada en minimitzacions restringides i la seva importància recau en el fet que permet establir una connexió entre el principi variacional de la mecànica quàntica i els teoremes de Hohenberg-Kohn. El principi variacional postula que, de totes les funcions d'ona N -electròniques antisimètriques associades a l'espai de Hilbert d'un sistema N -electrònic, la funció d'ona exacta de l'estat fonamental és aquella que minimitza el valor esperat de l'hamiltonià del sistema, suposant que la funció d'ona ja està normalitzada

$$E_0 = \min_{\Psi \in H} \langle \Psi | \hat{H} \Psi \rangle \quad (2.30)$$

Tenint en compte aquesta equació i el fet que, donada una densitat electrònica, existeixen infinites funcions d'ona que condueixen a ella, Levy va formular la teoria del funcional de la densitat basada en minimitzacions restringides: per a cada densitat electrònica ρ es busca la funció d'ona Ψ_ρ^{\min} que minimitza la integral variacional $\langle \Psi | \hat{H} \Psi \rangle$ (entre totes les funcions d'ona Ψ amb densitat electrònica ρ) i, d'entre totes les integrals variacionals mínimes obtingudes amb les diferents densitats, s'escull la menor. L'equació equivalent a la (2.27), en el marc d'aquesta formulació, s'expressa de la següent manera

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F[\rho] + \int \rho(r) V_{Ne} dr \right) \quad (2.31)$$

S'observa que en aquesta expressió no apareix el funcional de $F_{HK}[\rho]$ de l'equació (2.27); en canvi apareix $F[\rho]$. La diferència entre ambdós funcionals recau en el fet que

aquest últim està definit únicament per densitats electròniques que deriven de funcions d'ona N -electròniques antisimètriques.

Si bé és cert que els dos teoremes de Hohenberg-Kohn constitueixen el fonament teòric sobre el qual es basa la teoria del funcional de la densitat, també és cert que no proporcionen la informació suficient per a l'aplicació d'aquesta teoria al càlcul computacional de l'energia i d'altres propietats dels sistemes químics. Així doncs, el primer teorema afirma que hi ha una correspondència biunívoca entre la densitat electrònica i l'energia de l'estat fonamental d'un sistema, però no proporciona cap expressió matemàtica concreta del funcional que les relaciona. Tanmateix, el segon teorema estableix el principi variacional, però el problema que sorgeix quan s'intenta aplicar és que no es coneix l'expressió que adopta el funcional universal $F[\rho]$. Per tant, en aplicar *DFT* es treballa amb una expressió aproximada d'aquest funcional i convé tenir en compte que el principi variacional només es compleix per al funcional exacte.

Si es tingués l'expressió explícita del funcional $F[\rho]$, seria suficient minimitzar l'equació (2.31) per trobar la densitat electrònica i l'energia de l'estat fonamental. No obstant, tal i com s'ha dit, actualment no es disposa de cap expressió explícita pel funcional $F[\rho]$. Avui en dia, els mètodes més utilitzats per aproximar el funcional $F[\rho]$ es basen en una estratègia proposada per W. Kohn i L. J. Sham en el 1965.²⁴ La idea central d'aquesta estratègia és buscar l'hamiltonià d'un hipotètic sistema N -electrònic en el qual els electrons no interaccionen entre ells, i que tingui la mateixa densitat electrònica per l'estat fonamental que l'estat real, és a dir, que $\rho_0^{KS} = \rho_0$. Donat que, en aquest hipotètic sistema, els electrons no interaccionen entre ells, la seva funció d'ona associada serà un determinant de Slater, Φ_0^{KS} . Aquest determinant de Slater es contrueix amb els N spinorbitals de menor valor propi (spinorbitals de Kohn-Sham) de l'operador monoelèctronic de Kohn-Sham (KS) $\hat{h}^{KS}(r)$, l'expressió del qual és

$$\hat{h}^{KS}(r) = -\frac{\nabla^2}{2} + v^{KS}(r) \quad (2.32)$$

El primer terme d'aquest operador està associat a l'energia cinètica d'un electró, i v^{KS} és un potencial extern que ha de reproduir els efectes de l'atracció nuclear i de la repulsió interelectrònica sobre la densitat ρ_0 , tal que $\rho_0^{KS} = \rho_0$. Per trobar el valor d'aquest

potencial efectiu que senten els electrons sense interaccionar, s'escriu, en primer lloc, l'energia del sistema real com

$$E[\rho] = T^{KS}[\rho] + J[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.33)$$

El primer terme $T^{KS}[\rho]$ d'aquesta equació és el funcional de l'energia cinètica dels electrons del sistema sense interaccions entre electrons. El segon terme $J[\rho]$ és el funcional de l'energia de repulsió electrostàtica clàssica entre electrons del sistema real, és a dir,

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (2.34)$$

Es diu que aquest terme dóna informació sobre la repulsió clàssica entre electrons perquè deriva directament de la Llei de Coulomb. El tercer terme $E_{Ne}[\rho]$ és l'energia electrostàtica d'interacció entre els electrons i els nuclis del sistema. El quart, i últim terme, és l'anomenat funcional de bescanvi i correlació, la definició del qual és

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T^{KS}[\rho]) + (V_{el}[\rho] - J[\rho]) \quad (2.35)$$

Aquest funcional de bescanvi i correlació és suma de dos termes relativament petits. El primer d'ells és la diferència entre l'energia cinètica del sistema real i la del sistema sense interaccions, que inclou els efectes causats per la falta de correlació en el determinant de Slater, Φ_0^{KS} , que es fa servir per calcular $T^{KS}[\rho]$. El segon, és la diferència entre l'energia de repulsió interelectrònica exacta i la clàssica, incloent els efectes de correlació i els efectes causats per no haver considerat l'antisimetria de la funció d'ona en el càlcul de la repulsió clàssica $J[\rho]$ (efectes de bescanvi). Aquesta diferència inclou, tanmateix, una correcció deguda al fet que el funcional $J[\rho]$ introdueix una "auto-repulsió", físicament inexistent, de cada electró amb ell mateix (SIC: Self-Interaction Correction).

La minimització de l'equació (2.33) respecte als spinorbitals amb els quals es construeix el determinant de Kohn-Sham condueix a la següent expressió pel potencial extern v^{KS} de l'equació (2.32)

$$v^{KS}(r_1) = V_{Ne}(r_1) + \int \frac{\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}(r_1) \quad (2.36)$$

on V_{xc} és l'anomenat potencial de bescanvi i correlació

$$V_{xc}(r) = \left(\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \right)_{\rho=\rho_0} \quad (2.37)$$

Si es conegués l'expressió explícita del funcional V_{xc} , podríem trobar v^{KS} i obtenir els spinorbitals de Kohn-Sham. Aquests defineixen el sistema N -electrònic sense interaccions que presenta la mateixa densitat electrònica que el sistema real. Amb els spinorbitals de Kohn-Sham seria possible calcular aquesta densitat electrònica mitjançant la següent equació

$$\rho^{KS}(r) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(r, s)|^2 = \rho_0(r) \quad (2.38)$$

on s fa referència a la coordenada de spin de cada electró i . Finalment, partint de la densitat electrònica, òbviament, es podria calcular l'energia exacta de l'estat fonamental del sistema si es coneguessin els funcionals exactes.

En definitiva, el mètode *DFT-KS* perd part de l'atractiu de la idea original del *DFT*, ja que és necessari calcular una funció d'ona per obtenir la densitat electrònica i l'energia corresponent a l'estat fonamental. Tot i així, la funció d'ona que es calcula, és a dir, el determinant de Slater Φ_0^{KS} , és particularment senzilla i, en principi, es podria obtenir l'energia i la densitat electrònica exactes de l'estat fonamental amb un cost computacional equiparable al del mètode Hartree-Fock (*HF*). El grau d'exactitud, al qual es pot arribar a la pràctica, depèn de la precisió que s'aconsegueixi en la definició del funcional de bescanvi i correlació E_{xc} . Per últim, dir que el mètode *DFT-KS*, a l'igual que el *HF*, és un mètode iteratiu donat que el potencial extern depèn de la densitat electrònica i, per tant, dels orbitals que s'introdueixen en el determinant Φ_0^{KS} .

Actualment, no es coneix ni l'expressió matemàtica exacta del funcional de bescanvi i correlació E_{xc} , ni la sistemàtica per arribar a aquesta expressió. No obstant, existeixen propostes molt diverses i la qualitat dels diferents funcionals s'ha de contrastar amb els valors experimentals, o amb resultats obtinguts en càlculs mecanoquàntics *ab initio* precisos. L'aproximació de la densitat local (*Local Density Approximation, LDA*) es basa en el fet que, per una densitat de càrrega neutra i uniforme, l'energia de bescanvi i correlació E_{xc} es pot expressar com una integral de densitat electrònica ρ multiplicada per l'energia de bescanvi i correlació de cada electró, ϵ_{xc} , que dependrà de ρ ,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int_{R^3} \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (2.39)$$

on ε_{xc} pot ser expressada com a suma d'un terme de bescanvi ε_x , que té expressió analítica, i un de correlació ε_c , que no en té.

Aquesta expressió proporciona una bona aproximació al funcional E_{xc} per sistemes amb densitats de càrrega que variïn suaument amb la posició. Tot i no ser el cas dels àtoms i de les molècules, es pot utilitzar com a una primera aproximació al funcional E_{xc} .

El mètode *KS* és, en principi, aplicable indistintament a sistemes amb determinants *HF* de capes obertes o tancades. Ara bé, les aproximacions que s'afecten per obtenir el funcional E_{xc} fan que els resultats obtinguts per sistemes de capes obertes siguin pitjors. Per solucionar aquest problema, s'ha desenvolupat una teoria del funcional de la densitat d'spin en què cada funcional depèn explícitament de les densitats electròniques associades als electrons α i als electrons β . De la mateixa manera que es poden establir moltes analogies entre els mètodes *DFT* i *HF*, també es poden establir les mateixes analogies entre la teoria del funcional de la densitat d'spin i el mètode *UHF* (*Unrestricted Hartree-Fock*). En l'aproximació de la densitat local d'spin (*Local Spin Density, LSD*), en concret, el funcional E_{xc} s'obté a partir d'un model de densitat de càrrega uniforme però diferent pels electrons α i pels electrons β .

Per millorar els resultats obtinguts amb les aproximacions *LDA* i *LSD*, s'han proposat una sèrie de funcionals definits com a integrals en els quals no només intervenen les densitat d'spin ρ^α i ρ^β , sinó també els seus gradients. D'aquesta manera, es té en compte que l'energia de bescanvi i correlació en un punt donat no depèn només de la densitat electrònica en aquest punt, sinó que també depèn de la densitat electrònica en els punts pròxims al de referència. Aquest nivell d'aproximació es coneix amb el nom d'aproximació de gradients generalitzada (*Generalized Gradient Approximation, GGA*). El funcional E_{xc}^{GGA} sovint es descomposa també en les contribucions de bescanvi i de correlació, obtingudes a partir de raonaments teòrics i incloent, de vegades, paràmetres ajustables. Un altre tipus de funcionals que acostumen a tenir bons resultats són els funcionals híbrids. Aquests combinen el funcional de bescanvi *HF*, que deriva de l'expressió exacta de l'energia de bescanvi d'un determinant *HF*, amb funcionals de bescanvi i correlació *GGA*.

El funcional híbrid que s'ha usat en aquesta tesi doctoral és l'anomenat funcional *B3LYP*, proposat per Becke²⁵ l'any 1993. Aquest funcional conté tres paràmetres ajustables (*a*, *b* i *c*), a més dels propis paràmetres dels funcionals que combina,

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a - b)E_x^{LSD} + aE_x^{HF} + bE_x^{B88} + (1 - c)E_c^{VWN} + cE_c^{LYP} \quad (2.40)$$

En l'equació (2.40), el primer terme és el funcional de bescanvi *LSD*, el segon és el funcional de bescanvi *HF*, el tercer és el funcional de bescanvi proposat per Becke²⁶ l'any 1988, el quart és el funcional de correlació proposat per Vosko, Wilk i Nusair,²⁷ i el cinquè és el funcional de correlació proposat per Lee, Yang i Parr²⁸ l'any 1988. Els paràmetres *a*, *b* i *c* d'aquest funcional es calculen per mitjà d'un ajust a energies d'atomització molecular. Mentre que el funcional de bescanvi de Becke conté un paràmetre determinat per l'ajust a energies de bescanvi calculades amb el mètode *HF*, el funcional de correlació de Lee, Yang i Parr en té quatre, determinats mitjançant un ajust a les dades de l'àtom d'heli.

Avui en dia, el funcional híbrid B3LYP és probablement el funcional de la densitat més usat en química, i una de les raons del creixement de la popularitat de la teoria DFT en el càlcul de les propietats electròniques de molècules. Aquest fet és degut a què s'ha demostrat que aquest funcional dona resultats molt precisos en molts casos, tenint un error promig de 2.5 kcal/mol en el càlcul de les entalpies de reacció de molècules petites; error comparable amb mètodes *ab initio* més acurats que incorporen la correlació electrònica (~1kcal/mol), i molt inferior als mètodes HF (78kcal/mol).²⁹

2.2.2. El mètode *Complete Active Space Self Consistent Field* (*CASSCF*)

Tot i que ja està demostrada la bondat de la teoria DFT (en concret l'ús del funcional B3LYP) en el càlcul de les interaccions magnètiques, en aquesta secció es vol fer un darrer apunt sobre la descripció de l'estat singlet capes obertes. És sabut que la seva bona descripció només es pot assolir fent servir diferents configuracions electròniques. La Química Quàntica disposa de mètodes que permeten una descripció quantitativa d'aquesta situació, en què dues o més configuracions electròniques són igualment rellevants.

Al llarg de la tesi s'han realitzat càlculs a nivell multiconfiguracional o MCSCF (*Multiconfigurational Self Consistent Field*) per tal de corroborar resultats obtinguts amb l'ús de la teoria DFT.

El mètode MCSCF es basa en expandir la funció d'ona d'un sistema com una combinació lineal de determinants d'Slater, normalment agrupats en funcions monoconfiguracionals de la mateixa simetria i spin que els estats que es volen estudiar.

$$\begin{aligned}
 |\Phi\rangle = & c_0 |\Psi_0\rangle + \sum_{ar} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle \\
 & + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c<d \\ r<s<t<u}} c_{abcd}^{rstu} |\Psi_{abcd}^{rstu}\rangle + \dots
 \end{aligned} \tag{2.41}$$

L'equació anterior (2.41) descriu la funció d'ona tenint en compte totes les possibles configuracions (o excitacions), és a dir, l'expressió *full CI* (*Configuration Interaction*). Però així com en el cas d'un càlcul *CI* només s'optimitzen variacionalment els coeficients d'aquesta combinació, en un càlcul MCSCF s'optimitzen tant els coeficients com els orbitals que constitueixen els determinants. D'aquesta manera s'aconsegueix obtenir funcions d'ona que corregeixen molts defectes de l'aproximació orbital incloent un nombre reduït de determinants. La forma habitual de seleccionar els determinants consisteix en repartir els orbitals (obtinguts habitualment en un càlcul Hartree-Fock) en tres grups:

- (1) els *inactius*, que es mantenen doblement ocupats en tots els determinants;
- (2) els *actius*, que s'ocupen de totes les formes possibles compatibles amb la simetria i l'spin de l'estat a estudiar (és a dir, es generen totes les possibles combinacions d'excitacions, com un *full CI*);
- (3) els *extern* (normalment, els de major energia) que no intervenen en cap determinant.

Aquesta manera de construir la funció MCSCF es denomina espai actiu complet (*Complet Active Space, CAS*), i el mètode rep el nom de *Complet Active Space Self Consistent Field (CASSCF)*.

L'extesa popularitat del mètode CASSCF es deu als avantatges del CAS, el qual assegura propietats invariants a una rotació dels orbitals actius que usualment no

succeeix en d'altres tipus de càlcul multiconfiguracional. D'altra banda, el CAS també té avantatges tècnics ja que degut a tractar-se d'un espai complet, es pot usar per construir algorismes amb una gran eficiència computacional. Aquests mètodes, a més a més, són fàcils d'usar ja que la definició de l'espai multiconfiguracional és directa, simplement s'ha de definir quins són els orbitals actius i quin és el nombre d'electrons involucrat. Ara bé, aquesta simplicitat és perillosa, ja que és igualment fàcil obtenir resultats amb significat físic dubtós si el sistema no ha estat analitzat amb cura prèviament fent una tria convenient dels tres grups d'orbitals.

Bibliografia

- ¹ Deumal, M.; Bearpark, M.J.; Novoa, J.J.; Robb, M.A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1299.
- ² F. H. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 380.
- ³ C. Herring en “*Direct Exchange between Well-Sperated Atoms*”, Vol. 2B editat per G. T. Rador i H. Suhl (Academic Press, New York 1966, pg 5)
- ⁴ (a) M. Deumal, G. Giorgi, M. A. Robb, M. M. Turnbull, C. P. Landee i J. J. Novoa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4697; (b) M. Deumal, M. J. Bearpark, M. A. Robb, Y. Pontillon i J. J. Novoa, *Chem. – Eur J.* **2004**, *10*, 6422; (c) M. Deumal, F. Mota, M. J. Bearpark, M. A. Robb, J. J. Novoa, *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 857.
- ⁵ (a) H. -J. Werner en “*Ab initio methods in Quantum Chemistry – II*”, editat per K. P. Lawley (New York, John Wiley & Sons Ltd.) *Advances in Chemical Physics*, **1987**, *69*, 1.; R. Shepard en “*Ab initio methods in Quantum Chemistry – II*”, editat per K. P. Lawley (New York, John Wiley & Sons Ltd.) *Advances in Chemical Physics*, **1987**, *69*, 63; (c) B. O. Roos R. Shepard en “*Ab initio methods in Quantum Chemistry – II*”, editat per K. P. Lawley (New York, John Wiley & Sons Ltd.) *Advances in Chemical Physics*, **1987**, *69*, 399.
- ⁶ (a) J. Miralles, R. Caballol i J. P. Malrieu, *Chem. Phys.* **1991**, *153*, 25; (b) J. Miralles, J. P. Daudey i R. Caballol, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 555; (c) J. Miralles, O. Castell, R. Caballol i J. P. Malrieu, *Chem. Phys.* **1993**, *172*, 33.
- ⁷ (a) K. Andersson, P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej i K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483; (b) K. Andersson, P.-A. Malmqvist i B. O. Roos, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1218.
- ⁸ (a) E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez i J. Cano, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 33; (b) E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez i J. Cano, *J. Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3683; (c) E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez i P. Alemany, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *129*, 11122.
- ⁹ (a) Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737. (b) Noodleman, L.; Davidson, E.R. *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 131.
- ¹⁰ R. Caballol, O. Castell, F. Illas, I. del P. R. Moreira i J. P. Malrieu, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7860.
- ¹¹ L. Noodleman i D. A. Case, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *38*, 423.
- ¹² (a) E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez i P. Alemany, *J. Comp. Chem.* **1999**, *20*, 1391; (b) E. Ruiz, A. Rodríguez-Fortea, J. Cano, S. Alvarez i P. Alemany, *J. Comp. Chem.* **2003**, *24*, 982.
- ¹³ (a) F. Illas, I. del P. R. Moreira, J. M. Bofill i M. Filatov, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 132414; (b) I. del P. R. Moreira i F. Illas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1645.
- ¹⁴ (a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; (b) C. Lee, Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785. (c) Becke, A.D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- ¹⁵ Gaussian 03, Revision B.04, Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, J.A. Jr.; Vreven, T.; Kudin, K.N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.;

Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul, A.G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C. and Pople, J.A. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.

¹⁶ Veure per exemple : D. A. Pantazis, V. Krewald, M. Orto i F. Neese, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 4959.

¹⁷ M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery *J. Comput. Chem.* **1993**, 14, 1347.

¹⁸ F. Aquilante, L. De Vico, N. Ferré, G. Ghigo, P.-å. Malmqvist, P. Neogrady, T. B. Pedersen, M. Pitoňák, M. Reiher, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, M. Urban, V. Veryazov, i R. Lindh, (2010), MOLCAS 7: The Next Generation. *Journal of Computational Chemistry*, 31: 224–247.

¹⁹ I. Waller i H. D. Hartree, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* **1929**, 124, 119.

²⁰ J. H. Van Vleck, *Science* **1978**, 201, 113. En aquest article s'hi troba una bona introducció històrica sobre l'evolució de l'estudi del magnetisme a nivell microscòpic.

²¹ J. H. Van Vleck en "*The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*" editada per Oxford Univ. Press (New York, 1932).

²² P. Hohenberg i W. Kohn, *Phys. Rev B* **1964**, 136, B864.

²³ (a) M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci USA* **1979**, 76, 6062; (b) M. Levy, *Phys. Rev. A* **1982**, 26, 1200.

²⁴ W. Kohn i L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140, 1133.

²⁵ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372.

²⁶ A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.

²⁷ S. H. Vosko, L. Wilk i M. Nusair, *Canad. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.

²⁸ C. T. Lee, W. T. Yang i R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.

²⁹ (a) T. Helgaker, P. Jørgensen i J. Olsen en "*Molecular Electronic Structure Theory*" editat per John Wiley & Sons Ltd (West Sussex, 200); (b) W. Klopper, P. Jørgensen, J. Olsen i T. Helgaker, *J. Phys. B* **1999**, R103.

CAPÍTOL 3.

ALGORISMES USATS i/o IMPLEMENTATS

EN EL PROGRAMARI PROPI

3.0. Antecedents

Com ja s'ha explicat en el capítol anterior, la metodologia de treball consisteix en seguir els quatre passos descrits anteriorment. En l'últim pas, per obtenir els estats d'energia del sistema magnètic s'ha de construir i diagonalitzar la representació matricial de l'Hamiltonià de Heisenberg (eq. 2.12). Les dimensions d'aquesta matriu creixen seguint la progressió $N!/(N/2)!(N/2)!$ on N representa el número d'espins desaparellats que té el model magnètic. El límit actual es troba en diagonalitzar models de 16 espins la qual cosa es tradueix en diagonalitzar matrius de 12870×12870 elements (excepcionalment hem arribat fins a 18). L'ús de determinants Hartree-Waller (veure referència 16 del CAPÍTOL 2) com a funcions de base, que per simetria separa les funcions de multiplicitat parell i senar, permet simplificar el problema en resoldre dos sistemes on les dimensions de les matrius es redueixen a la meitat. D'aquesta manera, l'objectiu és diagonalitzar dos matrius de fins a 6435 valors propis.

Els sistemes que hem estudiat al llarg d'aquesta tesi doctoral són sistemes que no presenten anisotropia del moment angular i que cadascun dels centres magnètics presenten un moment d'espín corresponent a $S = \frac{1}{2}$. Aquestes característiques ens han fet possible que la representació matricial del nostre sistema, que obtenim aplicant l'Hamiltonià de HDVV, sigui simètrica en cas d'elements \mathbb{R} (cas particular de les matrius Hermítiques en què els elements són complexos). Aquest fet es tradueix, a nivell computacional, en la necessitat d'emmagatzemar el triangle superior o inferior de les matrius simètriques. És a dir, guardar en memòria vectors de fins a 20707830 elements (cas de 16 sites) o el que vindria a ser, reservar al voltant de 160 MB de memòria en màquines de 64bits. I això només per guardar la matriu, si a més, es volen guardar els vectors propis, els valors propis de les energies i d'espín, i les matrius d'interacció P_{ij} , llavors la memòria necessària quasi es triplica (475MB).

D'aquesta manera, si es volgués usar un model de 20 centres d'espín (20s), serien necessaris 31.80 GB de memòria virtual només per generar la representació matricial de l'Hamiltonià de Heisenberg (95.65 GB si es vol emmagatzemar tota l'informació) i a més, cal tenir en compte el temps de càlcul necessari per fer la diagonalització completa de dues matrius de dimensió 92378×92378 . En la Taula 3.1 es mostren els requisits de memòria disponible necessaris per realitzar la diagonalització completa en funció del nombre de centres magnètics amb spin $S = \frac{1}{2}$ desaparellat.

Taula 3.1. Memòria requerida per a la diagonalització completa de les representacions matricials de sistemes de N radicals (primera columna).

Número sites	Elements en memòria	Memòria / MB	Memòria / GB
4	75	0.0006	5.6E-07
6	550	0.0041	4.1E-06
8	4193	0.0313	3.1E-05
10	36774	0.2740	2.7E-4
12	387915	2.8902	2.9E-3
14	4757701	35.4477	0.035
16	63777405	475.1787	0.48
18	894401518	6663.8106	6.67
20	12837724661	95648.5023	95.65

En l'aspecte del temps de càlcul necessari per a la diagonalització completa, cal esmentar que prèviament a la present tesi doctoral, es feia servir un PC amb 2 processadors Intel(R) Xeon(TM) CPU 2.40GHz i 1GB RAM. Degut a què el codi no està paral·lel·litzat, la diagonalització completa de les dues matrius 6435×6435 per sistemes de 16 centres d'spin requeria 3 dies de càlcul, fent servir un processador per cada matriu.

Amb aquests precedents, en la present tesi doctoral, s'ha intentat millorar aquest quart pas del procediment de Primers principis *Bottom-up*, ja que era una de les limitacions. Dins d'aquest marc, s'ha enfocat el problema per trobar solucions per dues vies : (1) en reduir el temps de càlcul en la diagonalització completa dels sistemes de 16 spins, i (2) buscar mètodes que permetin ampliar els sistemes fent una diagonalització parcial. Aquestes millores es detallen en els següents apartats.

3.1. Millores en la Diagonalització Completa de la Representació Matricial de l'Hamiltoniana de Heisenberg.

Com ja s'ha comentat en el CAPÍTOL 2 de Metodologia, a partir de la matriu d'interaccions $J(di)$, i fent servir l'Hamiltoniana isotròpic de HDVV, podem construir la representació matricial per cada sistema magnètic. Aquesta matriu l'hem de diagonalitzar per obtenir els estat energètics i el valor propi d'spin, així com els vectors

propis. Per fer-ho, existeixen diversos algorismes matemàtics segons el tipus de matriu que es vulgui diagonalitzar. En el llibre de J. H. Wilkinson “*The Algebraic Eigenvalue Problem*” editat per L. Fox i J. Walsh (Oxford Univ. Press, 1965) s’hi troben descrits els algorismes més utilitzats per resoldre el problema dels valors propis. En aquest capítol es descriuran només els que s’han utilitzat i/o implementat al llarg d’aquesta tesi. Així doncs, un dels mètodes més coneguts i utilitzats és el mètode de Jacobi, que permet diagonalitzar matrius Hermítiques, que en el nostre cas són simètriques, ja que els elements de matriu són reals.

3.1.1. Algorisme de Jacobi

En el mètode de Jacobi (1846) la matriu original és transformada en una matriu diagonal per mitjà d’una seqüència de rotacions de plans. Estrictament parlant, el número de rotacions necessàries per produir la forma diagonal és infinit. A la pràctica, el procés s’acaba quan els elements de fora de la diagonal (*off-diagonal elements*) són negligibles en respecte la precisió de treball.

Si expressem la matriu original com A_0 , llavors els procés de Jacobi es descriu de la següent manera. La seqüència de matrius A_k que es produeix satisfà la relació

$$A_k = R_k^T A_{k-1} R_k \quad (3.1)$$

Per aplicar la relació (3.1), cal calcular la matriu R_k . Suposant que l’element de fora la diagonal d’ A_{k-1} amb el mòdul màxim es troba en la posició (p, q) , llavors la matriu R_k correspon a la rotació en el pla (p, q) on l’angle de rotació θ s’escull tal que l’element (p, q) de la matriu A_{k-q} es redueixi a zero. Així doncs la matriu R_k es determina tal que:

$$\left. \begin{array}{l} R_{pp} = R_{qq} = \cos \theta, \quad R_{pq} = -R_{qp} = \sin \theta \\ R_{ii} = 1 \quad (i \neq p, q), \quad R_{ij} = 0 \end{array} \right\} \quad (3.2)$$

on s’ha assumit que p és més petit que q . Llavors A_k es diferencia d’ A_{k-1} només en la fila p i la columna q , i totes A_k seran simètriques. Els valors modificats estan definits per

$$\left. \begin{array}{l} a_{ip}^{(k)} = a_{ip}^{(k-1)} \cos \theta + a_{iq}^{(k-1)} \sin \theta = a_{pi}^{(k)} \\ a_{iq}^{(k)} = -a_{ip}^{(k-1)} \sin \theta + a_{iq}^{(k-1)} \cos \theta = a_{qi}^{(k)} \end{array} \right\}, \quad (i \neq p, q) \quad (3.3)$$

$$\left. \begin{aligned} a_{pp}^{(k)} &= a_{pp}^{(k-1)} \cos^2 \theta + 2a_{pq}^{(k-1)} \cos \theta \sin \theta + a_{qq}^{(k-1)} \sin^2 \theta \\ a_{qq}^{(k)} &= a_{pp}^{(k-1)} \sin^2 \theta - 2a_{pq}^{(k-1)} \cos \theta \sin \theta + a_{qq}^{(k-1)} \cos^2 \theta \\ a_{pq}^{(k)} &= (a_{qq}^{(k-1)} - a_{pp}^{(k-1)}) \cos \theta \sin \theta + a_{pq}^{(k-1)} (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) = a_{qp}^{(k)} \end{aligned} \right\} \quad (3.4)$$

Com que $a_{pq}^{(k)}$ ha de ser zero, l'angle de rotació queda definit com

$$\tan 2\theta = 2a_{pq}^{(k-1)} / (a_{pp}^{(k-1)} - a_{qq}^{(k-1)}), \quad |\theta| \leq \frac{1}{4}\pi \quad (3.5)$$

Aquest procés és essencialment iteratiu ja que un element que es redueix a zero per una rotació, en general, es torna diferent de zero per la subseqüent rotació.

Utilitzant aquest algorisme, podíem diagonalitzar matrius fins a 6435 valors propis, però el cost computacional era de 3 dies. Amb l'objectiu de reduir aquest temps de càlcul, vam decidir canviar el mètode de diagonalització.

L'assessorament per part del Professor J.M. Bofill del departament de Química Orgànica de la Universitat de Barcelona i IQTCUB va permetre incorporar una subrutina de diagonalització basada en el mètode de la transformació QR.

3.1.2. Algorisme QR mitjançant reflexions de Householder

L'algorisme QR desenvolupat per John G. F. Francis (1961), es basa en la descomposició d'una matriu A com el producte d'una matriu ortogonal Q , que verifica que $Q^T Q = I$ (essent I una matriu unitat), per una matriu triangular superior R , i.e. $A_k = Q_k R_k$.

Formalment, sigui A la matriu de la qual volem calcular els vectors i valors propis, es defineix $A_0 := A$. Donada la iteració k , començant per $k=0$, escribim A_{k+1} com el producte entre una matriu ortogonal Q_k i una matriu triangular superior R_k . Llavors s'estableix que

$$A_{k+1} = R_k Q_k = Q_k^T Q_k R_k Q_k = Q_k^T A_k Q_k = Q_k^{-1} A_k Q_k \quad (3.6)$$

llavors, com que totes les A_k són similars, tindran totes els mateixos valors propis. Aquest algorisme és numèricament estable ja que es basa en transformacions similars ortogonals. En el nostre cas, aquestes transformacions es fan a partir de les anomenades reflexions de Householder, que es descriuen a continuació.

3.1.2.A. La transformació de Householder

Sigui \mathbf{x} un vector columna d' A , real i m -dimensional (on m és la dimensió de la matriu $A(m,m)$), tal que $\alpha = \|\mathbf{x}\|$. Llavors, essent \mathbf{e}_1 el vector unitari m -dimensional $(1,0,\dots,0)^T$ i I la matriu unitat m per m , es defineix que

$$\mathbf{u} = \mathbf{x} - \alpha\mathbf{e}_1, \quad \mathbf{v} = \frac{\mathbf{u}}{\|\mathbf{u}\|} \quad (3.7)$$

La matriu ortogonal Q es construeix com

$$Q = I - 2\mathbf{v}\mathbf{v}^T \quad (3.8)$$

on Q és la matriu de *Householder* i $Q\mathbf{x} = (\alpha, 0, \dots, 0)^T$. Això pot ser utilitzat per transformar gradualment la matriu A en una matriu triangular superior. Primerament, es multiplica la matriu A amb la matriu de *Householder* Q_1 quan \mathbf{x} s'escull com la primera columna de la matriu A . El resultat és una matriu Q_1A amb zeros a la columna esquerra, excepte en la primera fila,

$$Q_1A = \begin{bmatrix} \alpha_1 & * & \dots & * \\ 0 & & & \\ \vdots & & A' & \\ 0 & & & \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

Aquest procés es repeteix per A' de dimensió $m-1$ (obtinguda a partir de l'equació (3.9) suprimint la primera columna i la primera fila), obtenint la matriu de Householder Q_2 . Com que la matriu resultant és de dimensió més petita que l'original, hem d'expandir-la seguint

$$Q_k = \begin{pmatrix} I_{k-1} & 0 \\ 0 & Q'_k \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Finalment, després de $m-1$ iteracions del procés, per la descomposició $A=QR$, tenim que la matriu triangular superior R i la matriu de *Householder* són de la forma

$$R = Q_{(m-1)} \cdots Q_2 Q_1 A \quad (3.11)$$

$$Q = Q_1^T Q_2^T \cdots Q_{m-1}^T \quad (3.12)$$

En el cas de matrius simètriques o Hermítiques, aquest procés resulta en la descomposició de la matriu A en el producte de la matriu de vectors propis Q per la matriu diagonal de valors propis R , ja que en cada pas una columna i una fila es transformen en zero exceptuant l'element de la diagonal.

Amb aquesta implementació, vam poder reduir el temps de càlcul de 3 dies a 3h per cada diagonalització de les matrius de 6435 valors propis (matrius amb funcions Hartree-Waller per sistemes de 16 centres d'spin) en processadors Dual Core AMD Opteron™ Processor 275 2.2GHz (64-bits) i 8GB RAM. Millorant el temps de diagonalització vam poder eliminar una de les limitacions del procediment, cosa que ens va permetre poder estudiar una gran varietat de cristalls magnètics que presentaven diferents tipus de topologia magnètica optimitzant el cost computacional.

3.2. Implementació de la Diagonalització Parcial pel Mètode de Lanczos amb Reortogonalització Parcial.

Amb l'objectiu de poder estudiar les propietats microscòpiques de topologies magnètiques amb més de 16 centres d'spin, necessitàvem incorporar una nova metodologia en el càlcul dels estats d'energia, ja que una diagonalització completa resultava computacionalment inviable.

En la bibliografia es poden trobar: (1) diversos algorismes que permeten trobar les arrels de les matrius de manera que anem aproximant al valor exacte des de l'arrel més baixa i calcular les successives aproximacions de les arrels de més alta energia (e.g. el mètode de Davidson), o (2) mètodes de permeten anar aproximant els valors de les arrels començant pels extrems, i on en cada cicle s'aconsegueix una millor aproximació de les arrels dels extrems, i es van calculant noves aproximacions de les arrels centrals (e.g. el mètode de Lanczos).

Com ja es veurà en el CAPTIOL 6, per interpretar el magnetisme a nivell macroscòpic a partir del càlcul microscòpic creiem que és important conèixer en detall tant els estats de mínima energia com la distribució dels de més alta energia. Per aquest motiu vam escollir implementar el mètode Lanczos en els nostres càlculs. El desenvolupament del codi per incloure el mètode Lanczos en el càlcul de les arrels de la representació matricial de l'Hamiltonià de Heisenberg es va realitzar durant una estada

a Londres al grup dirigit pel Professor M.A. Robb, grup expert en la programació i implementació de metodologia desenvolupada pel càlcul d'estructura electrònica.

3.2.1. El mètode de Lanczos

El mètode de Lanczos consisteix en transformar la matriu A , de la qual es volen calcular els valors i vector propis, en una tridiagonal T , és a dir que els element $t_{i,i}$, $t_{i,i+1}$ i $t_{i+1,i}$ són diferents de zero. Aquesta transformació es pot representar com

$$HC = CA \quad (3.13)$$

on, C és la matriu formada pel conjunt de vectors columna \mathbf{c}_i que obeeixen $C^T C = D$, on D és una matriu diagonal. El conjunt de vectors \mathbf{c}_i es calcula de manera iterativa, començant per una combinació lineal dels vectors A que correspongui als estats de major pes. A cada iteració n , a més de construir un nou vector \mathbf{c}_{n+1} , es generen tres elements (t_{ii} , $t_{i,i+1}$ i $t_{i+1,i}$) de la matriu tridiagonal T .

L'algorisme de Lanczos es pot descriure amb les següents equacions,

$$A\mathbf{c}_n = \beta_{n+1}\mathbf{c}_{n+1} + \alpha_n\mathbf{c}_n + \beta_n\mathbf{c}_{n-1} \quad (3.14)$$

on convé donar explícitament les equacions per α_n i β_n , llavors

$$\begin{aligned} \alpha_n &= \frac{\mathbf{c}_n^T A \mathbf{c}_n}{\mathbf{c}_n^T \mathbf{c}_n} \\ \beta_n &= \frac{\mathbf{c}_{n-1}^T A \mathbf{c}_n}{\mathbf{c}_{n-1}^T \mathbf{c}_{n-1}} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Així doncs, la matriu tridiagonal que es va generant a cada iteració n , es pot expressar com

$$A = \begin{pmatrix} \ddots & & & & & & \\ & \alpha_{n-1} & \beta_n & & & & \\ & \beta_n & \alpha_n & \beta_{n+1} & & & \\ & & \beta_{n+1} & \alpha_{n+1} & & & \\ & & & & \ddots & & \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

En la representació de la matriu (3.16), s'ha diferenciat en colors els elements que es generen en cada iteració. Un dels avantatges més atractius del procés de Lanczos és que no és necessari construir la matriu tridiagonal d'ordre n sencera. Això és degut a que el valor propi més gran en mòdul és sempre el primer.

A la pràctica, Paige (1972) va proposar el procediment més estable per aplicar el mètode de Lanczos que es resumeix en l'esquema 3.1

Valors inicials

$\mathbf{c}_1 \leftarrow$ vector aleatori normalitzat

$\mathbf{c}_0 \leftarrow 0$

$\beta_1 \leftarrow 0$

Iteració j

$\mathbf{w}_j \leftarrow A\mathbf{c}_j - \beta_1\mathbf{c}_0$

$\alpha_j \leftarrow$ producte escalar $(\mathbf{w}_j, \mathbf{c}_j)$

$\beta_{j+1} \leftarrow \|\mathbf{w}_j\|$

$\mathbf{c}_{j+1} \leftarrow \mathbf{w}_j / \beta_{j+1}$

Esquema 3.1

És important remarcar en aquest punt que la ortogonalitat entre els vectors \mathbf{c}_j es va perdent a cada iteració, i és fàcil que el procés iteratiu falli. Aquesta deficiència en el mètode es pot corregir per mitjà d'implementar en el codi algun tipus de re-ortogonalització, com es veurà en l'apartat següent.

Després de i iteracions ($i \ll m$), diagonalitzant la matriu tridiagonal T (per qualsevol dels mètodes descrits en la bibliografia), s'obtenen els valors propis de la matriu tridiagonal. Cal remarcar el fet que ja que la matriu tridiagonal es forma a partir de transformacions de la matriu A , aquests valors propis són valors propis aproximats de la matriu original.

Un cop aconseguit el nivell de precisió demanat, els vectors propis de la matriu A es poden trobar per mitjà d'una transformació dels vectors propis de la matriu tridiagonal T . Sigui la resolució de la diagonalització de T ,

$$T \mathbf{x} = \lambda \mathbf{x} \quad (3.17)$$

$$A \mathbf{y} = \lambda \mathbf{y} \quad (3.18)$$

on \mathbf{x} és el vector propi de T amb valor propi λ , llavors la solució per a la matriu original A es pot escriure com l'expressió (3.18), on la relació entre els vectors propis \mathbf{x} i \mathbf{y} és la següent,

$$\mathbf{y} = C \mathbf{x} \quad (3.19)$$

on C és la matriu de vectors de Lanczos.

Com s'ha vist, l'algorisme de Lanczos inclou tots els avantatges desitjables per a un mètode de tridiagonalització: generalitat, simplicitat i estabilitat numèrica.

3.2.2. Reortogonalització Parcial per Gram-Schmidt.

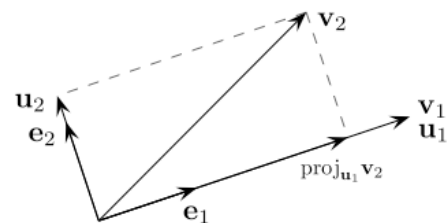
Com s'ha comentat en l'apartat anterior, el mètode de Lanczos pot caure ràpidament en la no-ortogonalitat dels vectors de Lanczos quan es tracten sistemes en què les solucions que volem trobar són quasi-degenerades. Per solucionar aquesta pèrdua, s'ha implementat en el codi una reortogonalització parcial dels vectors de Lanczos, sempre i quan l'angle entre els vector no compleixi els límits d'ortogonalitat establerts. El nom de reortogonalització *parcial* ve d'aquí, ja que no és necessària una ortogonalització en cada pas del procés de Lanczos.

El mètode de Gram-Schmidt s'ha escollit com a mètode de reortogonalització degut a la simplicitat de la seva implementació. Per aplicar aquest procediment es defineix un operador de projecció, tal que ,

$$\text{proj}_{\mathbf{u}} \mathbf{v} = \frac{\langle \mathbf{v}, \mathbf{u} \rangle}{\langle \mathbf{u}, \mathbf{u} \rangle} \mathbf{u} \quad (3.20)$$

on tant $\langle \mathbf{v}, \mathbf{u} \rangle$ com $\langle \mathbf{u}, \mathbf{u} \rangle$ representem el producte escalar entre els vectors \mathbf{v} , \mathbf{u} i \mathbf{u} , \mathbf{u} respectivament. El conjunt dels nous vectors ortonormals $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_n$ es construeix a partir dels vectors $\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_n$ seguint els següent esquema,

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_1 &= \mathbf{v}_1, & \mathbf{e}_1 &= \frac{\mathbf{u}_1}{\|\mathbf{u}_1\|} \\ \mathbf{u}_2 &= \mathbf{v}_2 - \text{proj}_{\mathbf{u}_1}(\mathbf{v}_2), & \mathbf{e}_2 &= \frac{\mathbf{u}_2}{\|\mathbf{u}_2\|} \\ \mathbf{u}_3 &= \mathbf{v}_3 - \text{proj}_{\mathbf{u}_1}(\mathbf{v}_3) - \text{proj}_{\mathbf{u}_2}(\mathbf{v}_3), & \mathbf{e}_3 &= \frac{\mathbf{u}_3}{\|\mathbf{u}_3\|} \\ &\vdots & & \\ \mathbf{u}_k &= \mathbf{v}_k - \sum_{j=1}^{k-1} \text{proj}_{\mathbf{u}_j}(\mathbf{v}_k), & \mathbf{e}_k &= \frac{\mathbf{u}_k}{\|\mathbf{u}_k\|} \end{aligned}$$



Esquema 3.2

Normalment però, en el càlcul computacional, els vector \mathbf{u}_k no són del tot ortogonals degut a errors d'arrodoniment. El procés es pot estabilitzar fent unes petites modificacions en l'esquema 3.2

$$\begin{aligned}
\mathbf{u}_k^{(1)} &= \mathbf{v}_k - \text{proj}_{\mathbf{u}_1}(\mathbf{v}_k), \\
\mathbf{u}_k^{(2)} &= \mathbf{u}_k^{(1)} - \text{proj}_{\mathbf{u}_2}(\mathbf{u}_k^{(1)}), \\
&\vdots \\
\mathbf{u}_k^{(k-2)} &= \mathbf{u}_k^{(k-3)} - \text{proj}_{\mathbf{u}_{k-2}}(\mathbf{u}_k^{(k-3)}), \\
\mathbf{u}_k &= \mathbf{u}_k^{(k-2)} - \text{proj}_{\mathbf{u}_{k-1}}(\mathbf{u}_k^{(k-2)}).
\end{aligned}$$

Esquema 3.3

Amb el nou conjunt de vectors ortonormals (Esquema 3.3), l'estabilitat del procés de Lanczos augmenta molt considerablement.

Amb la implementació del mètode de Lanczos amb Reortogonalització Parcial per Gram-Schmidt hem aconseguit trobar les arrels més baixes i més altes de sistemes de fins a 32 spins (fins a un màxim de 200 iteracions).

Actualment, el programa està escrit de tal manera que es pot escollir si es volen trobar un número determinat d'arrels amb una precisió de 5×10^{-6} dins d'un màxim d'iteracions establert, o bé si es volen conèixer totes les n arrels, convergides i aproximades, després de n iteracions.

Una observació a tenir en compte: quan es vol calcular un número determinat d'arrels convergides, cal tenir en compte que el criteri de convergència es basa en diferència d'energies entre valors propis iterats, de manera que quan el sistema és quasi-degenerat, pot ser que doni un resultat promig d'aquests estats. Això es pot veure quan es calculen els valors propis de l'operador \mathbf{S}^2 , ja que obtindrem valors no enters. Aquest inconvenient es pot solucionar demanant al sistema una convergència d'un número d'arrels més grans, de tal manera que es faran més iteracions i les solucions quasi-degenerades es separaran més.

Al llarg de la tesi s'ha realitzat diverses estades de recerca en el grup del Professor M. A. Robb (Imperial College of London) amb l'objectiu de trobar la metodologia adient per poder generalitzar el programa per a l'estudi de sistemes magnètics que puguin presentar anisotropia, termes d'interacció biquadràtics i fins i tot interacció spin-òrbita. Per fer això, durant l'estada es va haver d'estudiar la metodologia basada en els coeficients de Clebsch-Gordan així com la transformació de l'escriptura dels operadors d'spin en aquests termes. Aquesta manera de procedir no és una novetat

en el camp de l'estudi del magnetisme, ja que Tsukerblat i col·laboradors l'han emprat en la programació del codi MAGPACK (veure referència 29 del CAPÍTOL 1). No obstant, la idea de la recerca era poder generalitzar i avançar en les limitacions que aquest codi comporta. Tot i això, es va trobar que en incloure les interaccions spin-òrbita les funcions de base necessàries per descriure correctament el problema augmenten d'una manera exponencial, fent inviable, a nivell computacional la construcció i la diagonalització completa de la representació matricial de l'Hamiltonià d'interaccions d'spin. A la taula 3.2 s'hi mostren el nombre d'elements que hauria de tenir la matriu a diagonalitzar per sistemes amb 4, 6 i 8 i 10 radicals ($S=1/2$) en què tots ells presenten acoblament spin-òrbita local amb només dos orbitals quasi-degenerats. El nombre de funcions de base es calcula com

$$NB = \prod_i (2S_i + 1) * O \text{ deg}_i \quad (3.21)$$

on S_i i $O \text{ deg}_i$ és el nombre d'spin del centre i el nombre d'orbitals quasi-generats de cada centre i .

Taula 3.2. Memòria requerida per a la diagonalització completa de les representacions matricials de sistemes de N radicals amb dos orbitals quasi-degenerats (primera columna).

Número sites	Nombre de funcions	Elements de matriu	Memòria / GB
4	256	32640	0.00007
6	4096	8386560	0.017
8	65536	2147450880	4.30
10	1048576	5.5×10^{11}	1100

RESULTATS

CAPÍTOL 4.

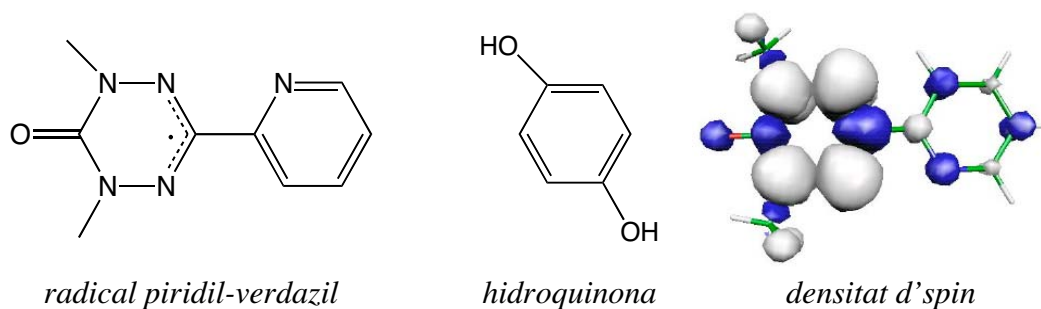
MECANISMES D'INTERACCIÓ MAGNÈTICA

Com ja s'ha comentat en el CAPÍTOL 1 i 2, en un material magnètic molecular existeixen diferents tipus de mecanismes d'interacció entre radicals. En aquest capítol s'han estudiat en particular el *mecanisme d'interacció magnètica directa a través de l'espai*, i el que hem anomenat *mecanisme d'interacció magnètica assistida a través de l'espai*. En el primer cas, dos radicals interaccionarien magnèticament pel solapament directe dels orbitals magnètics de dos radicals entre els quals no existeix cap àtom o fragment de molècula que els enllaci. En canvi, el mecanisme assistit tindrà lloc quan dos radicals interaccionen per mitjà del solapament entre els seus orbitals magnètics i els orbitals moleculars d'una tercera molècula o fragment de molècula diamagnètica que els acobla magnèticament.

Amb la finalitat d'averiguar si el mecanisme magnètic pot tenir lloc a través d'una interacció assistida, s'ha estudiat el comportament magnètic del co-cristall format pel radical piridil-verdazil i la molècula diamagnètica d'hydroquinona.

4.1. Estudi del magnetisme del cristall [pdvd:hq]: directe o assistit ?

El co-cristall format pel radical piridil-verdazil (*pyvd*) i la molècula diamagnètica d'hydroquinona (Esquema 4.1) va ser sintetitzat per Hicks i col·laboradors.



Esquema 4.1.

Experimentalment, el compost cristal·litza formant apilaments del sistema π de radicals de piridil-verdazil orientats de forma antiparal·la (anell de verdazil sobre anell de piridil, que anomenem apilament *head-over-tail*) al llarg de l'eix cristal·logràfic *a*. Les molècules d'hydroquinona s'orienten per ponts d'hidrogen ($d(\text{O}\cdots\text{H}) = 1.716 \text{ \AA}$) en forma de zig-zag, separant apilaments de radicals (Figura 4.1). Degut a l'apilament *head-over-tail* de les molècules radicalàries, els autors van proposar que l'interacció magnètica entre anells de radical verdazil hauria d'estar assistida per l'anell aromàtic

del fragment diamagnètic piridil ja que, basant-se en la teoria de McConnell I, dos anells del radical verdazil adjacents no podrien interaccionar degut a la seva disposició espacial. A més, càlculs teòrics a nivell BP86/DZVP realitzats sobre un model de trímer (tres radicals) confirmaven aquest mecanisme d'interacció. Així doncs, la topologia magnètica proposada per Hicks i col·laboradors consistia en dues cadenes paral·leles dins d'un mateix apilament π , on no descartaven la possibilitat que dos radicals adjacents interaccionessin dèbilment formant així una topologia coneguda com escala d'spin (*spin-ladder*). La corba de susceptibilitat magnètica $\chi(T)$ experimental va ser ajustada a una expressió desenvolupada per models 1D obtenint així un valor de la constant d'acoblament magnètic dins de la cadena de $J = -58 \text{ cm}^{-1}$.

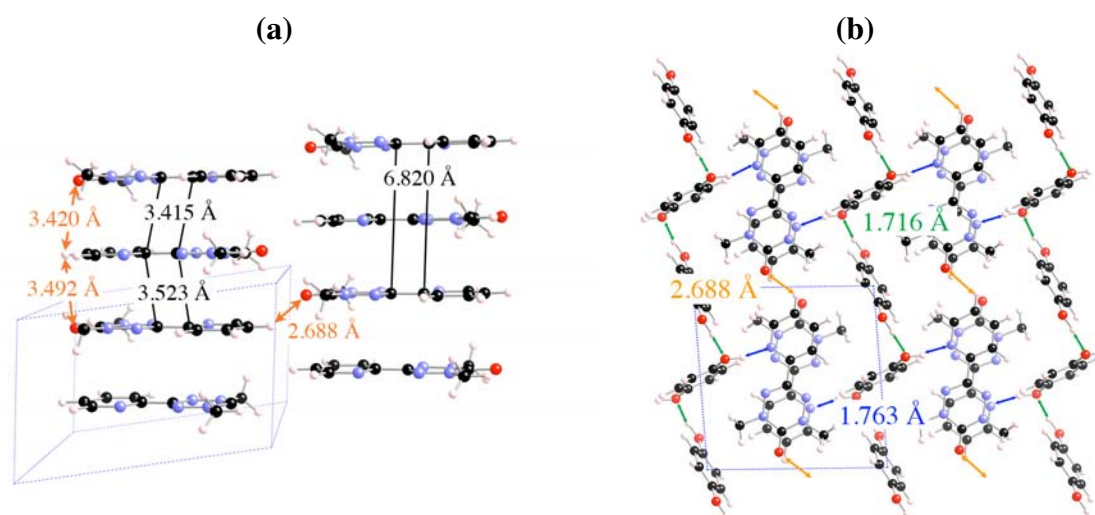


Figura 4.1 (a) Disposició *head-over-tail* en l'apilament π dels radicals verdazils. (b) Empaquetament cristal·lí del co-cristall, en què les molècules d'hydroquinona estan separant apilaments π de radicals verdazil. Les distàncies entre anells de radical verdazil estan escrites negre. En taronja s'hi representen les distàncies més curtes O...H dels radicals verdazil, en blau les distàncies N...H entre radical-hidroquinona, i en verd els ponts d'hydrogen O...H entre hidroquinones.

Amb l'objectiu de veure la influència de les molècules diamagnètiques en la transmissió de la interacció magnètica, i veure la validesa de la teoria de McConnell I, vam decidir re-investigar el magnetisme d'aquest cristall molecular fent ús del procediment de Primers principis *Bottom-up* explicat en el CAPÍTOL 2.

El procediment comença amb una anàlisi de l'empaquetament cristal·lí sense fer cap suposició prèvia de la naturalesa ni magnitud de les interaccions magnètiques. D'aquesta manera vam decidir escollir tots els possibles parells de radicals la distància més curta entre els quals fos menor a 7.0 \AA (dímers 1-9) o que poguessin estar assistits

per una molècula d'hydroquinona (dímers 10 i 11). Aquest criteri ja engloba tant els primers veïns com els segons més pròxims. En la Figura 4.2 i en la Taula 4.1 es mostren la disposició i les característiques estructurals més importants dels dímers amb interacció magnètica no negligible, així com el resultat del càlcul de les interaccions magnètiques.

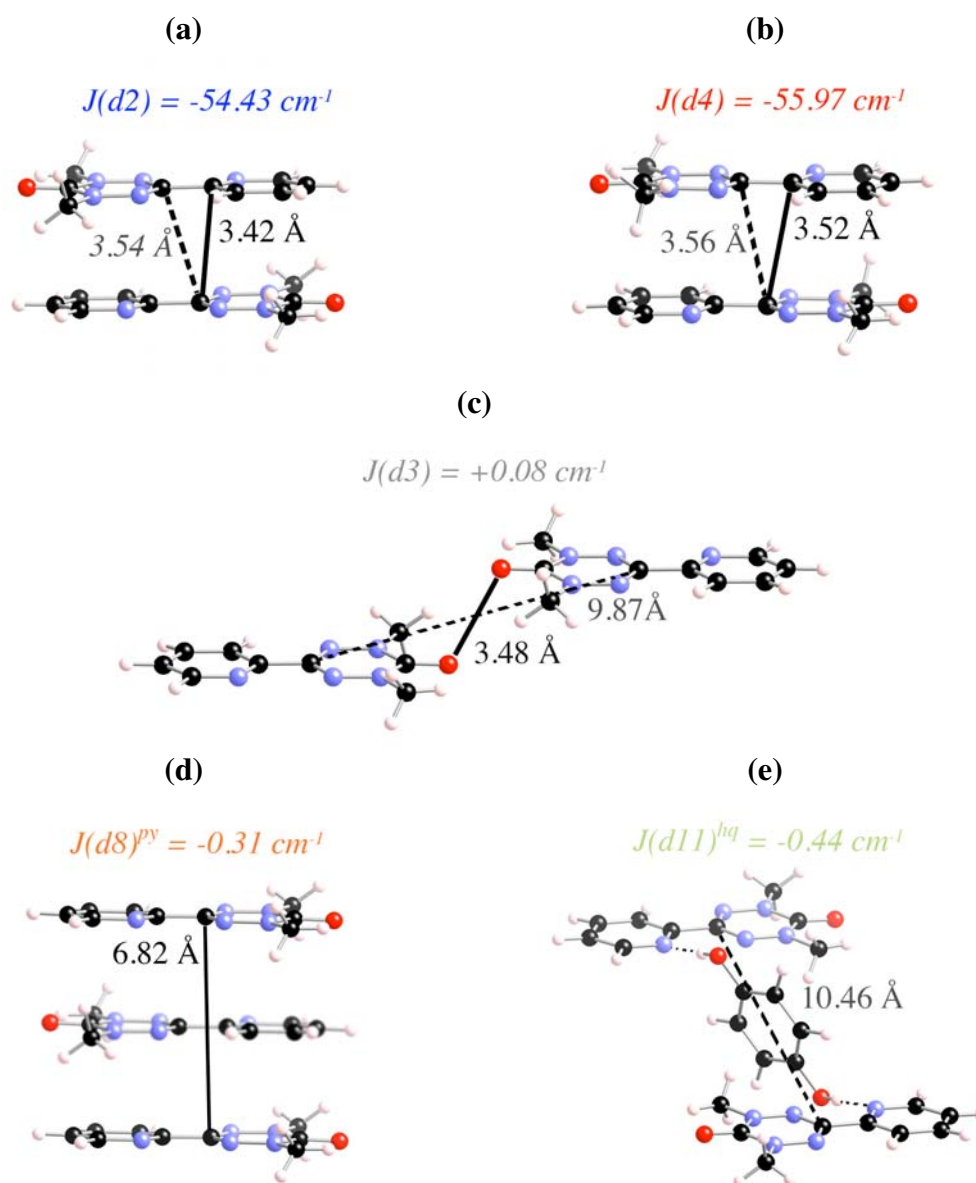


Figura 4.2. Disposició de tots els dímers amb interacció magnètica no negligible. Les distàncies més curtes entre dímers estan escrites en negre, mentre que la distància entre $C_2 \cdots C_2$ dels anells verdazil estan escrites en gris.

Taula 4.1. Resultat de les interaccions magnètiques a parell $J(di)$ no negligibles obtingudes a partir del càlcul de les energies triplet i singlet *broken-symmetry* amb el funcional *UB3LYP/6-31+G(d)*. Distància més curta entre radicals (segona columna), entre anells de verdazil...verdazil (tercera columna) i distància entre els carbonis NCN (C_2) de l'anell de verdazil.

Dímers <i>di</i>	Contacte inter-radical		Contacte anells <i>vd...vd</i>		$d(C_2...C_2)$ / Å	$J(di)$ /cm ⁻¹
	més curt	dist / Å	més curt	dist / Å		
<i>d2</i>	$C_2...C_3$ (<i>vd...py</i>)	3.415	$C_2...C_2$ $C_3...C_3$	3.535	3.535	-54.43
<i>d3</i>	$O...O$ (<i>vd...vd</i>)	3.479	$O...O$	3.479	9.871	+0.08
<i>d4</i>	$C_2...C_3$ (<i>vd...py</i>)	3.523	$C_2...C_2$ $C_3...C_3$	3.555	3.555	-55.97
<i>d8</i>	$C_2...C_2$ (<i>vd...vd</i>)	6.820	$vd...pz...vd$	6.820	6.820	-0.31
<i>d11</i>	$N_2...N_2$ (<i>vd...vd</i>)	8.233	$N_2...N_2$	8.233	10.458	-0.44
	$N_{py}...O_{hq}$	2.797				
	$N_{2,vd}...O_{hq}$	3.121				

Les interaccions dominants en aquest cristall resulten ser les interaccions entre radicals adjacents dins d'un mateix apilament π (*d2* i *d4*). El càlcul de l'estructura electrònica del radical piridil-verdazil demostra que la densitat d'spin (veure esquema 1), tot i està concentrada sobre l'anell de verdazil, es deslocalitza per sobre de tota la molècula, permetent una forta interacció magnètica entre els dos radicals adjacents. Cal esmentar, que la interacció directa entre radicals orientats *cara a cara* (verdazil sobre verdazil), $J(d8)$, és més petit que $|0.05| \text{ cm}^{-1}$, valor a partir del qual la interacció es considera negligible.

Amb l'objectiu d'estudiar el paper com a connector magnètic de l'anell de piridil dins d'un mateix apilament π (orientació verdazil...piridil...verdazil), es van calcular les interaccions magnètiques tenint en compte tres radicals. Aquest càlcul ens confirma que les interaccions magnètiques tenen lloc directament a través de l'espai entre radicals adjacents ($J(d2) = -54.35 \text{ cm}^{-1}$ i $J(d4) = -55.43 \text{ cm}^{-1}$, valors calculats amb el model de trímer). El càlcul sobre el model de trímer, demostra que l'anell de piridil actua com a dèbil acoblador magnètic, ja que la inclusió d'aquest fa que la interacció magnètica entre radicals orientats *cara a cara* passi de ser negligible ($<|0.05| \text{ cm}^{-1}$) a ser $J_{piradil}^{assistida}(d8) = -0.31 \text{ cm}^{-1}$. Aquesta interacció és dos ordres de magnitud inferior a la que té lloc de forma directa a través de l'espai entre radicals adjacents, mentre que és del mateix ordre que la interacció magnètica assistida a través de la molècula d'hydroquinona ($J(d11)$).

Per continuar amb l'estudi del comportament magnètic del co-cristall i corroborar els càlculs de les interaccions magnètiques, es va seguir amb el procediment de Primers principis *Bottom-up*, i es va determinar la topologia magnètica. Tenint en compte que les interaccions dominants són les interaccions $J(d2)$ i $J(d4)$, es pot veure que la topologia magnètica consisteix en cadenes 1D alternants, al llarg de l'eix a , les quals estan interaccionant dèbilment a través de $J(d3) = -0.08 \text{ cm}^{-1}$ al llarg de l'eix c i amb $J_{\text{hidroquinona}}^{\text{assistida}}(d11) = -0.44 \text{ cm}^{-1}$ al llarg de l'eix b (Figura 4.3a).

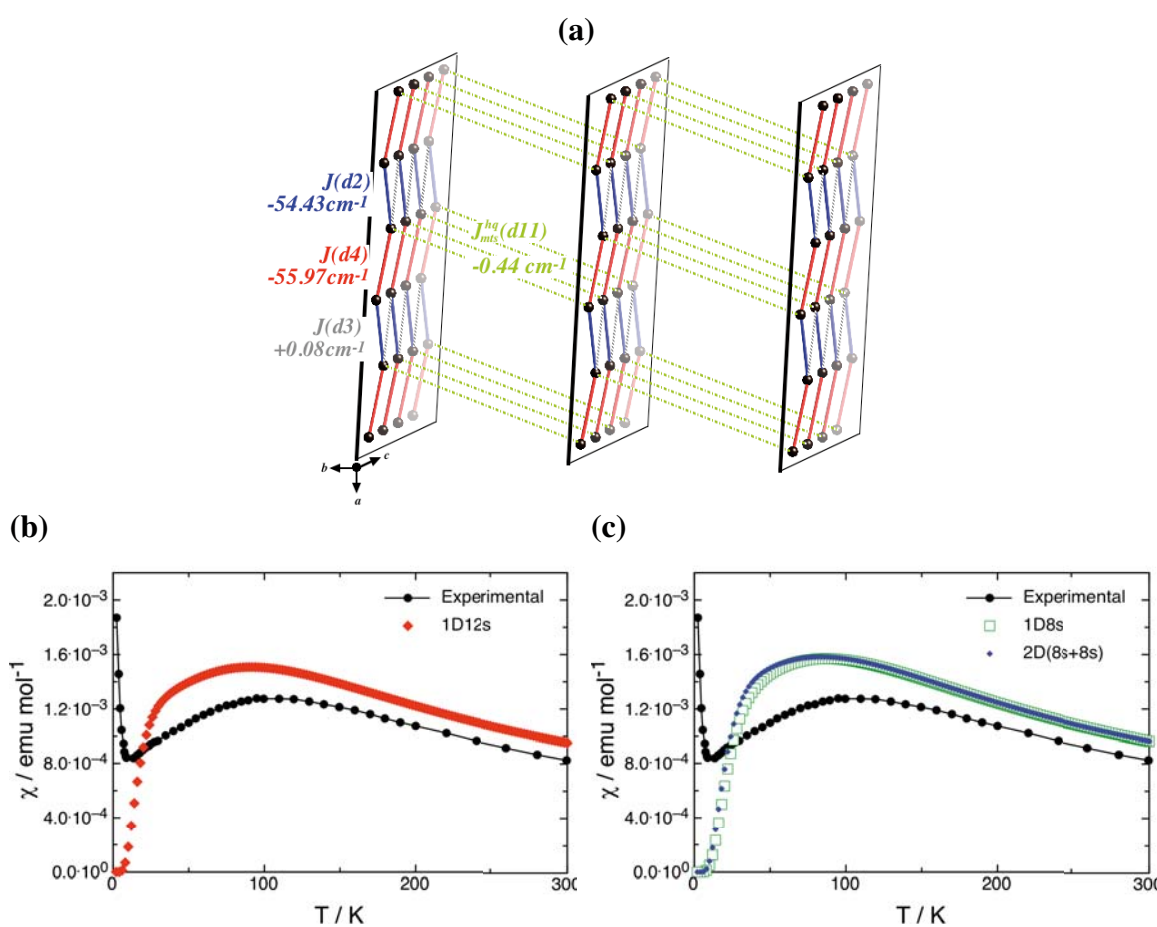


Figura 4.3. (a) Topologia magnètica resultant de la propagació de les interaccions magnètiques no negligibles. Simulació de la susceptibilitat magnètica fent servir (b) el model magnètic mínim de cadena alternada amb 12 centres (1D12s), i (c) comparació entre el model lineal (1D8s) amb un model de cadenes interaccionant 2D(8s+8s)

Un cop definida la topologia magnètica es va simular la corba de la susceptibilitat magnètica $\chi(T)$ i es va comparar amb la corba experimental. Primerament es va escollir un espai magnètic de cadena alternant $J(d2)$ i $J(d4)$ ja que eren les interaccions magnètiques dominants (Figura 4.3b). Per veure el paper en la transmissió del comportament magnètic de les interaccions magnètiques més dèbils, es va escollir

un model de cadenes interaccionants a través de $J_{\text{hidroquinona}}^{\text{assistida}}(d11) = -0.44 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 4.3c).

D'acord amb els resultats que es mostren en les Figures 4.3b-c, vam determinar que el model mínim que reproduïx correctament el comportament magnètic de tot el cristall era un model de cadena alternada amb dotze radicals, és a dir, tant models més grans com models que tenien en compte les interaccions entre les cadenes reproduïxen la mateixa corba.

Així doncs, aquests resultats confirmen que el comportament magnètic dins del co-cristall format pel radical piridil-verdazil i la molècula diamagnètica d'hidroquinona es pot descriure a través de les interaccions magnètiques a través de l'espai entre radicals adjacents d'un mateix apilament π en contradicció amb la teoria de McConnell-I.

Per veure en més detall tot el procediment i interpretació dels resultats, es suggereix als lectors donar un cop d'ull a l'article 1: "*Direct versus Mediated Through-Space Magnetic Interaction: A First Principles Bottom-Up Reinvestigation of the Magnetism of the Pyridil-Verdazil:Hydroquinone Molecular Co-Crystal*" *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3995.

Cal esmentar que en els resultats obtinguts en l'article apareix un factor d'escalatge que actualment ja no s'utilitza. Aquest factor s'introduïa per corregir els errors introduïts deguts a la precisió del funcional B3LYP i la base en el càlcul de les energies dels estats triplet i singlet *broken symmetry*, així com la diferència deguda a l'ús d'una estructura cristal·lina determinada a temperatura ambient. Aquest últim punt s'estudiarà en més detall en l'apartat 5 del CAPÍTOL 5.

ARTICLE 1

“Direct versus Mediated Through-Space Magnetic Interaction: A First Principles Bottom-Up Reinvestigation of the Magnetism of the Pyridil-Verdazil:Hydroquinone Molecular Co-Crystal”

Chem. Eur. J. **2006**, *12*, 3995.

CAPÍTOL 5.

**INFLUÈNCIA DE LA DIMENSIONALITAT MAGNÈTICA:
de 1D a 3D.**

Les interaccions magnètiques entre radicals es propaguen a dins d'un cristall molecular donant lloc a una topologia magnètica donada. La direcció d'aquesta propagació, és a dir la topologia magnètica, determinarà la dimensionalitat magnètica del material molecular. En aquest capítol s'estudiaran cristalls moleculars reals dels quals s'ha suggerit que presenten diferent dimensionalitat magnètica. L'objectiu d'aquest capítol és veure si el procediment de Primers principis *Bottom-up* és aplicable a l'estudi teòric del comportament magnètica d'un material molecular que presenti qualsevol dimensionalitat magnètica.

En aquest capítol es demostrarà que l'ús de certes expressions analítiques per a l'ajust de les dades experimentals (veure ANNEX 1), no sempre dóna la resposta correcta sobre el comportament magnètic de cristalls moleculars. Tanmateix, es demostrarà la importància en els estudis teòrics de l'ús d'estructures cristal·lines determinades a una temperatura pròxima a la qual es manifesten els fenòmens magnètics, tot in no existir cap canvi de fase de primer ordre.

Per a realitzar aquest estudi ha estat de gran ajuda la col·laboració amb el grup experimental dirigit pel Prof. Mark M. Turnbull, el qual ens ha facilitat un gran nombre d'estructures de cristalls que han sintetitzat, i en la discussió dels resultats tant experimentals com els obtinguts en els nostres estudis. Aquest grup ha demostrat ser capdavanter en el disseny de materials moleculars de baixa dimensionalitat amb propietats magnètiques.

L'estructura que s'ha seguit per escriure aquest capítol no es correspon amb l'ordre cronològic dels estudis realitzat al llarg de la tesi doctoral, però s'ha cregut seguir un ordre creixent de la dimensionalitat i les seves característiques. D'aquesta manera els cristalls estudiats i les corresponents dimensionalitats magnètiques són : (1) $\text{CuPz}(\text{NO}_3)_2$, que presenta un comportament magnètic monodimensional (1D); (2) $(2,3\text{-dmpyH})_2\text{CuBr}_4$ i $\text{Cu}(2,3\text{-dmpz})_2\text{X}_2$ on $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$, que presenten topologies magnètiques de *strong-rail* i *strong-rung spin-ladder* 2D, respectivament; (3) $(5\text{MAP})_2\text{CuBr}_4$, en el qual s'ha estudiat el canvi de dimensionalitat de 2D a 3D; (4) $(5\text{FAP})_2\text{CuBr}_4$ que presenta un comportament de *bulk* antiferromagnètic (3D), i (5) $p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{F}_4\text{-CNSSN}$ que presenta un comportament de *bulk* ferromagnètic, és a dir, d'imant.

Finalment, els resultats obtinguts en l'estudi del magnetisme del compost de $(2,3\text{-dmpyH})_2\text{CuBr}_4$ usant dues estructures cristal·lines determinades a 88K i 253K, mostren la influència de la temperatura en els estudis teòrics del magnetisme de cristalls moleculars.

5.1. Estudi del Cristall $[\text{CuPz}(\text{NO}_3)_2]$: *prototip 1D i de canvi de dimensionalitat a 3D.*

El model més senzill imaginable de transmissió magnètica dins d'un cristall molecular és aquell que té lloc només en una direcció, és a dir, una cadena magnètica. En base a la corba de susceptibilitat magnètica ($\chi(T)$) i de la capacitat calorífica ($C_p(T)$), el cristall de *dinitrat de pirazina-cuprat (II)*, abreujat com $\text{CuPz}(\text{NO}_3)_2$, s'ha considerat com un dels prototips de cadena de Heisenberg AFM amb $S=1/2$ per sota de 0.05K. No obstant, estudis recents de rotació de l'spin de muons (*muon-spin rotation*) indiquen una transició magnètica de 1D a 3D per sota de 0.107K. Cal remarcar que aquest ordre de llarg abast no es detectava amb les dades de capacitat calorífica, tot i que la corba de susceptibilitat magnètica mostrava un augment a molt baixa temperatura ($T < 1$ K), que es va suposar associat a l'efecte d'impureses paramagnètiques com defectes de les cadenes.

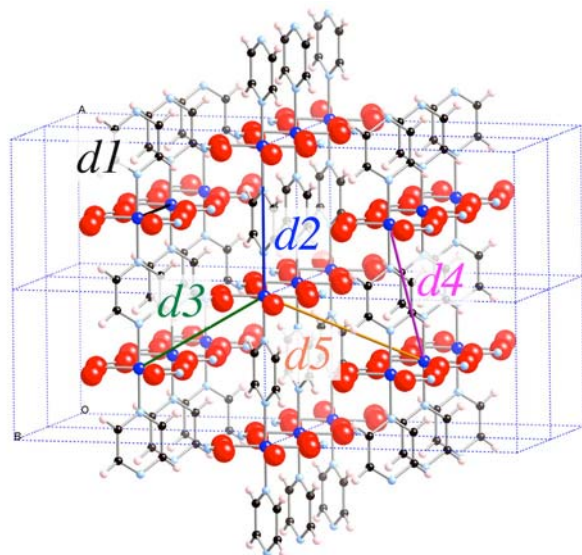
Amb aquestes dades, vam voler estudiar si el nostre procediment de Primers principis *Bottom-up* era capaç de reproduir aquesta transformació magnètica. Així vam fer l'estudi complet del comportament magnètic sobre dues estructures determinades a 158 K i a 2 K, entre les quals no s'observava cap canvi de fase de primer ordre. En aquest estudi s'ha considerat que a 107mK ja no hi haurà canvis en l'estructura degut als efectes de contracció/expansió tèrmica.

De l'anàlisi de les estructures cristal·lines es van escollir cinc dímers on la distància entre $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ era menor a 10.0 Å (Figura 5.1a), distància a la qual, en estudis previs, s'ha vist que la interacció directa a través de l'espai entre radicals de Cu(II) és negligible. Del càlcul de les interaccions magnètiques es va veure que a alta temperatura el cristall es comporta com purament monodimensional amb una $J_{\text{intra}}^{158\text{K}} = -5.23 \text{ cm}^{-1}$ ($J(d2)$, Figura 5.1b) on les interaccions entre les cadenes són negligibles (J_{inter}). En canvi, en els càlculs fets per l'estructura determinada a 2 K, les interaccions d'acoblament magnètic entre les cadenes prenen pes (valor màxim de $J_{\text{inter}} = -0.09$) i la

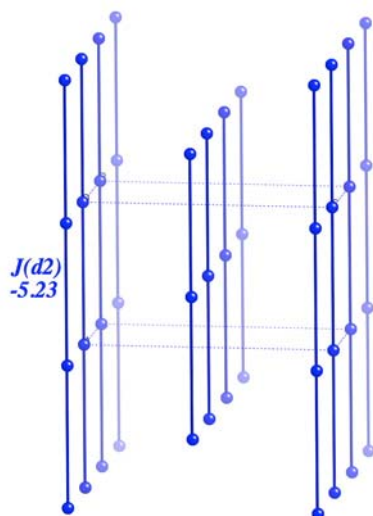
magnitud de la interacció dins d'una cadena també augmenta lleugerament ($J_{intra}^{2K} = -5.96 \text{ cm}^{-1}$, Figura 5.1c).

En la Figura 5.1 es mostra la disposició dels dímers escollits dins de l'estructura cristal·lina, així com la topologia magnètica de les dues estructures, la qual es genera a partir de la propagació al llarg dels eixos cristal·logràfics de les $J(di)$ no negligibles. En aquest punt és important emfatitzar el fet que la interacció magnètica a través de l'enllaç dins de les cadenes $\cdots\text{Cu-Pz-Cu}\cdots$ és dos ordres de magnitud superior a les interaccions magnètiques directes a través de l'espai que tenen lloc pels contactes curts del tipus $\text{Cu-NO}_3\cdots\text{O}_3\text{N-Cu}$, $\text{Cu-NO}_3\cdots\text{Pz-Cu}$ o $\text{Cu-Pz}\cdots\text{Pz-Cu}$.

(a)



(b)



(c)

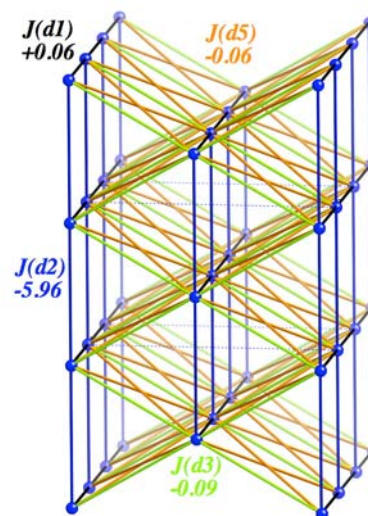


Figura 5.1 (a) Disposició de tots els possibles parells de radicals ($d1-d5$) dins del cristall. Topologia magnètica resultant del càlcul de les interaccions magnètiques $J(di)$ per les estructures resoltes a (b) alta temperatura, 158 K, i (c) a baixa temperatura, 2 K.

Per veure l'efecte que originaven les interaccions magnètiques entre les cadenes a nivell macroscòpic, vam simular i comparar les corbes de $\chi(T)$ i $C_p(T)$ fent servir models de cadenes AFM per l'estructura de 158 K i models tridimensionals per l'estructura a 2 K. Les corbes pels models magnètics mínims per ambues estructures estan representades en la Figura 5.2: un model lineal de 8 centres magnètics per l'estructura a alta temperatura (1D8s(158K)) i un model de quatre cadenes de quatre centres magnètics interaccionant per l'estructura a baixa temperatura (3D4x4s(2K)).

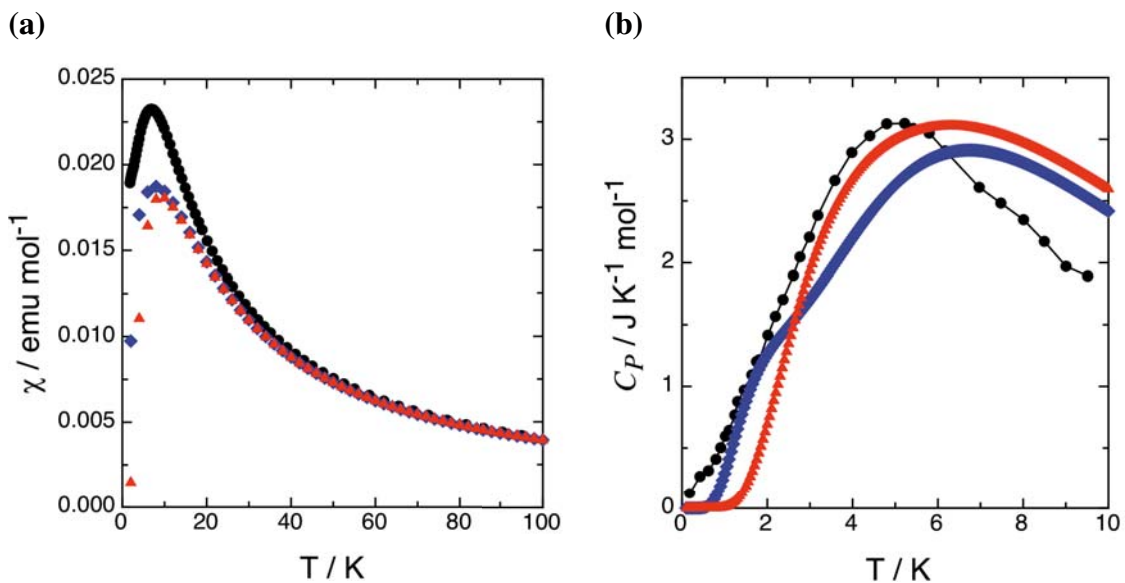


Figura 5.2 Corbes de (a) susceptibilitat magnètica i (b) capacitat calorífica pels models 1D8s(158K) [◆] i 3D4x4s(2K) [▲]. Els cercles negres representen les corbes obtingudes experimentalment a partir de mesures magnètiques de pols del cristall de $\text{CuPz}(\text{NO}_3)_2$.

La comparació de les corbes utilitzant el model 3D i el model anàleg monodimensional on les interaccions magnètiques entre les cadenes s'han suprimit, mostren que les interaccions entre cadenes no afecten al comportament magnètic macroscòpic a temperatures més altes que 2 K, i per això la transició magnètica d'1D a 3D no es pot visualitzar amb aquestes dues propietats.

Estudis sobre la separació energètica singlet–triplet (*spin-gap*) en cadenes de fins a 28 centres magnètics fent servir la diagonalització parcial, així com la comparació de la separació dels nivells (*splitting*) en incloure les interaccions entre les cadenes tampoc van poder explicar la transició 1D-3D observada per l'experiment de muons. A més, es va simular les propietats magnètiques macroscòpiques augmentant les J_{inter} i no es va observar cap canvi significatiu en la forma de les corbes ni quan la relació entre J_{intra}/J_{inter} era menor que 10 (és a dir, del mateix ordre de magnitud).

Finalment, es va voler estudiar, de manera quantitativa, l'impacte de la presència de cadenes finites en les propietats magnètiques, ja que la seva presència es proposava de manera qualitativa per tal d'explicar els fenòmens que s'observaven experimentalment a baixa temperatura ($T < 1$ K). Amb aquesta finalitat, es van usar models de dues cadenes ($J_{intra}^{2K} = -5.96$ cm⁻¹) de vuit i set centres magnètics, que interactuaven amb una anàloga per mitjà de $J_{inter}^{d1} = +0.06$ cm⁻¹. Es va demostrar que ambdós models descrivien diferents propietats, i que l'efecte cooperatiu dels dos (amb un percentatge estadístic del 50% per cadascún) reproduïa correctament les dades experimentals, donant així explicació a les singularitats en les propietats macroscòpiques observades a baixa temperatura. La Figura 5.3 mostra la variació de les corbes de susceptibilitat magnètica i de la capacitat calorífica resultant d'anar variant els percentatges de cadenes parells i senars.

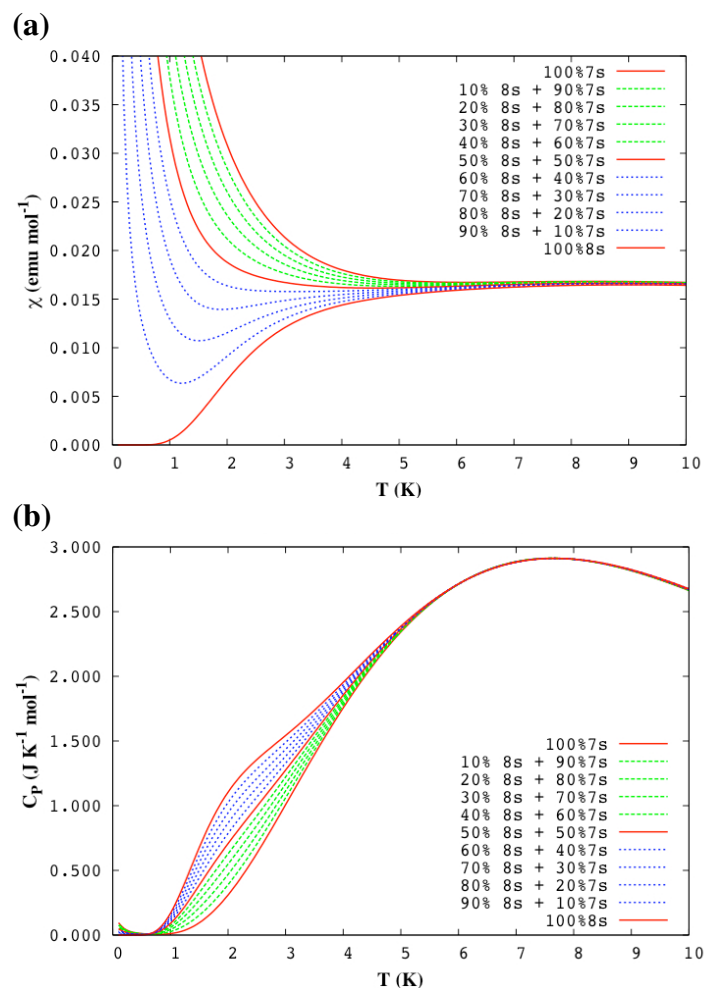


Figura 5.3. Representació de les corbes de (a) susceptibilitat magnètica i de (b) la capacitat calorífica resultant d'anar variant els percentatges de cadenes parells i senars. Les línies discontinües blaves són aquelles en què el percentatge de cadenes parells és majors, i inversament per les línies verdes.

Per veure en més detall el procediment seguit i els resultats obtinguts, l'autor guia al lector interessat a veure l'article 2 : “*First-Principles Bottom-Up Study of 1D to 3D Magnetic Transformation in the Copper Pyrazine Dinitrate $S=1/2$ Antiferromagnetic Crystal*”, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1750.

ARTICLE 2

*First-Principles Bottom-Up Study of 1D to 3D Magnetic Transformation in the Copper
Pyrazine Dinitrate $S=1/2$ Antiferromagnetic Crystal*

Inorg. Chem. **2010**, *49*, 1750.

5.2. Escala d'spin (*spin-ladder*): dimensionalitat a cavall de l'1D i 2D

Per tal d'augmentar la dimensionalitat de les cadenes 1D, el que hom pot pensar és en una estructura en què dues cadenes magnètiques, amb interacció intracadena J_{rail} , interaccionen entre elles pel veï més pròxim a través de J_{rung} . D'aquesta manera, és fàcil veure aquesta estructura magnètica com una escala d'spin (*spin-ladder*). A més, es poden afegir n cadenes interaccionants formant així topologies *n-legs spin-ladders*. (veure Esquema 2.3 del CAPÍTOL 2)

La importància d'aquest tipus de propagació magnètica recau en què determinats materials que es comporten com a *spin-ladders* presenten una transició a una fase de superconductors sota determinades condicions. Uns dels exemples més estudiats són els sistemes derivats d'òxids de coure. El principal problema és que la forta interacció observada en aquests materials dificulta el seu estudi tant en el seu estat desordenat com sota algun camp magnètic extern (tant per sobre com per sota del camp crític). En aquest aspecte, els sistemes magnètics moleculars, que presenten interaccions magnètiques dèbils, permeten fer experiments en tot l'espectre d'excitació magnètica.

En particular els sistemes que s'han estudiat en aquesta tesi són:

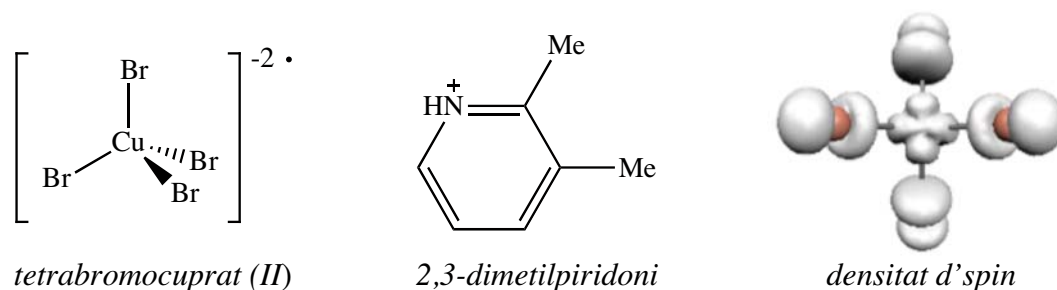
(1) el cristall de *tetrabromocuprat de bis(2,3-dimetilpiridoni)* [(2,3-dmpyH)₂CuBr₄], el qual resulta ser el segon exemple de material molecular on la interacció al llarg de les cadenes (o *rails*) és més forta que la interacció entre cadenes (o *rungs*), dit d'ara en endavant com *strong rail spin-ladder*.

(2) el cristall de *dibromocuprat de 2,3-dimetilpirazina* [Cu(2,3-dmpz)Br₂] ens permet estudiar l'exemple "invers" a l'anterior, és a dir, en què les interaccions al llarg del *rungs* són més fortes que les que s'estableixen al llarg del *rails*. Aquest tipus de topologia magnètica l'anomenarem *strong rung spin-ladder*. En aquest cas, també s'ha comparat amb l'anàleg amb lligands clorurs, i s'ha estudiat l'efecte del canvi de lligand.

En aquest apartat s'exposarà en detall l'estudi realitzat sobre aquests dos materials moleculars que presenten diferent tipus de topologia magnètica, tot i que ambdós pertanyen al tipus de *spin-ladder*.

5.2.1. Estudi del cristall [(2,3-dmpyH)CuBr₄]: un Strong-Rail Spin-Ladder

El cristall molecular de *tetrabromocuprat de bis(2,3-dimetilpiridoni)* [(2,3-dmpyH)₂CuBr₄] es mostra en l'Esquema 5.2.



Esquema 5.2

El magnetisme d'aquest cristall és degut als electrons desaparellats que aporten els radicals de CuBr_4^{2-} $S = \frac{1}{2}$. Si s'analitza estructura cristal·lina en termes de distàncies curtes $\text{Br} \cdots \text{Br}$ es veu que els radicals CuBr_4^{2-} s'empaqueten formant una escala al llarg de l'eix *a* i *c* (Figura 5.4). Les molècules diamagnètiques (2,3-dmpyH⁺) tenen un paper estructural fent neutre el sistema i aïllant les escales d'spin. Les mesures de la susceptibilitat magnètica i el corresponent ajust analític suggereixen que el comportament magnètic està ben descrit per una topologia *strong-rail spin-ladder* amb $J_{\text{rail}} = -6.02 \text{ cm}^{-1}$ i $J_{\text{rung}} = -3.10 \text{ cm}^{-1}$. Ara bé, cal tenir en compte que aquests ajustos no donen informació sobre com es propaguen aquestes interaccions. A més, s'ha vist que el comportament magnètic d'un compost pot ser més complex del que en primera instància pot semblar amb una inspecció de l'estructura cristal·lina. Per exemple, en aquest cas, la transmissió magnètica canviaria depenent de si la topologia magnètica es defineix en base als diferents contactes curts $\text{Br} \cdots \text{Br}$ seleccionats, així doncs podem trobar un topologia *spin-ladder* propagant-se al llarg de l'eix *a* (Figura 5.4a) o propagant-se al llarg de l'eix *c* (Figura 5.4b). Per aquest motiu, es va decidir aplicar el procediment de primers principis *bottom-up* per determinar si realment el compost es comportava com una *spin-ladder* i per on es transmetia la interacció magnètica dins del cristall.

L'estudi teòric es va iniciar seleccionant cinc possibles parells de radicals en què la distància entre $\text{Cu (II)} \cdots \text{Cu (II)}$ fos menor a 10.0 \AA (Taula 5.1). Aquí es important remarcar que el nostre estudi no fa cap suposició prèvia sobre la naturalesa de les interaccions, i el criteri seleccionat ha d'incloure tant els primers com segons veïns,

permetent la possibilitat d'obtenir qualsevol tipus de topologia magnètica. Així es pot veure que l'orientació del dímer 1 correspondria a la interacció al llarg dels *rail*, mentre que seria el dímer 3 el suggerit com a interacció a través dels *rungs* (Figura 5.4a). No obstant, una topologia d'*spin-ladder* també seria compatible amb el dímer 2 com a *rung* en lloc del dímer 3 (Figura 5.4b)

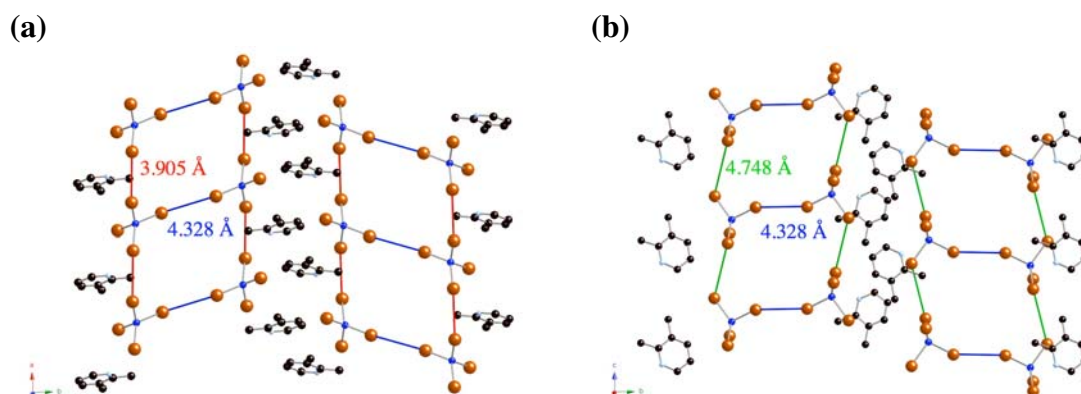


Figura 5.4. Estructura de l'empaquetament cristal·lí del cristall de $[(2,3\text{-dmpyH})_2\text{CuBr}_4]$ on es mostren les dues topologies magnètiques d'*spin ladder* possibles basant-se en distàncies curtes entre $\text{Br}\cdots\text{Br}$. (a) Vista de l'empaquetament al llarg dels eixos cristal·logràfics *ab* i (b) al llarg de *bc*. En aquesta representació s'han eliminat els hidrogens dels contraions per facilitar la visualització de l'estructura.

Del càlcul de les interaccions magnètiques (Taula 5.1) es pot veure que, en aquest cas, la transmissió magnètica dominant té lloc a través dels contactes curts entre els lligands $\text{Br}\cdots\text{Br}$. Aquest fet és degut a què la densitat d'*spin* es deslocalitza també sobre els ions bromurs. (Esquema 5.2)

Taula 5.1. Valors de les interaccions magnètiques $J(di)$ calculades per a tots els dímers seleccionats. També es donen les distàncies més curtes $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ i $\text{Br}\cdots\text{Br}$ entre parells de radicals.

Dímers	$d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$	$d_{\text{mínima}}(\text{Br}\cdots\text{Br})$	$J(di) / \text{cm}^{-1}$	$J(di) / \text{cm}^{-1}$
<i>di</i>	/ Å	/ Å	models <i>anió</i> ₂	models <i>anió</i> ₂ <i>catió</i> ₄
<i>d1</i>	7.504	3.905	-22.50	-7.79
<i>d2</i>	8.202	4.748	-0.22	0.00
<i>d3</i>	8.890	4.328	-19.25	-3.49
<i>d4</i>	9.248	6.428	< 10.11	
<i>d5</i>	9.754	6.494	< 10.11	

Es pot veure que els valors de $J(di)$ obtinguts fent servir només els parells de radicals (model *anió*₂) s'allunyen força dels obtinguts experimentalment per l'ajust. Aquest fet, juntament amb l'evidència que en estudis previs s'havia vist que l'efecte del

camp de Madelung és important en la distribució electrònica dels anions-radicals, ens va fer decidir usar models de clúster embolcallat. Per això, es van recalculer les interaccions magnètiques dels tres parells de radicals que presentaven una interacció no negligible, usant un model de dos $[\text{CuBr}_4^{2-}]$ embolcallat entre quatre radicals 2,3-dmpyH⁺ (Figura 5.5). Aquests models representen millor l'entorn dels radicals dins del cristall i corregeixen la sobreexpansió de la densitat d'spin (o orbitals magnètics) deguda a l'ús de mètodes DFT en el càlcul d'energies d'anions.

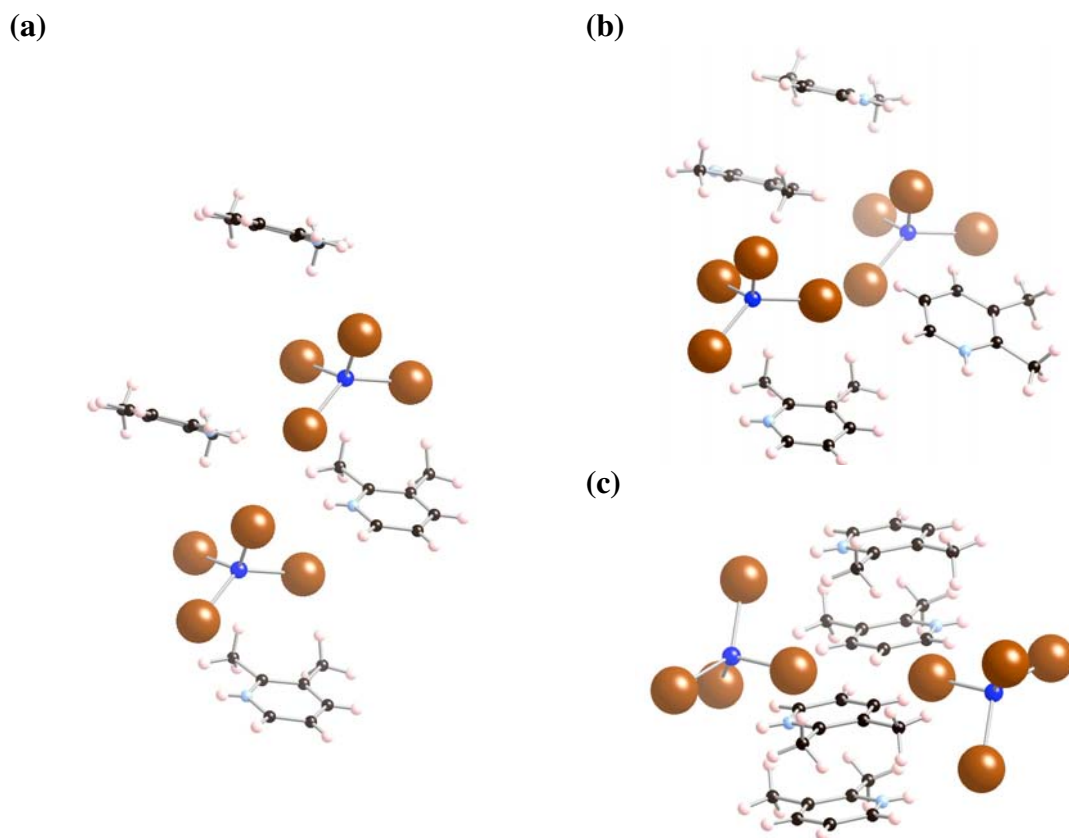


Figura 5.5 Disposició geomètrica dels models $\text{anió}_2\text{catió}_4$ pels dímers (a) $d1$, (b) $d2$ i (c) $d3$, els quals presentaven interacció $J(di)$ no negligible usant un model anió_2 .

Amb aquests valors vam poder determinar que la topologia magnètica obtinguda per descriure el magnetisme del cristall $(2,3\text{-dmpyH})_2\text{CuBr}_4$ consisteix en una escala d'spin de dues vies on la interacció més forta, $J_{\text{rail}}(d1) = -7.79 \text{ cm}^{-1}$, és a través de les “baranes” (*two-leg strong rail spin ladder*) (Figura 5.6a). Al mateix temps, vam poder discriminar que la interacció magnètica en els esglaons, $J_{\text{rung}}(d3) = -3.49 \text{ cm}^{-1}$, es transmetia a través de les distàncies curtes $\text{Br} \cdots \text{Br}$ i no d'una manera directa a través de l'espai entre coures més pròxims.

Per comprovar que la topologia proposada a nivell teòric era la topologia adequada, i per tal d'acabar d'aplicar el procediment de primer principis *bottom-up*, vam simular la susceptibilitat magnètica i la vam comparar amb la mesurada experimentalment. Es va estudiar la convergència del model magnètic, *spin-ladder*, obtenint-se que el model magnètic mínim era aquell amb vuit centres magnètics, $8s$ (quatre radicals per “barana” interaccionant). La Figura 5.6b mostra el bon ajust entre la corba de susceptibilitat magnètica calculada, usant el model de $8s$, i la corba mesurada experimentalment.

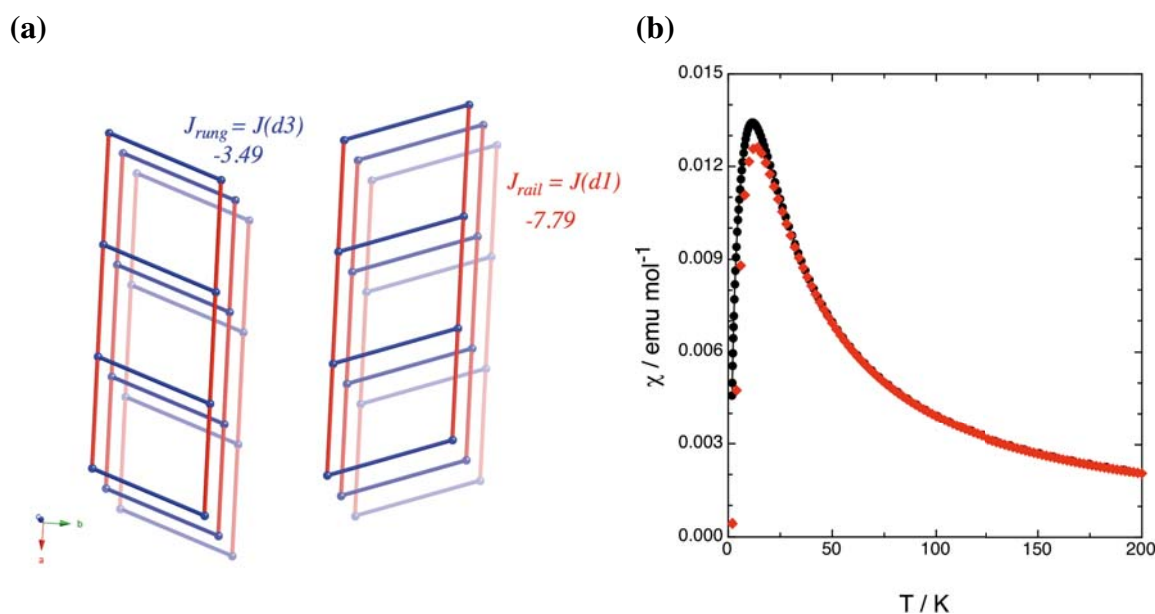


Figura 5.6 (a) Topologia magnètica de cristall en termes de les interaccions $J(di)$ calculades pels models *anió₂catió₄*. (b) Simulació de la susceptibilitat magnètica usant un model magnètic d' *spin-ladder* de $8s$ (vermell). La corba mesurada experimentalment està indicada en cercles negres per comprovar l'ajust del model.

Per tal de corroborar que la topologia magnètica obtinguda amb l'estudi teòric era capaç de descriure en la seva totalitat el comportament magnètic, es va calcular també la diferència entre l'estat fonamental (singlet) i el primer excitat (triplet) de l'espectre d'excitació d'spin (*spin-gap*). L'extrapolació a sistemes infinits ens va permetre concloure que l'*spin-gap* calculat s'ajustava dins dels intervals experimentals ($\Delta E^{S-T} = 3.69$ K en front de 1.59 - 4 K). Tot i ajustar-se en el rang experimental d'*spin-gap*, la tendència a l'alta del valor obtingut pot ser deguda a l'ús d'una estructura determinada a 88 K, temperatura molt superior a la qual es mesura aquesta propietat. (veure apartat 5 del CAPÍTOL 5)

L'article 3: "*Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of an Antiferromagnetic Spin-Ladder Complex: Bis(2,3-dimethylpyridinium) Tetrabromocuprate*" *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 952.; presenta una discussió més ampla i detallada sobre el procediment i la interpretació dels resultats.

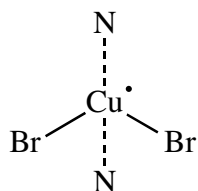
ARTICLE 3

*Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of an Antiferromagnetic Spin-Ladder
Complex: Bis(2,3-dimethylpyridinium) Tetrabromocuprate*

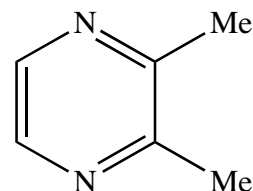
J. Am. Chem. Soc. **2007**, *129*, 952.

5.2.2. Estudi de la Família d'*Strong-Rung Spin-Ladders* [Cu(2,3-dmpz)X₂]

El segon tipus de sistema magnètic que es pot imaginar seguint una topologia d'*spin-ladder* de dues baranes és aquell en què la interacció magnètica més forta té lloc a través de l'esglaó de l'escala, d'aquí el nom d'*strong-rung spin-ladder*.



dibromur de coure (II)



dimetilpirazina

Esquema 5.3.

La sèrie de compostos Cu(2,3-dmpz)X₂ on X = Cl i Br, i dmpz = *dimetilpirazina* (Esquema 5.3), presenta un comportament d'*strong-rung spin-ladder* suggerit per l'observació de l'estructura cristal·lina i per l'ajust de la corba de susceptibilitat magnètica a una expressió d'*spin-ladder* adequada (veure ANNEX1). En base a aquests dos factors, experimentalment es va proposar que la interacció més forta és aquella que té lloc a través dels halurs que actuen com a lligands pont entre radicals Cu(II), mentre que la interacció a través de l'anell de piridina, que enllaça dos centres magnètics, seria de menor magnitud. En la Figura 5.7 es mostra l'empaquetament cristal·lí dels compostos isoestructurals, així com les diferències en paràmetres geomètrics més característics.

En comparar tots dos cristalls, la diferència estructural més importants recau en la distància entre el coures de cadenes adjacents (Cu-X...Cu), mentre que referent a les interaccions magnètiques, la difèrenca principal està en les interaccions al llarg de les "baranes". Les interaccions magnètiques es van trobar a partir de l'ajust de valors experimentals de $\chi(T)$ a l'expressió analítica adient. Per als anàlegs de Br i Cl es va obtenir que les interaccions al llarg de la cadena ...Cu-Pz-Cu..., J_{rail} , eren de -7.44 i -5.04 cm⁻¹, respectivament, i les interaccions a través dels lligands pont Cu-X...Cu, J_{rung} , de -9.87 i -9.83 cm⁻¹. Aquests resultats de l'ajust experimental van ser sorprenents ja que, hom s'hagués esperat que la interacció que més canviés hauria de ser la que té lloc a través dels lligands pont Cu-X...Cu, essent en canvi la que té lloc a través de l'anell de pirazina.

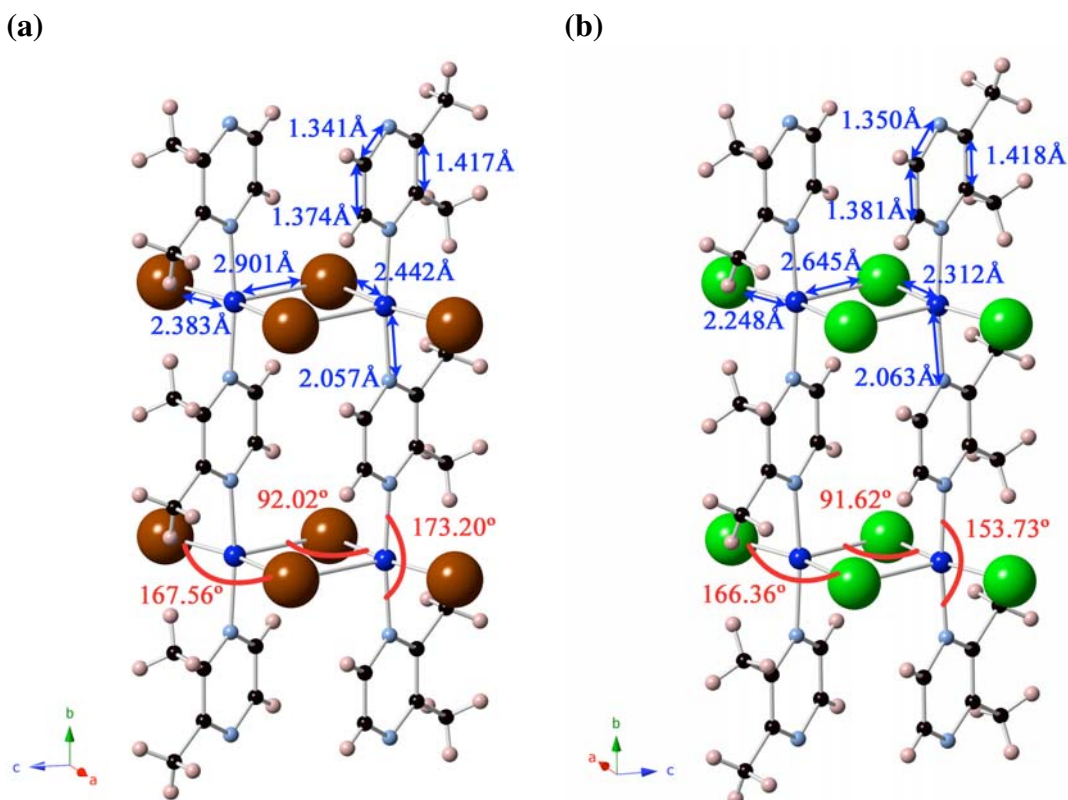


Figura 5.7 Empaquetament cristal·lí dels cristalls $\text{Cu}(2,3\text{-dmpz})\text{X}_2$ per (a) $\text{X} = \text{Br}$ i (b) l'anàleg amb $\text{X} = \text{Cl}$. S'hi pot veure també les diferències geomètriques més significatives en distàncies d'enllaç (blau) i angles (vermell)

Aquesta aparent contradicció ens va motivar a estudiar el magnetisme d'aquests sistemes magnètics aplicant el nostre mètode de Primers principis *Bottom-up*, amb un objectiu doble:

- (1) Estudiar a nivell teòric el comportament magnètic del cristall, per veure si la topologia magnètica de *strong-rung spin-ladder* era l'adequada.
- (2) En cas de ser així per tots dos compostos, intentar donar una interpretació qualitativa i quantitativa de l'efecte del lligand halur sobre el valor de la interacció magnètica J_{AB} .

Així doncs, per tal de tenir en compte totes les interaccions, no només es van seleccionar els primers veïns (Cu-Pz-Cu i $\text{Cu-Br}\cdots\text{Cu}$), sinó que es va seguir un criteri de selecció basat en la distància entre coures ($d_{\text{Cu}\cdots\text{Cu}} < 10.0 \text{ \AA}$) per tal de considerar tant els primers com els segons veïns. Del càlcul de les interaccions magnètiques de cada dímer es van obtenir set $J(di)$ que presentaven una magnitud superior a 0.05 cm^{-1} (Taula 5.3). És important esmentar que la disposició d'aquests set dímers és la mateixa tant en el compost amb lligands Br^- com amb lligands Cl^- , degut a què ambdós cristalls

són isoestructurals. La topologia magnètica que es genera amb les interaccions no negligibles es mostra en la Figura 5.8. Les interaccions dominants $J(d1)$ i $J(d2)$ formen una estructura d'*spin-ladder* amb $J_{ring} = -13.82$ i -14.23 cm^{-1} , i $J_{rail} = -10.26$ i -8.82 cm^{-1} pel compost amb lligands Br^- i Cl^- respectivament. Aquests valors s'adeqüen correctament als valors experimentals, trobant-se la mateixa tendència: la interacció que més canvia és la que s'estableix entre dos coures que estan units per un mateix anell de dimetilpirazina.

Taula 5.3 Valors de les interaccions magnètiques $J(di)$ no negligibles de set dímers seleccionats per ambdós cristalls $\text{Cu}(2,3\text{-dmpz})\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Br},\text{Cl}$). Remarcar que la interacció del dímer $d1$ és l'única del tipus a través de l'enllaç del lligand pirazina, mentre que la resta presenten una interacció a través de l'espai.

Dímers di	$\text{Cu}(2,3\text{-dmpz})\text{Br}_2$		$\text{Cu}(2,3\text{-dmpz})\text{Cl}_2$	
	$d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ / Å	$J(di)$ / cm^{-1}	$d(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$ / Å	$J(di)$ / cm^{-1}
$d1$	3.858	-13.82	3.562	-14.23
$d2$	6.883	-10.26	6.903	-8.82
$d3$	7.890	-0.71	7.768	-0.73
$d4$	7.428	+0.84	7.280	+0.35
$d5$	6.589	+0.16	6.419	+0.13
$d6$	6.549	-1.05	6.241	-0.86
$d7$	9.501	-0.13	9.306	-0.11

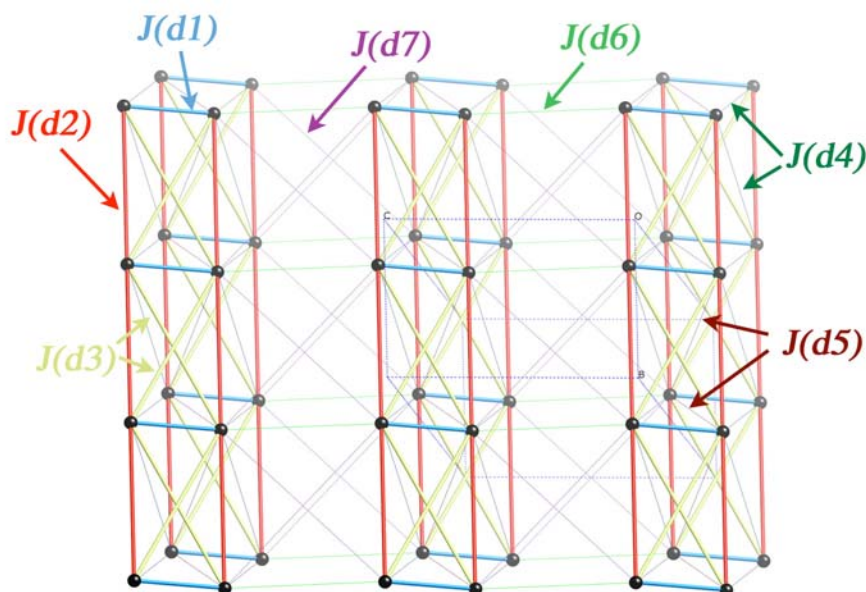


Figura 5.8. Topologia magnètica dels cristalls magnètics $\text{Cu}(2,3\text{-dmpz})\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{Br},\text{Cl}$). En línees gruixudes estan representades les interaccions magnètiques més rellevants ($J(d1\text{-}d3)$), mentre que en línia fina s'hi representen aquelles interaccions més dèbils ($J(d4\text{-}d7)$).

Per tal de comprovar la bondat dels càlculs i l'elecció del model magnètic es va realitzar el càlcul de la susceptibilitat magnètica fent servir tant models de *spin-ladder* aïllades com models de *spin-ladder* interactuant. En la Figura 5.9 es pot observar que un model de *spin-ladder* és adequat per reproduir les dades experimentals, i que l'efecte de les interaccions inter-*ladder* és negligible, ja que pràcticament es solapa amb el model en què les *spin-ladders* no interaccionen. Per tant, de l'estudi complet mitjançant el procediment de Primers principis *bottom-up* es pot concloure que el comportament magnètic dels compostos $\text{Cu}(2,3\text{-dmpz})\text{X}_2$ es descriu correctament amb un model d'*strong-rung spin-ladder* on la interacció dominant és aquella que té lloc a través dels halurs pont $\text{Cu-X}\cdots\text{Cu}$.

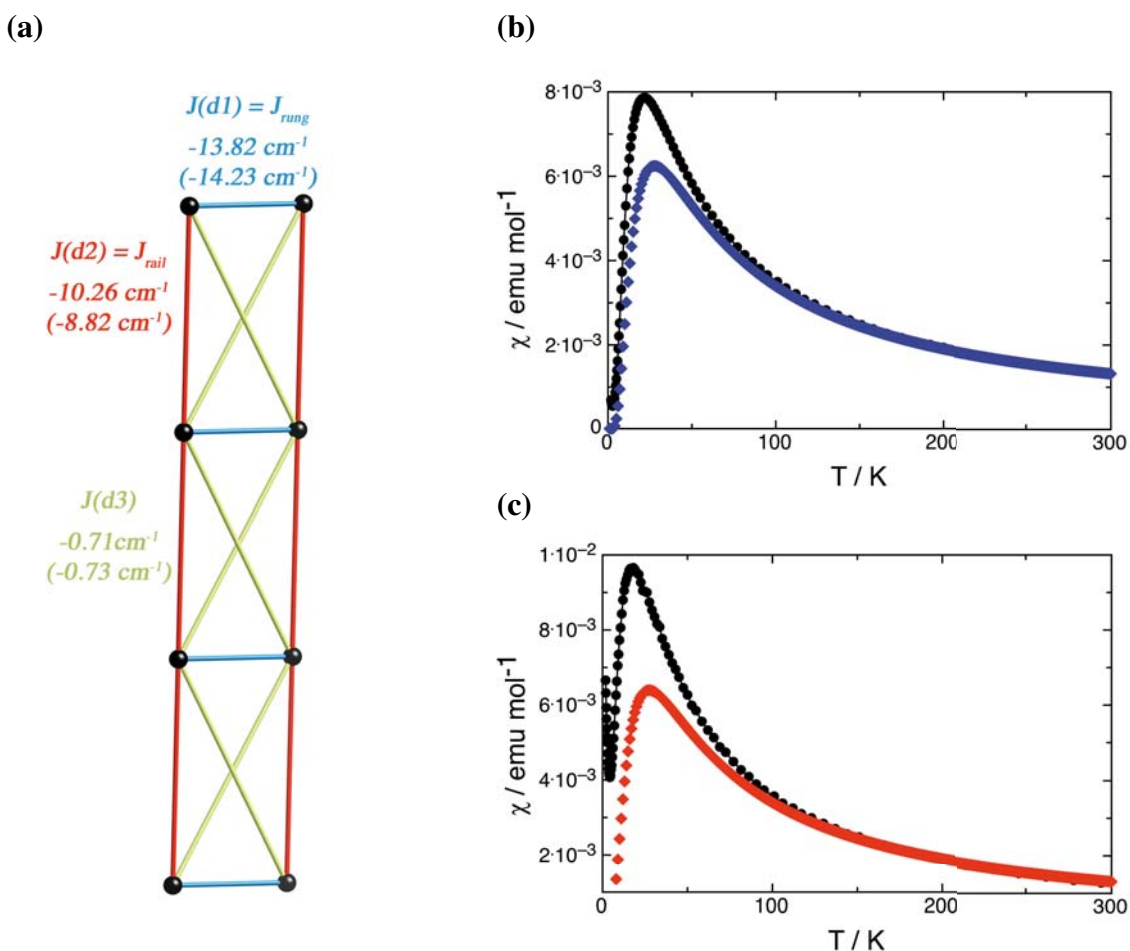


Figura 5.9 (a) Model magnètic mínim consistent en una *spin ladder* de 8s, on es mostren els valors de les interaccions magnètiques pel cristall de $\text{Cu}(2,3\text{-dmpz})\text{Br}_2$ i entre parèntesis els corresponents al cristall $\text{Cu}(2,3\text{-dmpz})\text{Cl}_2$. (b) Comparació de les corbes de susceptibilitat calculades usant el model magnètic mínim amb les mesures experimentalment per (b) al cristall $\text{Cu}(2,3\text{-dmpz})\text{Br}_2$ i (c) per l'anàleg amb Cl^- .

Un cop determinat el magnetisme dels cristalls, vam procedir a estudiar l'efecte del lligand pont en la modificació de la interacció magnètica al llarg dels *rails* i *rungs*. Com ja s'ha vist anteriorment, la diferència entre les interaccions magnètiques dels dos compostos isoestructurals és més important en el cas de les J_{rail} ($|\Delta J_{rail}| \approx 1.4$ i 2.4 cm^{-1} tèoric i experimental respectivament), mentre que la variació en la J_{rung} és menor ($|\Delta J_{rung}| \approx 0.4$ i 0.04 cm^{-1} tèoric i experimental respectivament). Per fer aquesta anàlisi, es va creure oportú pensar que els factors que influencien la interacció magnètica són: el canvi de distància halur-coure, el canvi de polaritzabilitat de l'halur i el canvi d'estructura cristal·lina (veure Figura 5.7). Per investigar aquests factors, es va estudiar la variació de l'interacció magnètica al llarg del *rail* ($J(dI)$) fent servir quatre models, que són el resultat de la combinació de les dues estructures cristal·lines i els dos halurs :

- 1) model amb les geometries experimentals, i.e. extretes directament de l'empaquetament cristal·lí. (**Br-1, Cl-1**). [Cu...Br = 2.383, 2.442 Å, Cu...Cl = 2.248, 2.312 Å]
- 2) model en què es manté la geometria experimental, i s'ha bescanviat la distància Cu...X experimental corresponent. (**Br-2, Cl-2**). [Cu...Br = 2.248, 2.312 Å, Cu...Cl = 2.383, 2.442 Å]
- 3) model en què s'han bescanviat les geometries experimentals però mantenint la distància Cu...X corresponent a la geometria experimental. (**Br-3, Cl-3**). [Cu...Br = 2.383, 2.442 Å, Cu...Cl = 2.248, 2.312 Å]
- 4) model en què tant l'estructura com la distància Cu...X s'han bescanviat per les determinades experimentalment pel compost anàleg. (**Br-4, Cl-4**).

Els resultats d'aquests càlculs es mostren en la Taula 5.3. D'aquests resultats es pot concloure el canvi d'halur provoca una variació en la J_{rail} d'aproximadament 0.6 cm^{-1} i l'efecte del canvi d'estructura (canvi de distàncies Cu...Cu i d'angles entre lligands) provoca la variació d'aproximadament 0.8 cm^{-1} . Així doncs, la variació en la J_{rail} entre els dos cristalls és deguda a un efecte cooperatiu que provoca que $|\Delta J_{rail}| \approx 1.4 \text{ cm}^{-1}$. En canvi, s'ha trobat que canvis en les distàncies entre Cu ... X produeixen una variació negligible.

Taula 5.3 Resultats del càlcul de les interaccions magnètiques pels models dissenyats per estudiar l'efecte del canvi de lligand i estructura. També es mostren les característiques geomètriques important en cada model.

model	Br-1	Br-2	Br-3	Br-4
J / cm^{-1}	-10.26	-10.60	-9.59	-9.72
$d_{\text{Cu}\cdots\text{Cu}} / \text{Å}$	6.883	6.883	6.903	6.903
$d_{\text{Cu}\cdots\text{X}} / \text{Å}$	2.383-2.442	2.248-2.312	2.383-2.442	2.248-2.312
$\alpha(\text{Cu-X-Cu}) / ^\circ$	92.016	92.016	91.621	91.621
model	Cl-1	Cl-2	Cl-3	Cl-4
J / cm^{-1}	-8.82	-8.85	-9.41	-9.31
$d_{\text{Cu}\cdots\text{Cu}} / \text{Å}$	6.903	6.903	6.883	6.883
$d_{\text{Cu}\cdots\text{X}} / \text{Å}$	2.248-2.312	2.383-2.442	2.248-2.312	2.383-2.442
$\alpha(\text{Cu-X-Cu}) / ^\circ$	91.621	91.621	92.016	92.016

Finalment, per estudiar el per què la interacció magnètica a través del *rung* (J_{rung}) no varia significativament en canviar els halurs pont, es va fer servir només el model (4) on el canvi principal es veia reflexat en les distàncies $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ i $\text{Cu}\cdots\text{X}$ ($d_{\text{Br}\cdot}(\text{Cu}\cdots\text{Cu}) > d_{\text{Cl}\cdot}(\text{Cu}\cdots\text{Cu})$). Sorprenentment, en ambdós casos la interacció magnètica disminuïa degut a un pitjor solapament dels orbitals magnètics entre els halurs i el coure ($J_{\text{rung}}(\text{Cl-4}) = -5.36 \text{ cm}^{-1}$ i $J_{\text{rung}}(\text{Br-4}) = -7.85 \text{ cm}^{-1}$). Així doncs, es demostra que tot i que la distància entre les cadenes és més gran pel cas del Br, la mida més gran dels orbitals permet que la interacció magnètica es transmeti de la mateixa manera que en presència de Cl en el seu cristall anàleg.

El procediment i els resultats es poden veure en més detall en l'article 4: “*Cu(2,3-dmpz)X₂, two isostructural strong-rung spin-ladders. Why do they differ in J_{rail} instead of J_{rung} ?*” el qual està en procés de redacció per a la seva publicació.

ARTICLE 4

Cu(2,3-dmpz)X₂, two isostructural strong-rung spin-ladders. Why do they differ in J_{rail} instead of J_{rung} ?

En procés de redacció, **2010**.

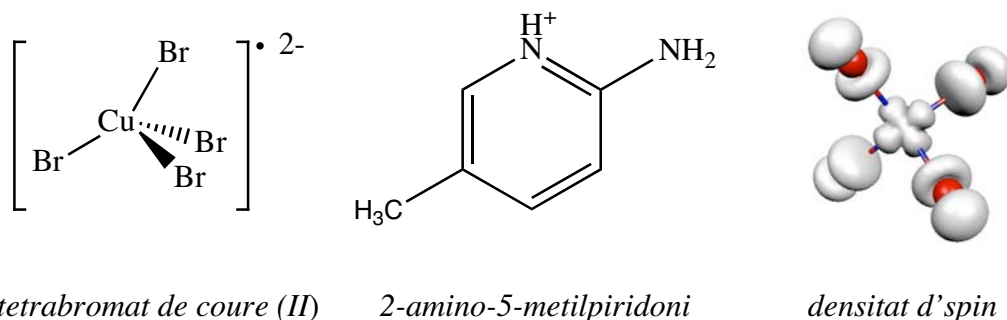
5.3. Dimensionalitat 2D : *Superfícies Magnètiques*

La següent topologia magnètica a tractar és aquella en què els radicals interaccionen només en dues direccions de l'espai. Els materials antiferromagnètics que es comporten seguint una dimensionalitat magnètica 2D presenten un especial interès per la seva alta sensibilitat a l'anisotropia de bescanvi, és a dir, es mantenen desordenats a qualsevol temperatura, però fàcilment s'ordenen a baixa temperatura. Des del descobriment de superconductors d'alta temperatura dues dècades enrera en compostos d'òxids de coure (La_2CuO_4) que presenten antiferromagnetisme bidimensional, s'ha observat un augment en l'interès per estudiar les propietats de materials antiferromagnètics 2D amb $S=1/2$. A més, estudis teòrics recents expliquen la superconductivitat a alta temperatura per materials que presenten interaccions antiferromagnètiques fortes ($|J| > 550 \text{ cm}^{-1}$), especialment basant-se en propietats que depenen del camp. En particular, s'ha descrit que els fenòmens crítics es produïrien quan el camp aplicat fos pròxim al camp de saturació magnètica. Malauradament, el camp extern necessari per estudiar aquests compostos amb interaccions magnètiques tant fortes és experimentalment inabastable ($H \approx 4000\text{T}$). Arrel d'això va créixer la investigació per tal d'obtenir materials amb un comportament 2D de Heisenberg (i.e. amb moment magnètic sensible a un camp magnètic extern) que presentessin interaccions entre plans dèbils (2D-QHAF). Aquests requisits els compleixen els compostos tetrabromocuprats de la família A_2CuBr_4 on A és un 5-substituit 2-aminopiridoni. En el següent apartat de la present tesi doctoral, es descriu l'estudi teòric del magnetisme dels compostos d'aquesta família, el $(5\text{MAP})_2\text{CuBr}_4$ on 5MAP és l'acrònim per 5-metil 2-aminopiridoni.

5.3.1. *Comportament magnètic de $[(5\text{MAP})_2\text{CuBr}_4]$: paradigma quasi-2D a 3D*

Un dels principals inconvenients dels cristalls moleculars que presenten un mecanisme d'interacció magnètica a través de l'espai 2D és com aïllar aquestes capes. Normalment existeix també una interacció magnètica més dèbil entre les capes bidimensionals que a baixes temperatures provoca una transició magnètica de 2D a 3D. El grau d'aïllament entre capes es mesura per la relació entre $T_N/2|J_{\text{intra}}|$ on T_N és la temperatura en la qual apareix l'ordenament 3D de llarg abast. Val a dir, que fins al

moment, el sistema 2D millor aïllat presenta una relació $T_N/2|J_{intra}| \geq 0.17$. En la literatura es troben estudis, basats en càlculs Monte-Carlo, de la variació de la capacitat calorífica en funció de J_{inter} / J_{intra} (on J_{intra} i J_{inter} són les interaccions magnètiques dins del pla i entre plans, respectivament). En aquests estudis es va observar l'aparició de dos màxims, tals que el primer es va assignar a l'efecte de curt abast 2D i el segon a la transició magnètica 3D. No obstant, la magnitud d'aquesta anomalia desapareix quan $J_{inter} / J_{intra} \leq 0.2$, dificultant la correcta identificació de la transició 2D-3D.



Esquema 5.4

El cristall $(5MAP)_2CuBr_4$ ($5MAP = 2\text{-amino-5-metilpiridoni}$, Esquema 5.4) és un dels compostos recentment sintetitzats que es creu que presenta un comportament magnètic de quasi-2D amb interaccions dèbils entre plans. L'ajust de la corba de susceptibilitat a un model purament 2D mostra una bona coincidència a temperatures altes, amb $J_{intra} = -2.3 \text{ cm}^{-1}$, mentre que per sota de $\sim 5 - 8 \text{ K}$ existeixen desviacions significatives. La manca d'expressions analítiques per representar la transició 2D-3D, i el fet d'haver trobat que la relació $T_N/2|J_{intra}|$ és aproximadament de 0.6 per compostos isoestructurals A_2CuX_4 (on $A = 5CAP$ o $5MAP$, $X = Br$ o Cl ; i $A = 5BAP$, $X = Br$), ens ha motivat l'estudi del comportament magnètic del cristall $(5MAP)_2CuBr_4$ fent servir el procediment de Primers principis *Bottom-up*.

Per observació directa, l'empaquetament cristal·lí del compost $(5MAP)_2CuBr_4$ es pot veure com un successiu apilament de plans ab al llarg de l'eix c . En aquests plans ab , els anions-radicals $CuBr_4^{2-}$ estarien formant una xarxa quadrada a través de contactes $Br \cdots Br$ ($d(Br \cdots Br) = 4.545 \text{ \AA}$), mentre que les distàncies curtes entre aquests plans ($d(Br \cdots Br) = 4.973 \text{ \AA}$) permetrien la connexió entre els plans. En aquest cas els cations $5MAP^+$ tindrien un rol estructural neutralitzant la càrrega dels radicals $CuBr_4^{2-}$ i separant-los evitant repulsions. (Figura 5.10)

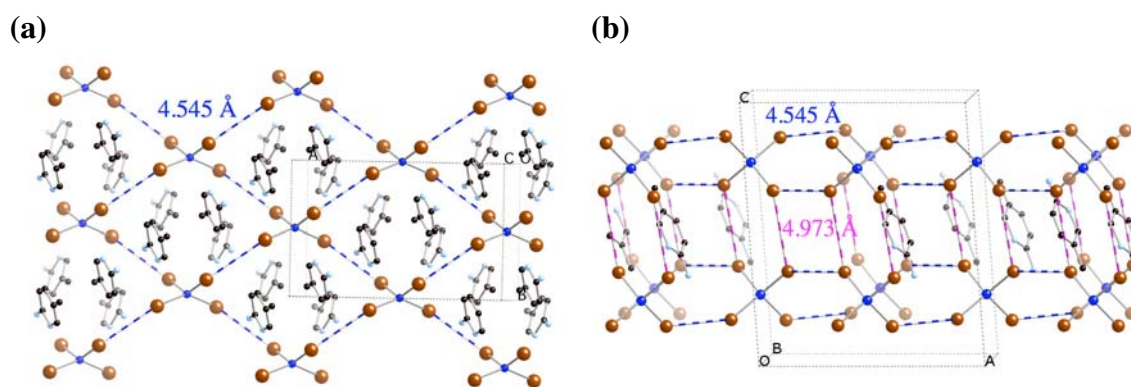


Figura 5.10 (a) Vista de l'empaquetament cristal·lí al llarg del pla ab del cristall $(5MAP)_2CuBr_4$ on es veu l'estructura de xarxa quadrada en base la distància $Br \cdots Br$ més curta (4.545Å). (b) Vista del cristall en els plans cristal·logràfics ac , que mostra les distàncies dins i entre plans formats per distàncies $Br \cdots Br$ curtes (4.545Å i 4.973Å respectivament). Els hidrogens dels contraions (5MAP) no es mostren per facilitar la visualització.

Després d'analitzar l'empaquetament cristal·lí, es van seleccionar set possibles parells de radicals ($d(Cu \cdots Cu) < 12.0 \text{ \AA}$) orientats en les tres direccions dels eixos cristal·logràfics (Figura 5.11a). Com ja s'ha vist en l'apartat 5.2, és molt important tenir en compte l'efecte de la contracció dels orbitals moleculars degut a la presència dels contraions, d'aquesta manera, vam utilitzar models de clúster embolcallat (*anió₂catió₄*) obtenint únicament quatre interaccions magnètiques $J(di)$ no negligibles (Taula 5.4). Cal observar en aquest punt, que les interaccions magnètiques que tenen lloc a través dels contactes més curts són dos ordres de magnitud superiors que la resta.

Taula 5.4. Resultats del càlcul de les $J(di)$ pels dímers ($d1, d2, d5$ i $d6$) que presenten interacció no negligible ($>|0.05| \text{ cm}^{-1}$). Es mostren també les distàncies entre la unitats portadores de moment d'spin (Cu) i les distàncies més curtes entre els lligands (Br) ja la densitat d'spin es deslocalitza també sobre ells.(veure esquema 5.4)

Dímers, d_i	$d(Cu \cdots Cu) / \text{\AA}$	$d(Br \cdots Br) / \text{\AA}$	$J(di) / \text{cm}^{-1}$ model <i>anió₂catió₄</i>
$d1$	8.007	4.973	-1.47
$d2$	8.125	4.545	-3.35
$d5$	11.096	6.486	-0.08
$d6$	11.710	6.978	-0.07

Un cop calculades les $J(di)$ es va poder construir la topologia magnètica que representa el mecanisme a través del qual les interaccions magnètiques es propaguen (Figura 5.11b). Aquesta topologia consisteix en plans ab formats per la propagació de $J(d2)$ interaccionant principalment a través de la $J(d1)$.

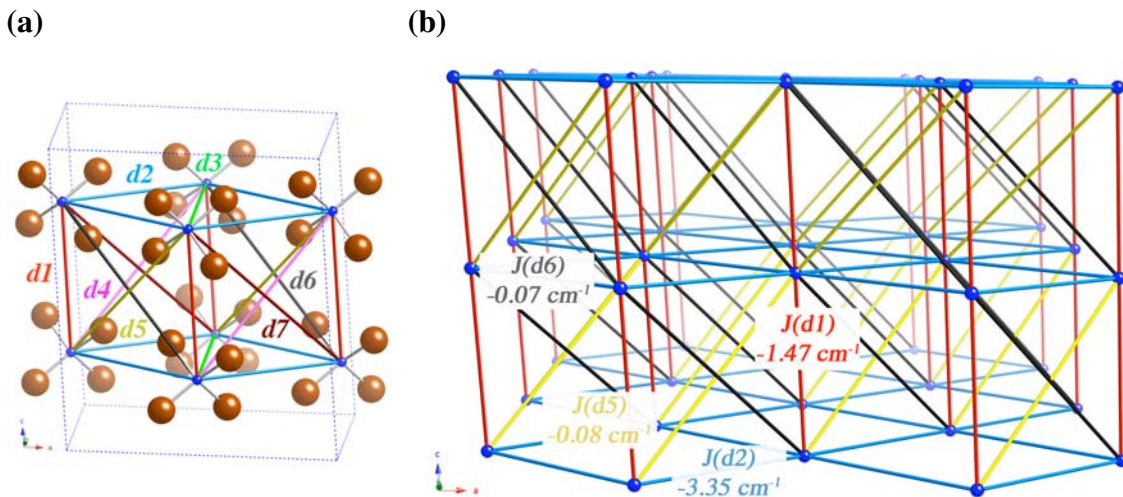


Figura 5.11 (a) Disposició dins de la cel·la unitat del cristall de $(5MAP)_2CuBr_4$ del set parells de radicals $[CuBr_4^{2-}-CuBr_4^{2-}]$ seleccionats per calcular les corresponents $J(di)$. (b) Representació de la topologia magnètica tridimensional corresponent a la propagació de les interaccions $J(d1)$ [vermell], $J(d2)$ [blau], $J(d5)$ [groc] i $J(d6)$ [negre].

El model magnètic seleccionat va consistir en un model en què una capa de 8 *sites*, els quals interaccionen entre ells a través de $J(d2)$, interaccionava a través de la resta de $J(di)$ (i.e. $d1$, $d5$ i $d6$) amb la capa adjacent. Amb aquest model es va aconseguir un bona similitud entre la susceptibilitat magnètica simulada i l'experimental. Per centrar-nos en la problemàtica de l'assignació d'una topologia a través d'expressions analítiques, vam simular la susceptibilitat magnètica usant un model anàleg a l'anterior en què vam fer negligibles les interaccions J_{inter} (Figura 5.12a i b). Vam poder veure, que les dues topologies donaven ajustos prou bons a la corba experimental (Figura 5.12e). Aquest fet el vam poder relacionar amb què l'espectre d'energies d'ambdós models és semblant (Figura 5.12c i d), de manera que implica que les poblacions dels nivells magnètics també seran semblants a la temperatura en que es troba el màxim, i en concordança amb l'expressió (2.13), la susceptibilitat magnètica també serà similar.

Com ja s'havia suggerit en estudis experimentals previs, vam decidir examinar altres propietats magnètiques, en particular la capacitat calorífica, $C_p(T)$, i la magnetització, $M(H)$, amb l'objectiu de determinar correctament la dimensionalitat magnètica del cristall $(5MAP)_2CuBr_4$. Es va demostrar que aquestes propietats, i.e. $C_p(T)$ i $M(H)$, són més sensibles al canvi de dimensionalitat, veient que el millor ajust a les dades de magnetització s'obté usant el model tridimensional (Figura 5.13). Cal esmentar que els resultats de la $C_p(T)$ mostraven un petita anomalia en el model 3D a

baixa temperatura que vam trobar d'acord amb estudis teòrics fets amb el mètode Monte-Carlo.

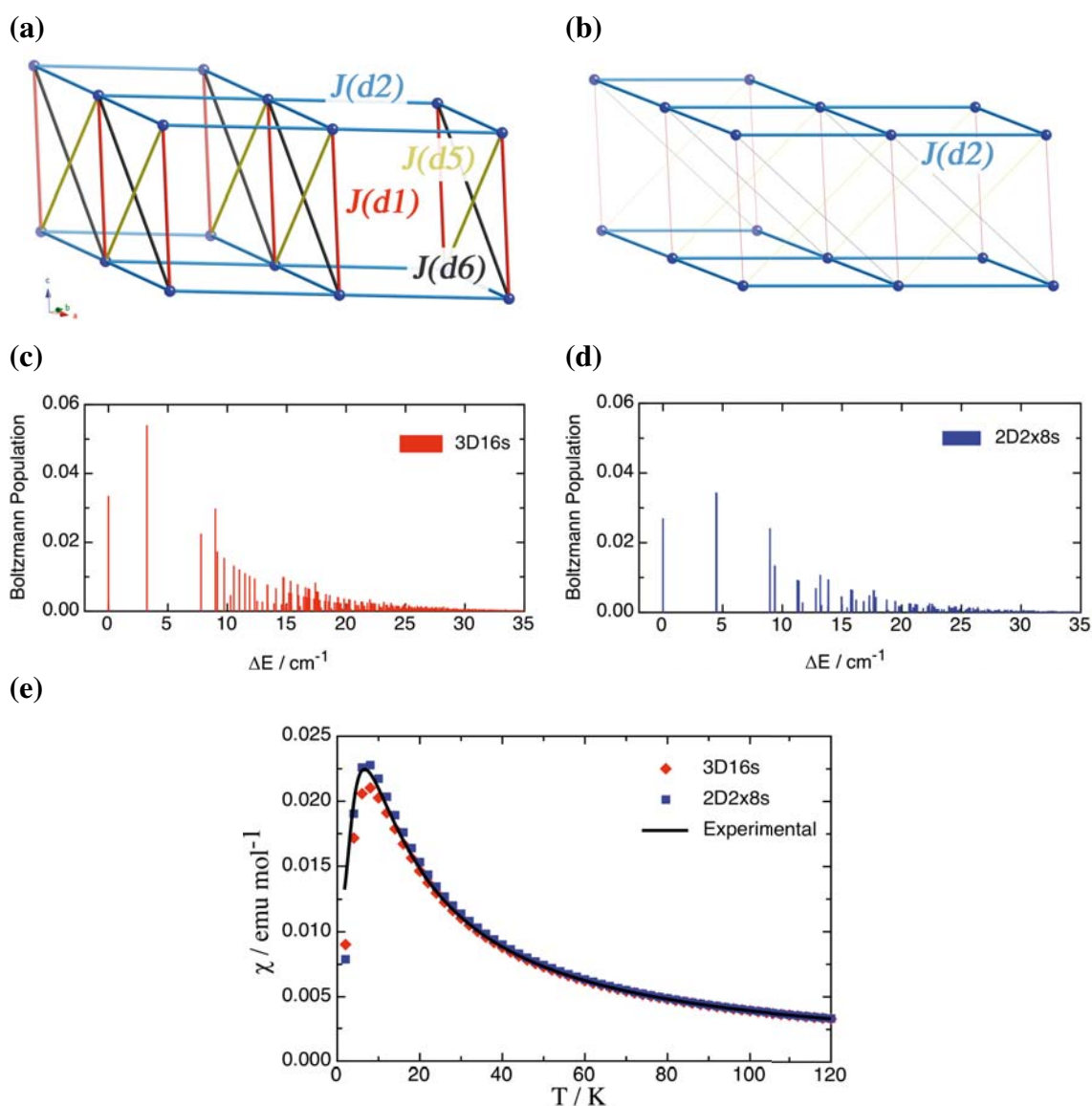


Figura 5.12 (a,b) Models 3D16s i 2x8s2D, (c,d) Població dels estats magnètics a 7.5 K, temperatura del màxim de la $\chi(T)$ corresponent als models 3D16s i 2x8s2D. (e) Corba de susceptibilitat magnètica simulada pels models 3D16s (◆) i 2D2x8s (■), comparada amb la corba mesurada experimentalment.

Així doncs, es va poder estudiar el canvi de dimensionalitat 2D-3D usant el procediment de Primers principis *Bottom-up* i es va demostrar, en base al càlcul d'interaccions i les simulacions de $C_p(T)$ i $M(H)$ (Figura 5.13), que la topologia del compost $(5\text{MAP})_2\text{CuBr}_4$ consisteix en plans antiferromagnètics interaccionant entre ells.

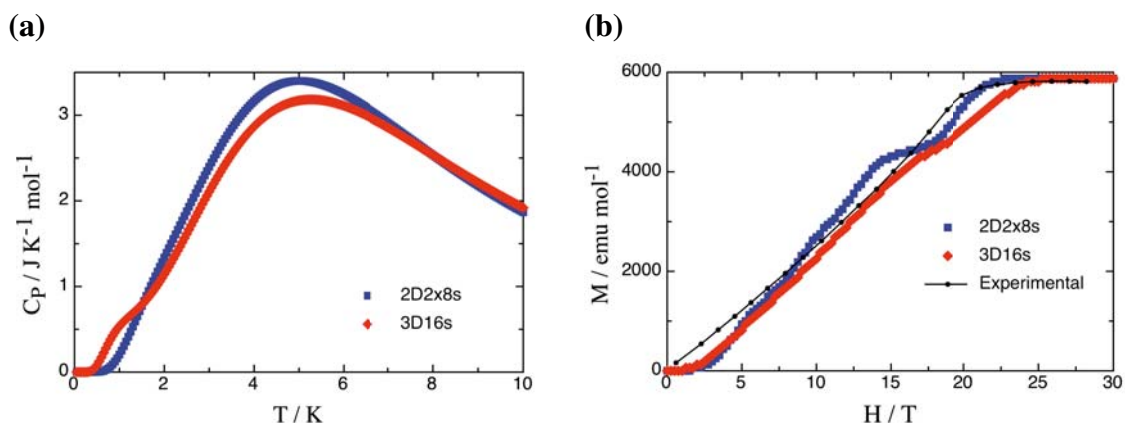


Figura 5.13 Corbes de (a) capacitat calorífica i (b) magnetització simulades pels models 3D16s (◆) i 2D2x8s (■). Només es disposa de comparada amb la corba mesurada experimentalment.

En l'article 5: “*The Magnetism of $(5\text{MAP})_2\text{CuBr}_4$ [5MAP = 5-methyl-2-aminopyridinium]: a quasi-2D or a 3D magnetic system?*”, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 8017; està descrit en més detall el procediment i els resultats obtinguts en aquest treball.

ARTICLE 5

*The Magnetism of $(5MAP)_2CuBr_4$ [5MAP = 5-methyl-2-aminopyridinium]: a quasi-2D
or a 3D magnetic system?*

Inorg. Chem. **2010**, *49*, 8017.

5.4. Magnetisme tridimensional 3D : *Bulk*

Finalment la topologia magnètica més complexa és aquella en què la propagació de les interaccions magnètiques tenen lloc en les tres direccions de l'espai. Tot i que actualment està més extès l'estudi de les propietats magnètiques de materials que presenten baixa dimensionalitat antiferromagnètica, els materials que presenten dimensionalitat 3D (*bulk*) tenen diferents particularitats.

Així doncs, els materials antiferromagnètics en què les interaccions s'extenen en les tres direccions cristal·logràfiques es caracteritzen per presentar una diferència d'energia de l'estat singlet (estat fonamental) amb l'estat triplet (primer estat excitat) diferent de zero. L'existència d'aquest *gap* fa a que aplicant un determinat camp magnètic crític, H_c , l'ordre dels estats s'inverteix produint així una magnetització espontània a temperatures suficientment baixes.

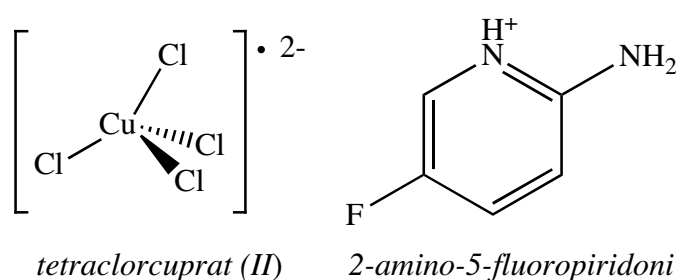
D'altra banda, els materials moleculars amb interaccions ferromagnètiques tridimensionals presenten propietats d'imant molecular. A l'igual que el cas anterior, a partir d'una determinada temperatura presenten un ordenament magnètic permanent en què tots els spins estan alineats en la mateixa direcció, però ara sense la necessitat d'aplicar cap camp extern. En aquest aspecte, les investigacions que s'estan duent a terme tenen per objectiu trobar materials moleculars que presentin magnetització espontània a temperatures altes, pròximes a temperatura ambient.

El problema de l'estudi de materials moleculars amb propietats *bulk* és la manca d'expressions analítiques capaces d'assignar correctament les interaccions magnètiques presents en el material a partir de les mesures de les propietats macroscòpiques. Així doncs, l'única manera d'entendre correctament el comportament magnètic d'aquests materials moleculars recau en els estudis teòrics, com ara l'aplicació de procediment de Primers principis *Bottom-up*.

5.4.1. Estudi del $[(5FAP)_2CuCl_4]$: un *bulk* AFM i la necessitat d'estudis teòrics

Com s'ha explicat anteriorment, la investigació en el camp de compostos antiferromagnètics que presenten baixa dimensionalitat té un paper rellevant per entendre les transicions de fase i els fenòmens crítics. Aquest interès ha crescut des del

descobriments de materials superconductors a alta temperatura, on la superconductivitat es propaga dins de les xarxes antiferromagnètiques de baixa dimensionalitat. El grup del Prof. M. M. Turnbull ha sintetitzat una gran família de materials antiferromagnètics amb fórmula $(5\text{-SAP})_2[\text{CuX}_4]$, on (5-SAP) és l'abreviatura de *5-substituted-2-aminopyridine* i X és algun halur com Br^- o Cl^- . El seu treball es centra en estudiar com el substituent afecta a la simetria del cristall i en la separació entre els anions-radicals $[\text{CuX}_4^{2-}]$, i consegüentment en la variació de la dimensionalitat magnètica. Per seguir amb aquest estudi, el grup va sintetitzar el compost $(5\text{-FAP})_2\text{CuCl}_4$ (Esquema 5.5) en el qual el substituent de l'anell aromàtic és un fluor.



Esquema 5.5

Aquest compost cristal·litza en el grup espacial $P2_1/c$ (monoclínic), tal que cada anió-radical $[\text{CuCl}_4^{2-}]$ s'envolta de quatre radicals veïns a través de tres tipus d'interaccions magnètiques potencials en base a distàncies $\text{Cu-Cl}\cdots\text{Cl-Cu}$: 3.657 Å, 4.073 Å i 4.239 Å (Figura 5.14). En base a l'estudi estructural es va suggerir que el mecanisme d'interacció magnètica d'aquest cristall es podria descriure com capes en forma de bresca (contactes $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ 3.657 Å, 4.073 Å) que interaccionarien a través de contactes $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ a 4.239 Å formant una estructura tridimensional.

Ara bé, degut a la manca d'expressions analítiques que puguin descriure models tridimensionals, l'anàlisi dels valors experimentals es va fer en base a un mètode de prova i error. Així es va trobar que els models que millor s'ajustaven eren el d'*strong-rung spin ladder* ($2J_{\text{rung}} = -11.92 \text{ cm}^{-1}$ i $2J_{\text{rail}} = -4.13 \text{ cm}^{-1}$), i un model monodimensional. Donat que aquests models no mostraven cap relació amb l'estructura cristal·lina, es va decidir aplicar el nostre procediment de Primers principis *Bottom-up* per determinar el comportament magnètic i discriminar possibles topologies magnètiques falses.

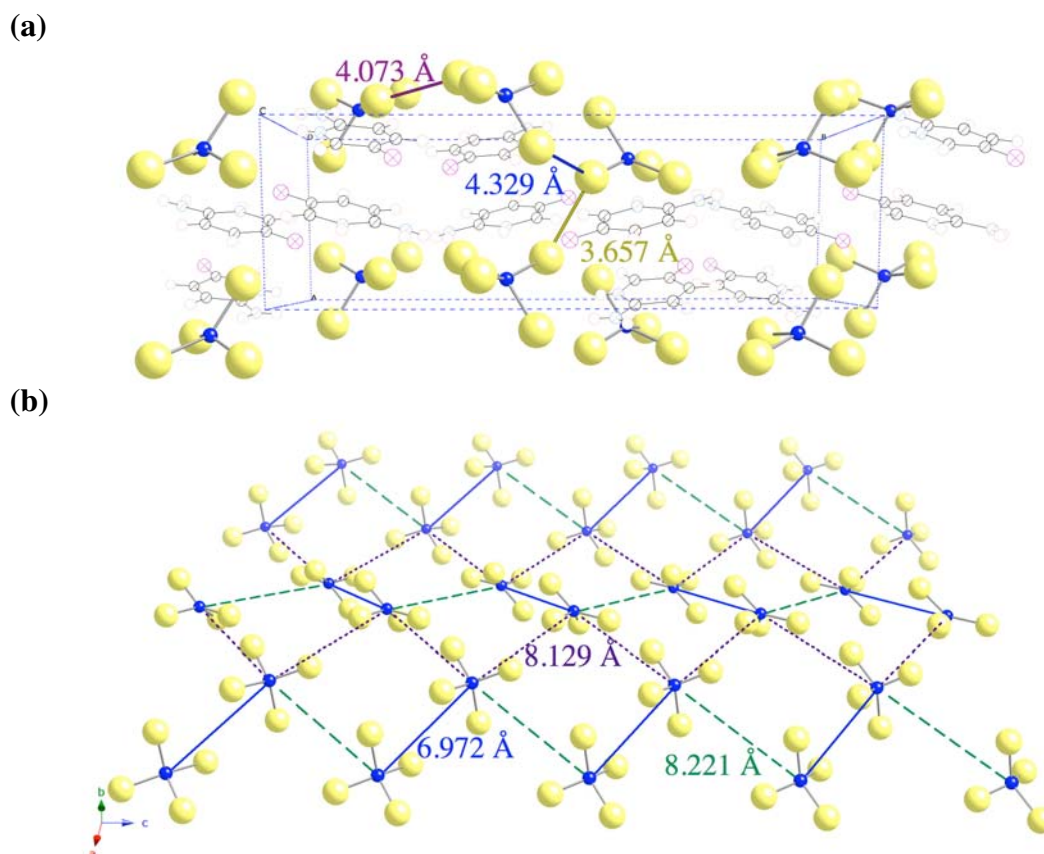


Figura 5.14 (a) Vista de l'empaquetament cristal·lí de la cel·la unitat del compost $(5FAP)_2CuCl_4$ on es mostren les distàncies $Cl\cdots Cl$ més curtes. La representació del contraions s'ha simplificat per una millor observació de l'empaquetament. (b) Vista de la disposició del radicals $CuCl_4^{2-}$ els quals basant-nos en distàncies curtes $Cu\cdots Cu$ formen plans al llarg dels eixos cristal·logràfics bc .

Per seleccionar els possibles dímers susceptibles d'interaccionar, es va utilitzar un criteri en què la distància $Cu\cdots Cu$ no superés els 10.0 Å (Figura 5.15a i Taula 5.5). Del càlcul de les interaccions magnètiques $J(di)$ amb models de clúster embolcallat, es va obtenir que només tres dímers mostraven una magnitud no negligible (Figura 5.15b). Cal remarcar en aquest punt, que aquests dímers i la magnitud de les seves $J(di)$ demostren que la propagació de les interaccions en aquest cristall té lloc a través dels contactes no enllaçants més curts entre $Cl\cdots Cl$. Les tres interaccions magnètiques no negligibles descriuen una topologia magnètica tridimensional en què capes bidimensionals en forma distorsionada de bresca ($J(d3)$ i $J(d4)$) interaccionarien per mitjà de la $J(d2)$ (Figura 5.15c).

Taula 5.5. Resultats del càlcul de les $J(di)$ pels dímers ($d2$, $d3$ i $d4$) que presenten interacció no negligible ($>|0.05| \text{ cm}^{-1}$). Es mostren també les distàncies entre la unitats portadores de moment d'spin (Cu) i les distàncies més curtes entre els lligands (Cl) ja la densitat d'spin es deslocalitza també sobre ells.

Dimers, $d(Cu \cdots Cu)$	$d_{\min}(Cl \cdots Cl)$	$J(di) / \text{cm}^{-1}$
di	/ Å	model $ani\acute{o}_2cati\acute{o}_4$
$d2$	6.972	-2.44
$d3$	7.585	-8.21
$d4$	8.129	-4.91

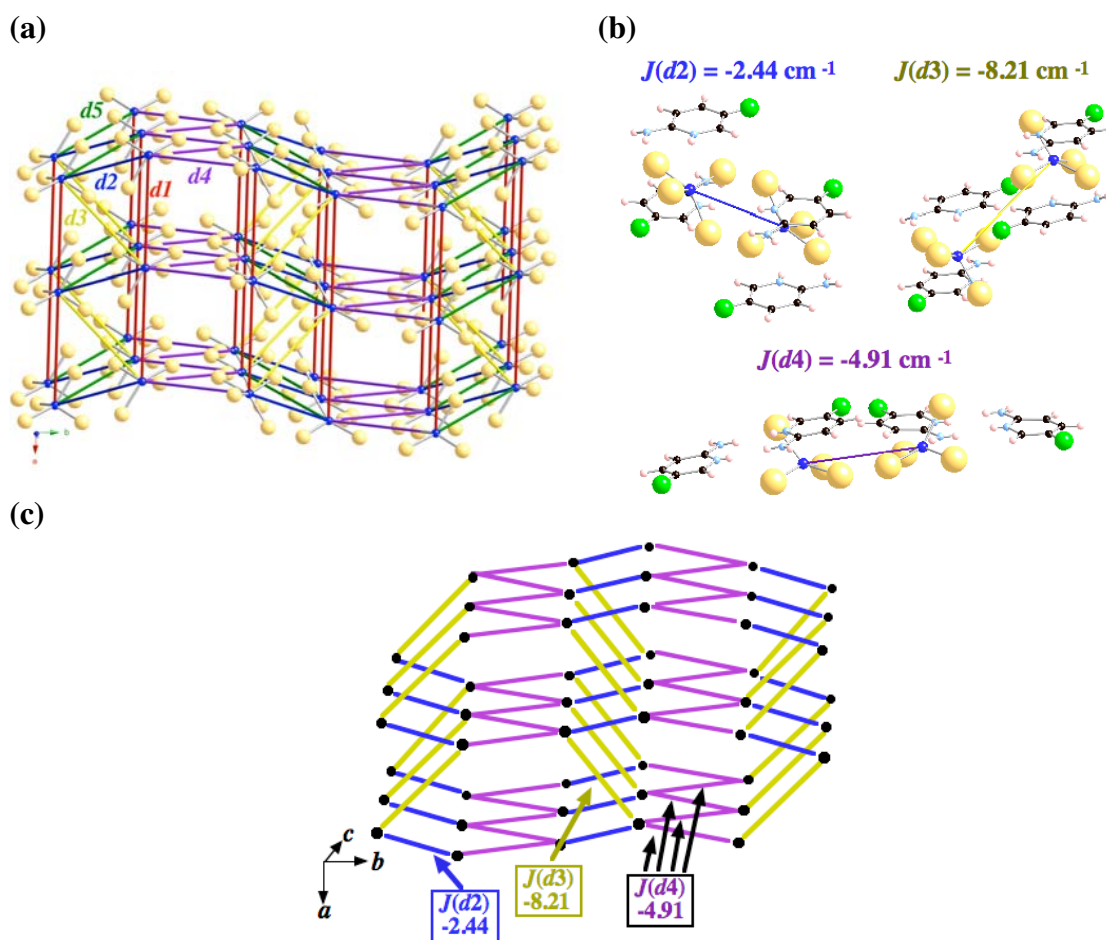


Figura 5.15 (a) Dispositió de l'empacament dins del cristall $(5FAP)_2CuCl_4$ dels cinc dímers analitzats ($d1-5$). (b) Models $ani\acute{o}_2cati\acute{o}_4$ dels tres parells de radicals que presenten interacció magnètica no negligible ($J(d2)$, $J(d3)$ i $J(d4)$). (c) Representació de la topologia magnètica resultant de la propagació de les interaccions magnètiques $J(di) > |0.05| \text{ cm}^{-1}$.

La comparació de la susceptibilitat magnètica simulada usant un model 3D de 12 centres d'spin (3d12s) amb les dades experimentals dóna un bon ajust del nostre model. No obstant, per tal de comprovar que la topologia 3D és la que descriu correctament el comportament magnètic del cristall, vam provar com s'ajustarien les corbes de

susceptibilitat magnètica si transforméssim la topologia magnètica en 2D (negligint la $J(d2)$) i en cadena alternada 1D (negligint la $J(d4)$).

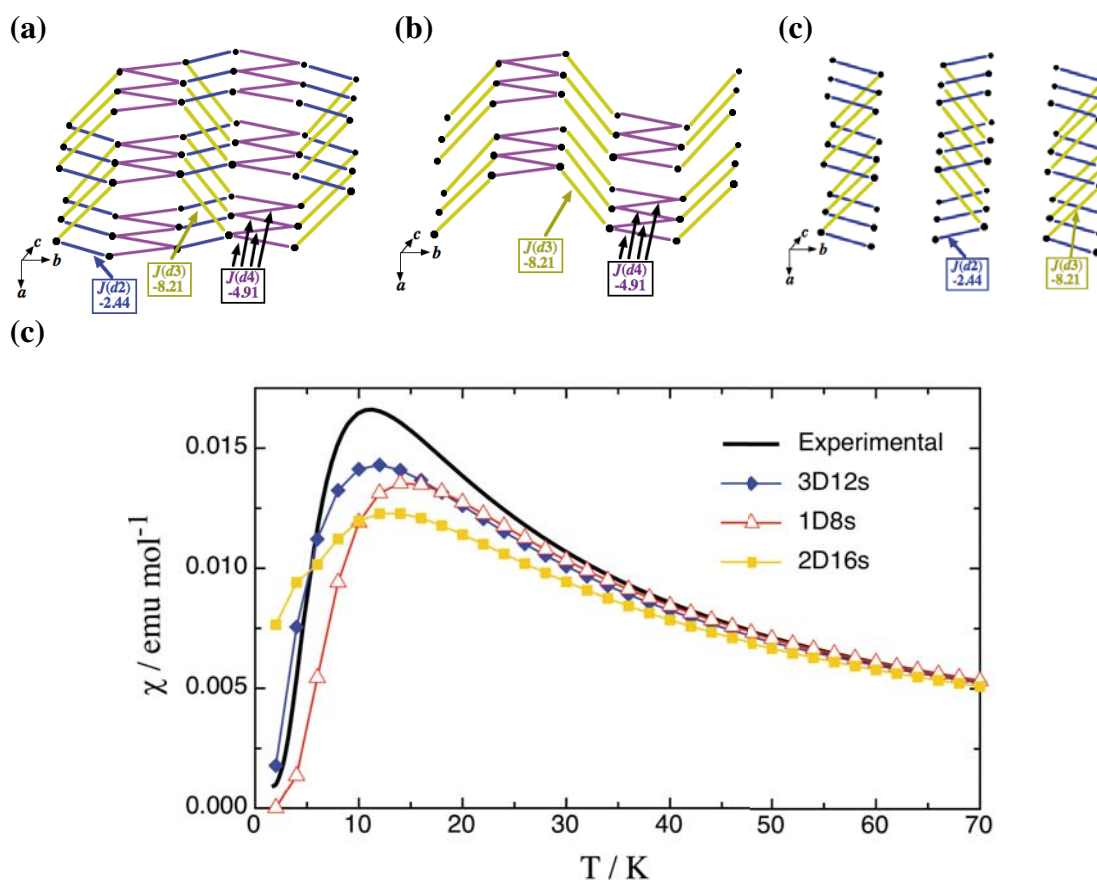


Figura 5.16 Representació de la transformació de les hipotètiques topologies magnètiques des de (a) la topologia 3D real a (b) 2D i fins a (c) 1D negligint les interaccions magnètiques $J(d2)$ i $J(d4)$ respectivament. (d) Comparació de les corbes de susceptibilitat fent servir els diferents models.

Els resultats de les simulacions i els models usats es mostren en la Figura 5.16. Com es pot observar, tot i que el model bidimensional en forma de rusc d'abelles reproduïx correctament la temperatura en què es troba el màxim, aquest model no ajusta la forma de la corba. En canvi, el model monodimensional de cadena alternada mostra una tendència inversa, és a dir, ajusta força bé la forma de la susceptibilitat magnètica, però no reproduïx correctament la temperatura en què la $\chi(T)$ és màxima. La combinació d'ambdós donaria el model 3D obtingut amb càlculs teòrics, i que reproduïx correctament tant el màxim com la forma de la susceptibilitat magnètica, demostrant l'autèntica naturalesa magnètica tridimensional del compost $(5\text{-FAP})_2\text{CuCl}_4$.

Una discussió més detallada sobre la part experimental, la metodologia i els resultats es pot trobar en l'article 6 : "*Synthesis, Structure, and Magnetic Behavior of Bis(2-amino-5-fluoropyridinium) Tetrachlorocuprate (II)*", *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 11254.

ARTICLE 6

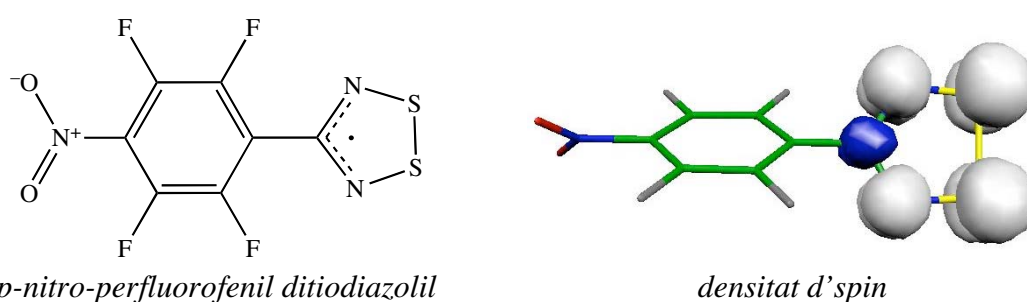
Synthesis, Structure, and Magnetic Behavior of Bis(2-amino-5-fluoropyridinium)

Tetrachlorocuprate (II)

Inorg. Chem. **2007**, *46*, 11254.

5.4.2. El $p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{F}_4\text{-CNSSN}$: estudi d'un imant molecular purament orgànic

Des de l'aparició del primer imant molecular purament orgànic ($\beta\text{-}p\text{-nitrophenyl nitronyl nitroxide}$, $T_c = 0.6$ K), sintetitzat l'any 1991, nombrosos grups s'han dedicat a sintetitzar materials moleculars que presentin aquesta propietat a temperatures més altes. L'any 2003, el grup experimental dirigit pel Prof. J. M. Rawson (Cambridge University), va sintetitzar un material en base a radicals neutres purament orgànics ($p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{F}_4\text{-CNSSN}$, Esquema 5.7), que presentava un comportament d'imant molecular (*bulk ferromagnet*) a partir de $T_c = 1.32 \pm 0.02$ K.



p-nitro-perfluorofenil ditioldiazolil
Esquema 5.7.

Càlculs previs de les interaccions d'acoblament magnètic sobre una estructura del cristall determinada a 160 K, mostraven que el cristall podia transmetre les interaccions ferromagnètiques al llarg de les tres direccions espacials (característiques d'un imant molecular). Ara bé, es va decidir fer un estudi teòric del magnetisme d'aquest compost, usant una estructura determinada a 20 K, per tal de poder relacionar quantitativament el mecanisme de transmissió i les propietats macroscòpiques. L'efecte de la temperatura en l'estudi teòric del magnetisme en cristalls moleculars es veurà en més detall en l'apartat 5 del CAPÍTOL 5)

El cristall $p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{F}_4\text{-CNSSN}$ cristal·litza a 220 K en el grup espacial $P4_12_12$. En disminuir la temperatura fins a 20 K, no s'observa cap transició de fase de primer ordre, i la seva estructura només pateix la variació dels paràmetres de cel·la deguda a la contracció tèrmica (Figura 5.17a). Usant aquesta estructura es van poder identificar set possibles radicals entre els quals la distància entre els carbonis del fragment CNSSN (fragment en el qual es localitza la major part de la densitat d'spin del radical) era inferior a 12.0 Å (Figura 5.17b).

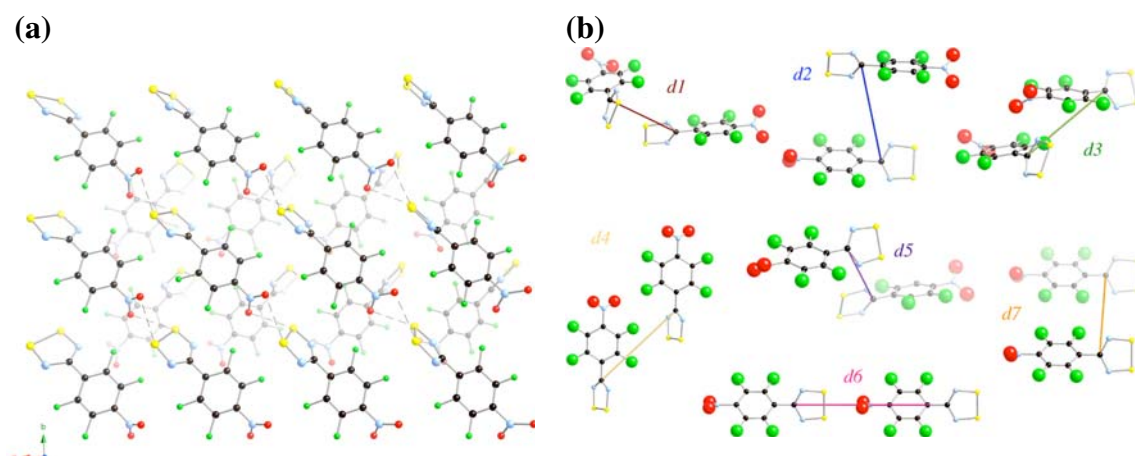


Figura 5.17 (a) Empaquetament cristal·lí del cristall on s'observa les estructures de plans *ab* estabilitzats per interaccions $S\cdots O$ de curta distància de 3.189 Å (línies discontinues). (b) Disposició relativa de tots els possibles dímers (*d1-d7*) trobats a una distància inferior a 12 Å entre carbonis de l'anell CNSSN.

Taula 5.6 Valor de l'interacció magnètica dels dímers que presenten un $J(di) > |0.05| \text{ cm}^{-1}$. La columna 2 mostra les distàncies entre els carbonis de l'anell *ditiodiazolil* (NSSNC \cdots CNSSN). La columna 3 mostra la distància més curta entre els radicals.

di	$d_{C\cdots C} / \text{Å}$	$d_{min} / \text{Å}$	$J(di) / \text{cm}^{-1}$
<i>d1</i>	6.181	F \cdots S 3.385	+0.83
<i>d3</i>	7.600	S \cdots O 3.189	+0.07

Del càlcul de les constants d'acoblament a parell ($J(di)$) es va concloure que només dues interaccions presentaven un valor no negligible, les quals no correponien ni als parells amb distància entre $C_5\cdots C_5$ més curta ni als que presentaven la distància inter-radical mínima més curta (Taula 5.6). Aquest fet demostra el complex mecanisme d'interacció magnètica entre radicals purament orgànics.

La topologia que descriuen aquestes dues interaccions es pot explicar com la d'una doble xarxa tridimensional, una originada per $J(d1)$ i l'altre per $J(d3)$, on cada centre radicalari queda connectat magnèticament amb vuit radicals veïns, quatre a través de $J(d1)$ i quatre $J(d3)$ (Figura 5.18a). Per tal de tenir en compte la propagació de la interacció dominant, el model magnètic escollit és un sistema amb 14 centres d'spin on les interaccions magnètiques estarien dins d'una cel·la que recorda la cel·la unitat de l'estructura diamant distorsionada, en la qual s'han introduït les interaccions $J(d3)$ (Figura 5.18b).

Les simulacions de les propietats magnètiques ($\chi(T)$ i $C_p(T)$, Figura 5.18c i d respectivament) mostren la bondat del model usat, tant si es té en compte les interaccions més dèbils com si es negligeixen. Aquest bon ajust es manifesta també entre la temperatura crítica assignada com el màxim de la capacitat calorífica calculada ($T_{max} \approx 0.6$ K) i la determinada experimentalment a través de mesures de la susceptibilitat magnètica *ac* ($T_c = 1.32$ K).

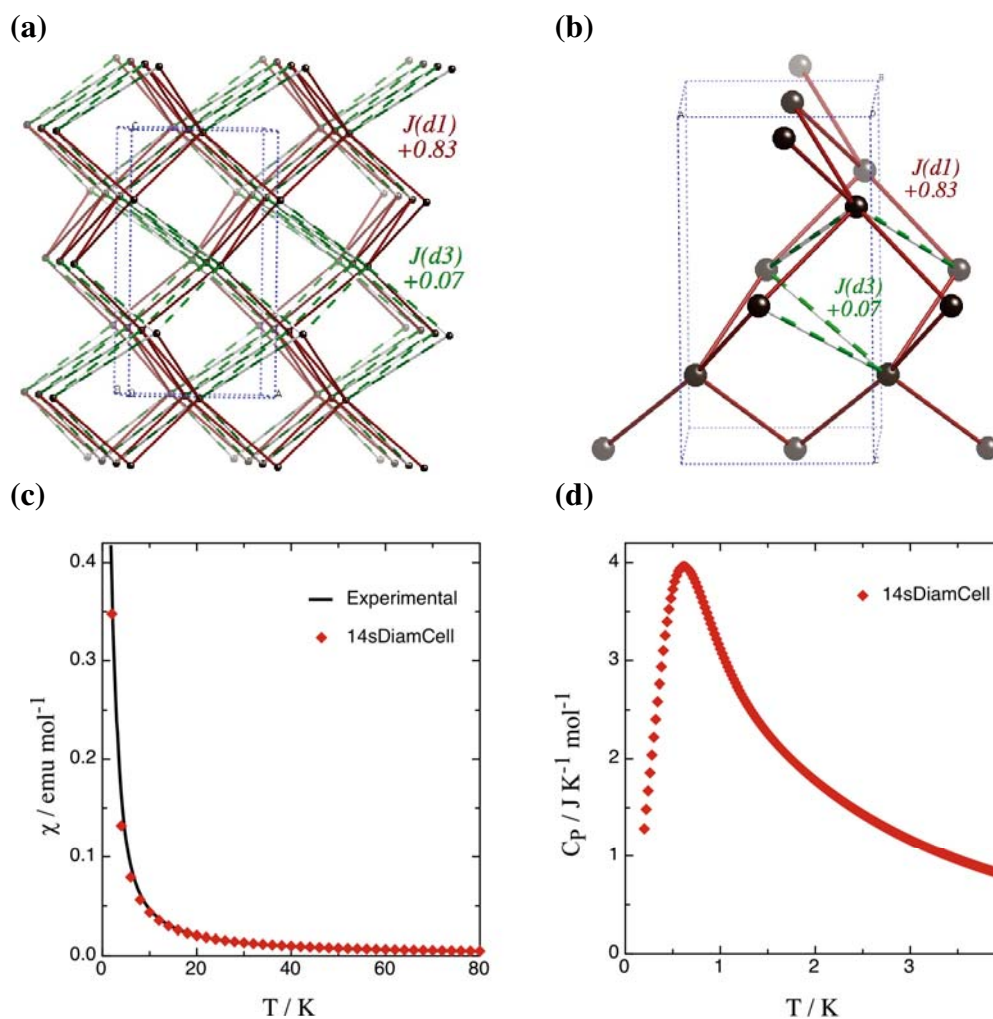


Figura 5.18 (a) Topologia magnètica del cristall de $p\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{F}_4\text{-CNSSN}$ formada per un solapament dos ordenaments del tipus diamant distorcionat produït per les propagacions de $J(d1)$ (vermell) i $J(d3)$ (verd). (b) Model magnètic mínim en què les interaccions més grans ($J(d1)$) recorden la cel·la unitat d'una estructura diamant (14sDiamCell). Cal recordar que els valors de les $J(di)$ estan donats en cm^{-1} . (c) Susceptibilitat magnètica calculada amb el model 14sDiamCell (◆) comparada amb la mesurada experimentalment (línia negra). (d) Capacitat calorífica calculada amb el model anterior, el màxim de la qual es localitza a 0.62 K.

Per acabar aquest estudi, es van comparar els valors de les temperatures crítiques d'altres compostos ferromagnètics purament orgànics als quals s'havia fet l'estudi del magnetisme per mitjà del procediment de primers Principis *Bottom-up*. Els materials

magnètics entre els quals es va realitzar la comparació eren tots de la família dels *nitonil nitroxid (NN)*: (1) β -p-(nitro)fenil-NN (anomenat KAXHAS), (2) α -o-(dihidroxo)fenil-NN (anomenat YOMYII), (3) α -2,5-(dihidroxo)fenil-NN (anomenat LICMIT) i (4) p-(metiltio)fenil-NN (anomenat YUJNEW). Tots ells presenten diferent topologia magnètica, la qual cosa afecta fortament en la determinació de la temperatura crítica (veure Figura 5.19). En la Taula 5.7 es llisten els valors calculats i experimentals de T_c per a tots cinc imants moleculars. És important recalcar que els valors calculats de T_c són lleugerament inferiors als determinats experimentalment. Aquest fet s'explica per l'ús de models finits per al càlcul de la corba de la capacitat calorífica.

Taula 5.7 Principals propietats magnètiques dels cinc materials ferromagnètics purament orgànics esmentats. Cal recordar que a més de les diferents magnituds de les $J(di)$, la propagació d'aquestes també és diferent en cada un dels cristalls.

Compost	$T_c(\text{calc}) / \text{K}$	$T_c(\text{exp}) / \text{K}$	J / cm^{-1}
KAXHAS	0.45	0.60	0.62, 0.18
YOMYII	0.28	0.41	0.31, 0.23 0.13
LICMIT	0.11	0.42	1.32, 0.16, 0.11, -0.16
YUJNEW	0.11	0.20	0.22, 0.08, 0.07
<i>p</i> -O ₂ N-C ₆ F ₄ -CNSSN	0.62	1.32	0.83, 0.07

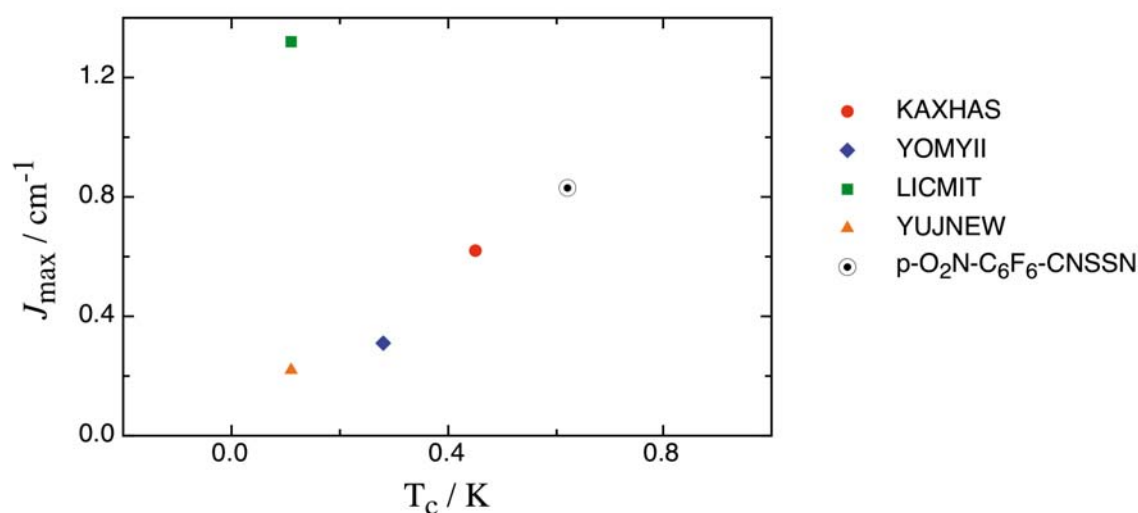


Figura 5.19 Representació de la variació de la temperatura crítica (coordenada) pels diferents cristall orgànics estudiats. Per poder fer una representació s'ha triat com a element de comparació la interacció magnètica més gran per cada un dels imants moleculars. (J_{max}).

Amb aquest estudi s'ha fet visible la complexitat existent per poder trobar una relació estructural per tal de predir les temperatures crítiques dels materials *bulk* ferromagnètics, ja que la transició magnètica (T_c) no només depèn de la magnitud de la interacció magnètica entre radicals, sinó que hem demostrat que la topologia magnètica influeix molt fortament.

Una descripció més detallada dels resultats i la metodologia es pot trobar en l'article 7: "A *first-principles bottom-up study of the magnetic interaction mechanism in the bulk ferromagnet p-O₂N-C₆F₄-CNSSN*", *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361, 3586.

ARTICLE 7

*A first-principles bottom-up study of the magnetic interaction mechanism in the bulk
ferromagnet p-O₂N-C₆F₄-CNSSN*

Inorg. Chim. Acta **2008**, 361, 3586.

5.5. Efecte de la Temperatura induint Canvis en la Topologia Magnètica

Com ja s'ha explicat en el CAPÍTOL 2 de metodologia, l'estudi teòric del magnetisme de cristalls moleculars, fent servir el procediment de Primers principis *Bottom-up*, comença sempre amb l'anàlisi de l'estructura cristal·lina experimental. És comunament acceptat que en absència de cap canvi de fase polimòrfica de primer ordre, l'anàlisi de les propietats magnètiques d'un material molecular magnètic no es veu afectada per la temperatura a la qual s'ha determinat l'estructura cristal·lina. En aquest capítol es demostrarà que no és realment així, sinó que la simple anisotropia en l'expansió/compressió tèrmica pot provocar que l'estructura a temperatura ambient presenti diferent topologia magnètica que l'estructura a baixa temperatura.

Pel cristall $(2,3\text{-dmpyH})_2\text{CuBr}_4$ es van trobar dues estructures cristal·lines: una determinada a alta temperatura (273 K) i una a baixa temperatura (88 K). L'estructura determinada a baixa temperatura es va usar per analitzar les propietats magnètiques pròximes a la temperatura característica on la susceptibilitat magnètica assoleix el màxim (veure apartat 5.2.1). Per tal de veure quina és la influència que la temperatura pot tenir en l'estudi de la dimensionalitat magnètica, vam decidir aplicar el nostre procediment de primers Principis *Bottom-up* a l'estructura determinada a alta temperatura.

Donat que no s'observava cap canvi de fase de primer ordre entre ambdues estructures, en l'anàlisi de l'estructura determinada a 273 K es van seleccionar els mateixos cinc possibles dímers que els seleccionats en l'estudi de l'estructura determinada a 88 K. La Figura 5.20 mostra les diferències estructurals entre les disposicions geomètriques relatives dels dímers dels radicals seleccionats, dins del model de clúster embolcallat.

De l'anàlisi directa de les geometries dels parells de radicals no s'observa cap indicatiu de canvi significatiu en les magnituds de les interaccions magnètiques. Ara bé, el càlcul de les interaccions magnètiques realitzat, al mateix nivell de càlcul (UB3LYP) mostra diferències importants. Les interaccions magnètiques dominants $J(d1)$ i $J(d3)$ passen de ser -7.79 i -3.49 cm^{-1} a 88 K a ser -1.82 i $+0.25$ cm^{-1} a 273 K. Cal remarcar que no només disminueixen les magnituds, sinó que fins i tot en el cas de la $J(d3)$ canvia el seu caràcter: passa de antiferromagnètic a ferromagnètic. A més, s'ha de destacar que la interacció $J(d2)$, prèviament negligible, passa a ser la segona interacció

dominant en el cristall ($J(d2) = +1.20 \text{ cm}^{-1}$). Aquests canvis, provoquen una transformació de la topologia magnètica: a 88 K la topologia magnètica consisteix en *spin-ladders* mentre que a 273 K consisteix en bicapes. En aquesta topologia magnètica de bicapes les interaccions $J(d1)$ i $J(d2)$ formarien capes al llarg dels plans cristal·logràfics *ac* i la interacció $J(d3)$ faria interactuar dues capes més pròximes (Figura 5.21a i 5.21b).

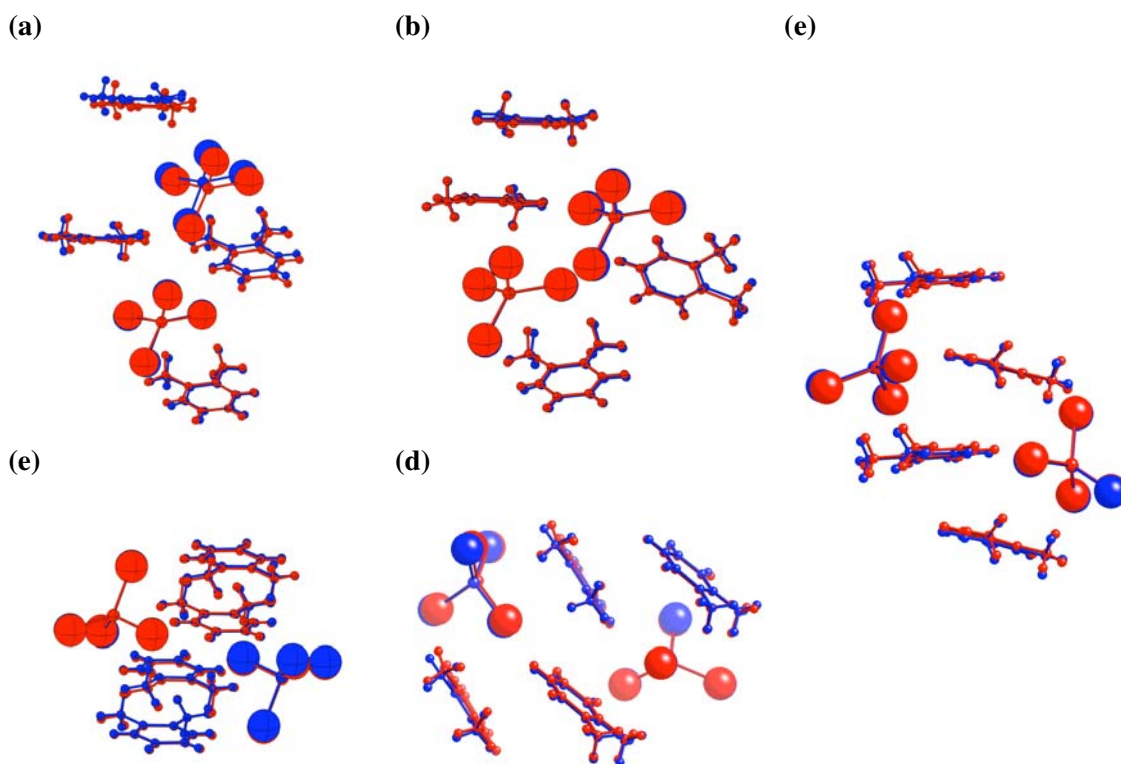


Figura 5.20 Solapament de les geometries dels models anió₂catió₄ emprades pel càlcul de les interaccions $J(di)$, per tots els possibles parells de radicals trobats en les estructures del cristall $[(2,3\text{-dmpyH})_2\text{CuBr}_4]$ determinades a 88 K (vermell) i 273 K (blau). Els parells identificats són els següents: (a) $d1$, (b) $d2$, (c) $d3$, (d) $d4$ and (e) $d5$.

La simulació de la susceptibilitat magnètica, usant la topologia a 273 K, mostra una clara discrepància amb la corba experimental a baixa temperatura, tot i que aconsegueix una bona concordança en la zona d'alta temperatura. En canvi, com ja s'ha comentat en l'apartat 5.2.1 els càlculs obtinguts fent servir l'estructura a baixa temperatura (88 K) mostren un millor ajust a les dades experimentals (Figura 5.21c).

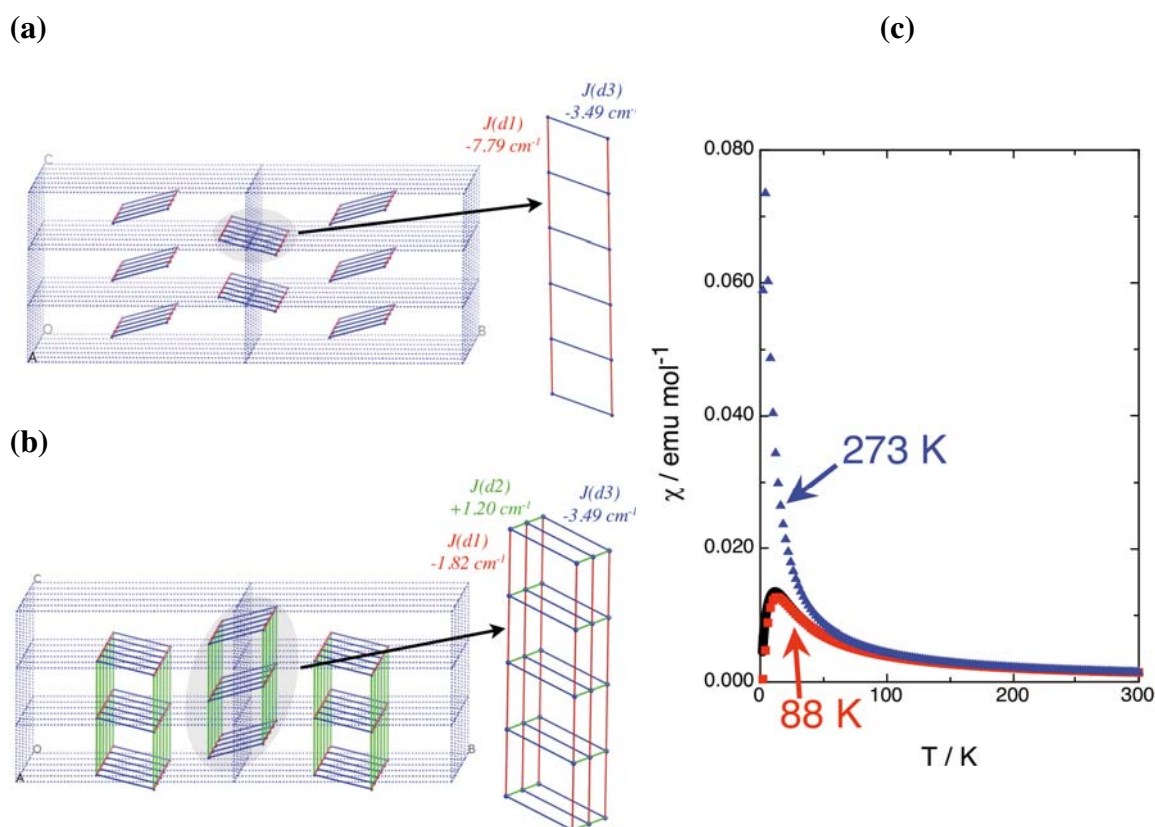


Figura 5.21 Topologia magnètica a (a) 88 K i (b) a 273 K. (c) Comparació de les corbes de susceptibilitat magnètica calculades usant les topologies obtingudes en els nostres càlculs així com amb la corba experimental.

Tenint en compte aquests resultats, veiem l'enorme importància que té usar una estructura cristal·lina determinada a una temperatura pròxima a la temperatura en què es vol analitzar el magnetisme d'un cristall molecular.

En aquest punt és important comentar que prèviament a aquest estudi, en la simulació de la susceptibilitat magnètica s'usava un factor d'escalatge que consideràvem que corregia l'error computacional del càlcul DFT de les interaccions magnètiques. No obstant, hem pogut veure que les petites distorsions en la disposició relativa dels parells de radicals, simplement degudes a la contracció/expansió tèrmica, produeixen un canvi més important que no pas l'error en la precisió del càlcul.

En l'article 8 "*On the existence of temperature induced changes in the magnetic topology of crystals that show no first-order crystallographic phase transitions*", *Polyhedron* **2009**, 28, 1965; es pot trobar informació més detallada sobre l'anàlisi dels resultats i les conclusions del treball.

ARTICLE 8

*On the existence of temperature induced changes in the magnetic topology of crystals
that show no first-order crystallographic phase transitions*

Polyhedron **2009**, 28, 1965.

CAPÍTOL 6.

ENTENENT EL MAGNETISME MACROSCÒPIC A NIVELL QUÀNTIC

6.1. Re-formulació de les Propietats Magnètiques Macroscòpiques

Com ja s'ha comentat en el Capítol d'introducció, el projecte que s'exposa a continuació deixa de tenir com a objectiu descriure el comportament magnètic específic d'un cristall molecular concret per centrar-se en fer una anàlisi més fonamental del magnetisme des d'un punt de vista mecanicoquàntic. D'aquesta manera, primerament, es reformularan les expressions mecanicoestadístiques de les propietats macroscòpiques ($\chi(T)$, $C_p(T)$) i s'interpretaran les diferències en els seus significats físics. Seguidament, fent ús de la informació que ens dóna l'anàlisi de la funció d'ona dels microestats, s'introduirà una nova eina per a la interpretació microscòpica dels fenòmens magnètics macroscòpics. Les conclusions extretes d'aquest projecte possibilitaran d'altres anàlisis en què s'analitzaran més a fons les propietats magnètiques en base, ara, a les poblacions de Boltzmann dels microestats.

Els primers intents per entendre el magnetisme a nivell atòmic van ser duts a terme per Langevin i Weiss. Aquests estudis interpretaven el magnetisme d'una substància considerant que el seu moment magnètic era constant, i que a partir d'una determinada temperatura (T_θ , temperatura de Curie-Weiss) es produïa un efecte "misteriós" a nivell intern o camp magnètic intern proporcional a la magnetització. D'aquesta interpretació es deriva l'expressió de Curie-Weiss :

$$\chi(T) = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B(T \mp T_\theta)} \quad (6.1)$$

on N_A és el nombre d'Avogadro, g és la constant giromagnètica, μ_B és el magnetó de Bohr, S és el moment d'spin dels components de la substància i k_B és la constant de Boltzmann. Cal remarcar que el terme del denominador dependrà del comportament magnètic del compost a estudiar, així tindrem $(T-T_\theta)$ pels cas d'un comportament ferromagnètic (FM) i $(T+T_\theta)$ per descriure un comportament antiferromagnètic (AFM).

Precisament, l'estudi que ara presentem es centra en analitzar, des d'un punt de vista quàntic, la variació del moment magnètic que presenten els sòlids moleculars degut a la presència d'interaccions magnètiques entre els radicals que el formen. Aquesta idea ja va ser introduïda en el desenvolupament mecanicoquàntic fet per Van

Vleck l'any 1927, establint d'aquesta manera les bases per a la interpretació del magnetisme a nivell microscòpic.

$$\chi(T) = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k_B T^2} \sum_n \frac{S_n(S_n + 1)(2S_n + 1)e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n (2S_n + 1)e^{-E_n/k_B T}} \quad (6.2a)$$

$$C_p(T) = \frac{N_A}{k_B T^2} \left\{ \frac{\sum_n E_n^2 (2S_n + 1)e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n (2S_n + 1)e^{-E_n/k_B T}} - \frac{\left[\sum_n E_n (2S_n + 1)e^{-E_n/k_B T} \right]^2}{\left[\sum_n (2S_n + 1)e^{-E_n/k_B T} \right]^2} \right\} \quad (6.2b)$$

$$M(H, T) = -Ng\mu_B \left[\frac{\sum_n \sum_{m_s} (m_{S_n} - m_{S_0}) e^{-\{(E_n - E_0) + g\mu_B H(m_{S_n} - m_{S_0})\}/k_B T}}{\sum_n \sum_{m_s} e^{-\{(E_n - E_0) + g\mu_B H(m_{S_n} - m_{S_0})\}/k_B T}} \right] \quad (6.2c)$$

En el cas en què es conegui la distribució energètica dels estats magnètics (E_n) i la corresponent multiplicitat d'spin (S_n), les expressions (6.2) derivades per Van Vleck* permeten calcular les propietats macroscòpiques (a) susceptibilitat magnètica, χ , (b) capacitat calorífica, C_p i (c) magnetització, M ; en el cas en què es conegui la distribució energètica.

Com ja s'ha descrit anteriorment, el procediment de Primers principis *Bottom-up* ens permet trobar l'espectre d'energies a partir de la diagonalització de l'Hamiltonià de HDVV (2.12) on les interaccions magnètiques J_{ij} s'han calculat a nivell mecanicoquàntic. En aquest procés, a més, també s'obtenen els elements de la matriu densitat de bescanvi d'spin P_{ij} per a cada microestat n , definits com

$$P_{ij} = \left\langle -\left(\hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j + 1/4 \hat{\mathbf{I}}_{ij} \right) \right\rangle \quad (6.3)$$

i que permeten calcular la corresponent multiplicitat d'spin verificant la igualtat (6.4)

$$S(S + 1) = -\frac{N(N - 4)}{4} - \sum_{i,j} P_{ij} \quad (6.4)$$

on N és el nombre de centres amb spin $1/2$ del sistema a estudiar.

* Avisar que les expressions (6.2) són equivalents a les formulades en el Capítol 2.1.4.B, en les quals s'ha fet un reordenament dels sumatoris i un canvi d'escala referint-se a l'estat fonamental.

Els valors de P_{ij} es poden relacionar amb el valor esperat de l'Hamiltonia de HDVV (2.12) a través de

$$\langle \hat{H} \rangle = Q + \sum_{i,j} 2J_{ij} P_{ij} \quad (6.5)$$

Cal remarcar que els valors P_{ij} donen una informació molt interessant i útil sobre les funcions d'ona dels estats magnètics, essent un indicatiu sobre la naturalesa de l'orientació dels spins dels electrons en els centres i i j . Així doncs, per un sistema amb només dos electrons ($N=2$), si aquests s'orienten de forma antiparal·lela ($S=0$) tindrem que l'element P_{ij} valdrà +0.50, mentre que valdrà -0.50 o -0.25 si s'orienten de forma paral·lela ($S=1$) o estan desacoblats ($\langle S^2 \rangle = 2(\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)) = 0.75$). Val a dir, que per un sistema més complex, els elements P_{ij} difereixen d'aquests valors "ideals" degut a la naturalesa multiconfiguracional de la funció d'ona de cada microestat. Tot i això, el valor de P_{ij} ens dóna una excel·lent informació sobre el pes de l'orientació ferromagnètica en front de l'antiferromagnètica.

Donat que del tractament quàntic d'un sistema magnètic s'obtenen els valors de les energies i de les multiplicitats d'spin de cada sistema, vam voler reformular les propietats magnètiques macroscòpiques en base al valor mitjà ponderat en funció de les poblacions de Boltzmann de cada microestat (equacions 6.6. El subíndex T indica la dependència d'aquestes funcions amb la temperatura)

$$\langle E \rangle_T = \sum_n \Delta E_n \cdot f_B^n(T) = \sum_{i,j} \sum_n J_{ij} \Delta P_{ij}^n \cdot f_B^n(T) \quad (6.6a)$$

$$\langle S^2 \rangle_T = \sum_n S_n(S_n + 1) \cdot f_B^n(T) = -\frac{N(N-4)}{4} - \sum_{i,j} \sum_n P_{ij}^n \cdot f_B^n(T) \quad (6.6b)$$

Arribats a aquest punt, si comparem les expressions (6.2a) i (6.6b) es pot concloure que la susceptibilitat magnètica, $\chi(T)$, es pot escriure en funció del valor $\langle S^2 \rangle_T$. Més concretament es pot veure la proporcionalitat directa entre $\chi(T)$ i $\langle S^2 \rangle_T$. Per tant, d'ara en endavant, tots els desenvolupaments necessaris es faran en termes de $\langle S^2 \rangle_T$ com a anàleg de $\chi(T)$.

A l'observar les tendències generals de les expressions (6.6a i b), es veu que tenen un punt d'inflexió en la corba sigmoïdal. Les equacions (6.7) s'obtenen derivant

les expressions (6.6) en funció de la temperatura per tal de determinar el seu punt característic. És convenient veure que l'expressió (6.7a), per definició, és una reformulació de la capacitat calorífica (C_p) d'un sistema magnètic. Així doncs, per analogia, s'ha cregut adient anomenar l'expressió (6.7b) com a capacitat d'spin (C_s).

$$C_p(T) = \frac{\partial \langle E \rangle_T}{\partial T} = \frac{N_A}{k_B T^2} \sum_n \left[E_n f_B^n(T) \sum_{n'} (E_{n'} - E_n) f_B^{n'}(T) \right] \quad (6.7a)$$

$$C_s(T) = \frac{\partial \langle S^2 \rangle_T}{\partial T} = \frac{N_A}{k_B T^2} \sum_n \left[S_n (S_n + 1) f_B^n(T) \sum_{n'} (E_{n'} - E_n) f_B^{n'}(T) \right] \quad (6.7b)$$

L'expressió (6.7a) ens donarà doncs una idea de la velocitat amb què canvia l'energia d'un sistema en variar la temperatura, mentre que (6.7b) ens donarà la velocitat del canvi del moment d'spin del sistema. D'aquesta manera, veient les diferències entre (6.7a) i (6.7b) podem concloure que no existeix cap relació que ens doni una proporcionalitat entre la C_p i C_s , fet que contradiu estudis previs fets per M. E. Fisher en què proposava que la derivada de la susceptibilitat magnètica ($\partial[\chi T(T)]/\partial T$, i.e. C_s) era proporcional a la capacitat calorífica. Com es veurà més endavant, aquesta proporcionalitat, i.e. la proporcionalitat entre E_n i el corresponent $S_n(S_n+1)$, només existeix pel cas més senzill de dos spins interaccionant.

Amb aquesta nova formulació de les propietats magnètiques a nivell macroscòpic vam passar a analitzar la informació que s'obté en aplicar aquest formalisme a:

- (1) sistemes model de dos spins $\frac{1}{2}$ interaccionant (model 2s) a través d'una J_{intra} d'entre 1 i 200 cm^{-1} en valor absolut (i.e. tant FM com AFM) (Figura 6.1a).
- (2) sistemes formats per la interacció entre (J_{inter}) dos models anteriors formant models lineals o cíclics antiferromagnètics (model 2x2s lineal i cíclic). En aquests sistemes, donada una $J_{intra} = -50 \text{ cm}^{-1}$, es feia variar la J_{inter} entre -0.005 i -50 cm^{-1} (Figura 6.1b i c).
- (3) sistemes prototip en què les interaccions magnètiques entre centres d'spin es propaguen a llarga distància (model 12s AFM *spin ladder* i 14s FM *diamond cell*). En aquests models es va utilitzar J_{intra} que oscil·laven entre 1 i 200 cm^{-1} en valor absolut (Figura 6.2d i e).
- (4) sistemes reals.

D'aquesta manera es va estudiar (1) la influència de la magnitud de les interaccions magnètiques en el model de dímer, (2) l'efecte d'incorporar diferents magnituds d'interacció magnètica entre parells de dímers i (3) l'efecte de la propagació de les J_{ij} a llarga distància. Cal esmentar que aquest estudi es va fer en base a la temperatura característica de cadascuna de les propietats magnètiques macroscòpiques que es van estudiar, és a dir, de la susceptibilitat magnètica χ , capacitat calorífica C_p i capacitat d'spin C_s . Val a dir per temperatura característica (T_{char}) s'enten aquella temperatura en què una propietat macroscòpica presenta un màxim.

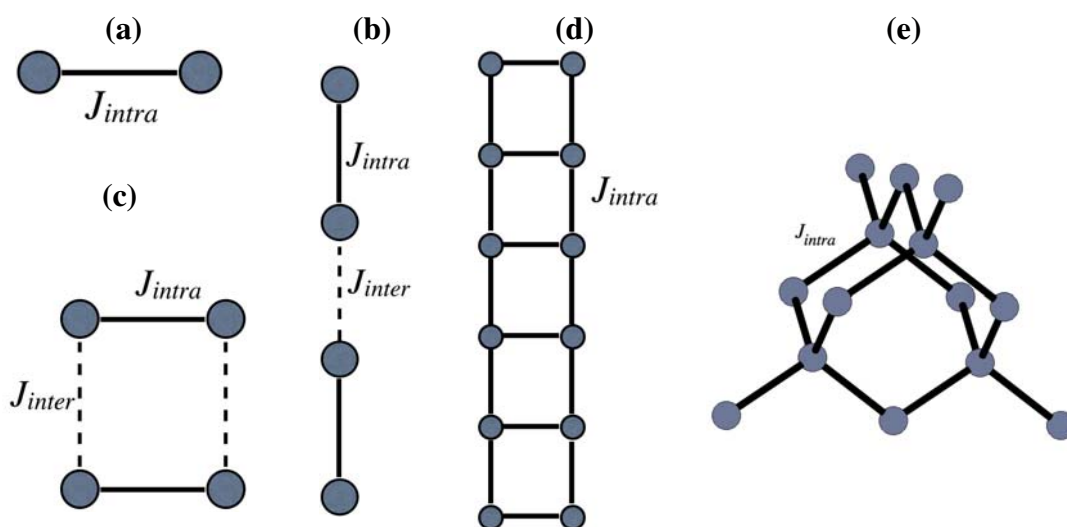


Figura 6.1 Topologies magnètiques propotip usades en l'estudi. (a) sistema de dos spins $\frac{1}{2}$ interactuant, $2s$. Dos parells de radicals, $2 \times 2s$, interaccionant (b) de manera lineal i (c) formant un sistema magnètic cíclic. (d) Model d'*spin-ladder* de 12 centres d'spin, i (e) topologia magnètica 3D tipus diamant amb 14 centre d'spin.

6.2. Aplicació a sistemes models i reals

A continuació es mostren per separat els resultats més característics obtinguts en l'estudi dels sistemes model que es mostren en la Figura 6.1

6.2.1. Models $2s$: dos spins $\frac{1}{2}$ interaccionant

La Figura 6.2 mostra la variació en les temperatures característiques (T_{char}), definides com aquella temperatura en que una propietat té un màxim, calculades usant una J_{intra} d'entre 1 i 200 cm^{-1} en valor absolut. Analitzant la Figura 6.2 es pot veure que per aquest tipus de sistema senzill, la C_p i C_s tenen el màxim localitzat en la mateixa temperatura. Tal i com ja s'ha dit, això és degut a que l'energia dels possibles estats es pot expressar com $E(n) = 2JS_n(S_n + 1)$. D'altra banda un fet que sorprèn és que als

sistemes FM, la temperatura dels màxims sempre és més alta que la corresponent als sistemes AFM. A més, anàlisis de les poblacions de Boltzmann en aquesta temperatura mostren que el percentatge de població transferida de l'estat fonamental (GS) a l'estat excitat (ExS) pels sistemes FMs és d'un 14.8% mentre que pels models AFMs és d'un 19.8%. Tot i que ambdós fets encara no s'han pogut interpretar analíticament, suposem que aquestes diferències són degudes a l'efecte de la diferent $(2S+1)$ degeneració dels GS.

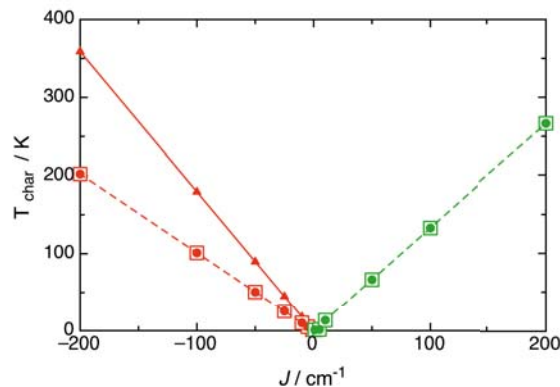


Figura 6.2. Representació gràfica de la variació de la temperatura crítica de la capacitat calorífica i d'spin (cercles i quadrats, respectivament) pels models de dos spins $\frac{1}{2}$ interaccionant antiferromagnèticament (vermell) i ferromagnèticament (verd). Els triangles representen la variació de la temperatura en que la susceptibilitat magnètica presenta el màxim en els models antiferromagnètics

6.2.2. Models 2x2s: efecte de la J_{inter}

Igual que en l'anterior estudi, l'anàlisi de la diferència en el comportament de C_p i C_s en els models 2x2s lineal i 2x2s cíclic el fem en base a la diferència en la temperatura característica d'aquestes propietats. La Figura 6.3 mostra la diferent tendència que prenen les T_{char} en funció del tipus de model (lineal o cíclic). Analitzant els resultats es pot concloure que la divergència entre C_p i C_s es fa més evident a mesura que la magnitud de les J_{inter} creix, és a dir, a mesura que ens allunyem del model 2s. A més, la manera en què els spins interaccionen (i.e. la topologia magnètica) és molt important en la tendència que pren aquesta propietat. Això es pot veure en el fet que pel model 2x2s cíclic tant la temperatura característica de C_p com C_s augmenta en augmentar J_{inter} , i que pel model 2x2s lineal la temperatura característica de la C_s disminueix en augmentar J_{inter} mentre que la T_{char} de la C_p augmenta.

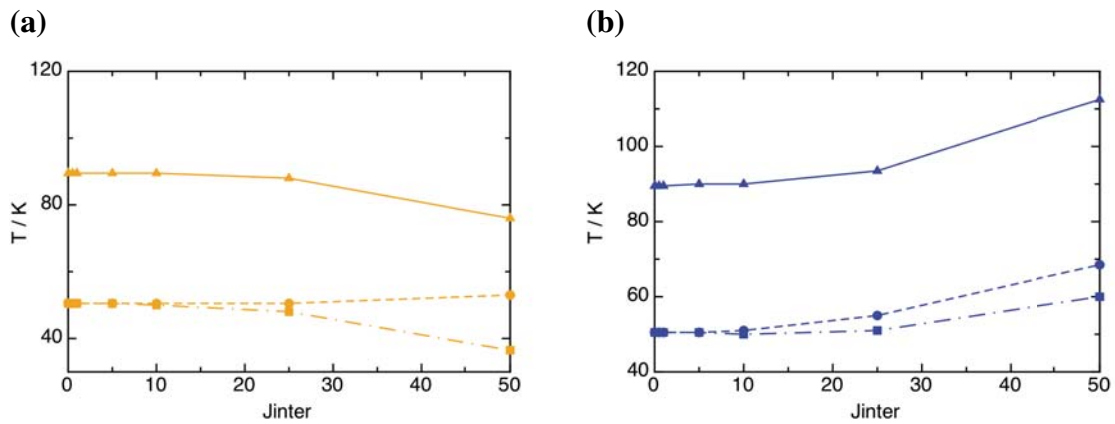


Figura 6.3 Variació de la T_{char} $\chi(T)$ (triangles), $C_p(T)$ (cercles) i $C_s(T)$ (quadrats) en funció del valor absolut de la J_{inter} per als models 2x2s (a) lineal i (b) cíclic 2x2s model.

6.2.3. Propagació de la J_{intra}

Arribats a aquest punt, és interessant fixar-nos en la informació que es pot extreure de l'anàlisi dels elements de la matriu densitat de bescanvi d'spin del sistema global $\langle P_{ij} \rangle_T$, la qual s'obté de la ponderació de les P_{ij} corresponents a cada microestat. La Figura 6.5 mostra la variació de $\langle P_{ij} \rangle_T$ en modificar la temperatura pel model de 14s FM *diamond*. Els elements $\langle P_{ij} \rangle_T$ tenen diferent significat depenent si els spins i i j estan o no connectats a través d'una interacció magnètica (J_{ij}) no nul·la. Així doncs, els elements $\langle P_{ij} \rangle_T$ que estan connectats per una J_{ij} (anomenats $P_{ij}(J)$) ens donaran informació de la variació de l'energia del sistema, mentre que si volem estudiar la variació del moment magnètic ens hem de fixar a més amb l'ordenament realtiu $\langle P_{ij} \rangle_T$ entre spins sense interacció magnètica directa ($P_{ij}(0)$).

A la Figura 6.4 s'observa que a temperatures suficientment allunyades de la temperatura caracterísitca per C_s , els elements que tenen una magnitud més gran són aquells que estan relacionats a través d'una J_{ij} (elements $P_{ij}(J)$). Ara bé, en anar baixant la temperatura, els valors de $P_{ij}(J)$ tandeixen a un valor aproximadament constant ($T < 0.94$ K en Figura 6.4a), mentre que els elements $P_{ij}'(0)$ necessiten temperatures més baixes per tenir la mateixa magnitud que els $P_{ij}(J)$ ($T < 0.25$ K en Figura 6.4b). Fent ús de les expressions 6.6a/6.7a i 6.6b/6.7b, veiem que $P_{ij}(J)$ participa en el càlcul tant de C_p com de C_s , mentre que $P_{ij}(0)$ només participa en el càlcul de C_s . Aquesta fet mostra una diferència més entre la interpretació física de C_p i C_s (Figura 6.4c), i obre les portes a

l'ús d'aquesta nova eina per a l'explicació de l'ordenament dels spins a llarga distància al baixar la temperatura (fet observat experimentalment).

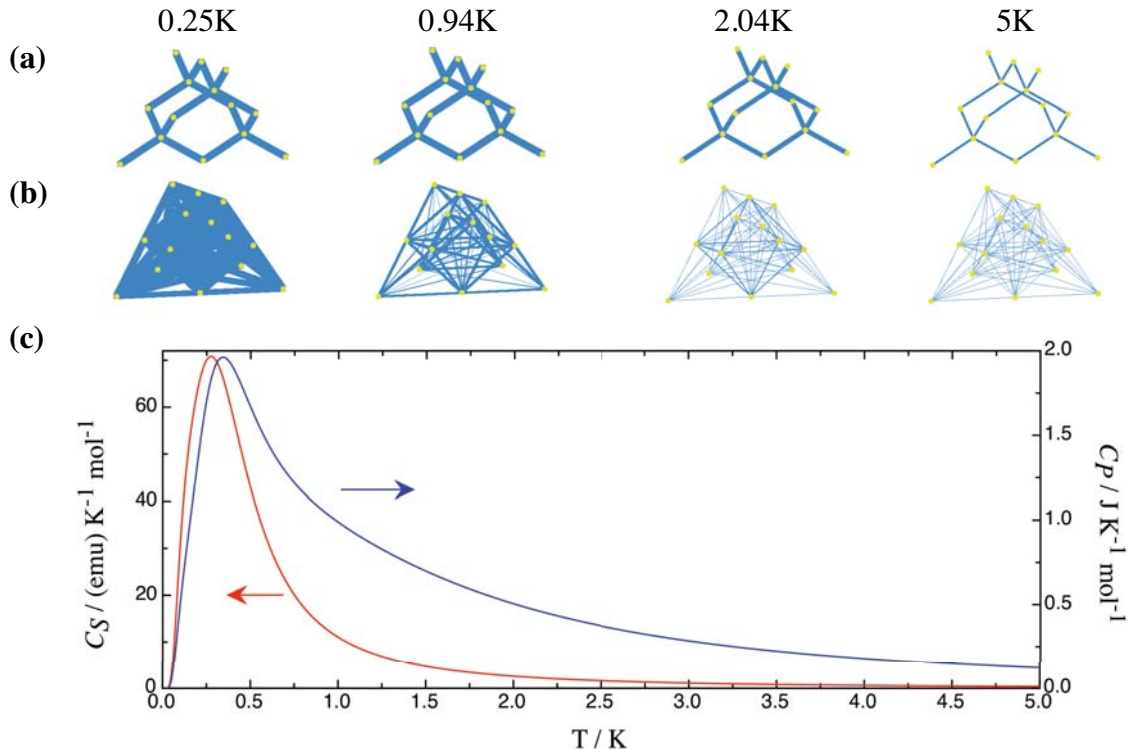


Figure 6.4. Variació dels elements $\langle P_{ij} \rangle_T$ pel model 14s *diamond* amb $J_{intra} = +0.5 \text{ cm}^{-1}$. (a) i (b) representen els elements de la matriu densitat de bescanvi d'spin entre els centres i i j connectats i no connectats a través de J_{intra} , respectivament (i.e. $P_{ij}(J)$ and $P_{ij}(0)$). (c) Representació de les corbes de capacitat d'spin (vermell) i capacitat calorífica (blau) pel mateix model usat.

La Figura 6.5 mostra els resultats obtinguts de l'anàlisi de les temperatures característiques fent servir un model de 12 spins interaccionant antiferromagnèticament d'una manera típica d'*spin-ladder* (12s AFM *spin-ladder*) i l'anterior model de 14 spins interaccionant ferromagnèticament amb una topologia magnètica del tipus cel·la diamant (14s FM *diamond*).

A l'igual que en els models anteriors (apartats 1 i 2), s'observa que a mesura que ens allunyem del model "ideal" de dos spins aïllats interaccionant la diferència entre les T_{char} es fa més gran. A més, es pot observar que la dependència de la variació de l'energia $\langle E \rangle_T$ i la del moment d'spin $\langle S^2 \rangle_T$ amb la J_{intra} són diferents ja que $\langle E \rangle_T$ depèn de la únicament de la connexió magnètica d'aquests centres, és a dir, dels termes $P_{ij}(J)$ mentre que $\langle S^2 \rangle_T$ depèn a més de $P_{ij}(0)$. Aquesta diferència també es plasma en el fet que els pendents de les representacions de la Figura 6.5a i 6.5b són diferents entre ells.

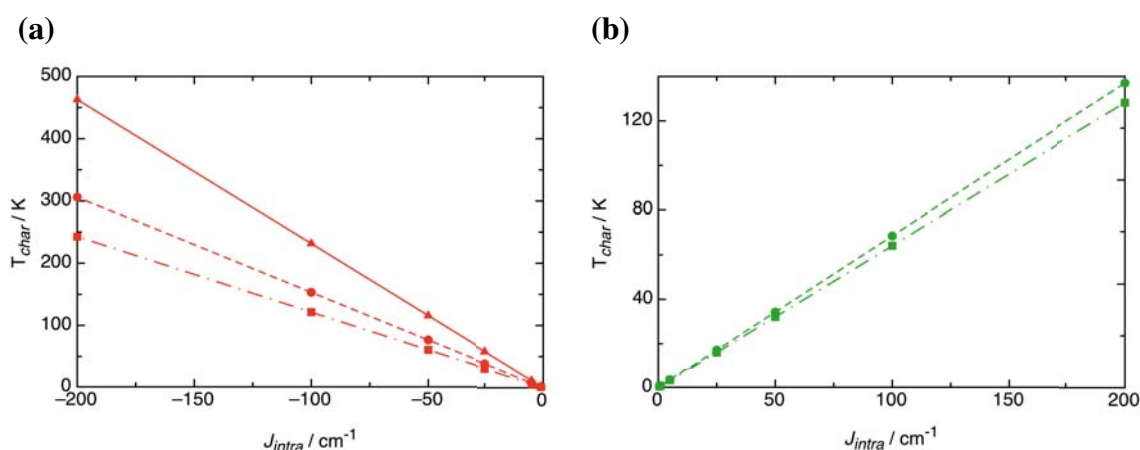


Figure 6.5 Variació de la T_{char} $\chi(T)$ (triangles), $C_p(T)$ (cercles) i $C_s(T)$ (quadrats) en funció del valor absolut de la J_{inter} per als models del (a) model d'*spin-ladder* AFM de 12 radicals i (b) del model FM de 14 radical amb topologia diamant.

6.2.4. Models reals

Finalment, s'ha combinat l'estudi dels dos efectes analitzats aïlladament amb els models anteriors, i.e. (i) la presència d'interaccions entre parells d'spin i (ii) la seva propagació al llarg de l'espai. Amb aquesta finalitat, s'han comparat les temperatures característiques de cristalls moleculars sintetitzats experimentalment (Taula 6.1). Val a dir que el magnetisme d'aquests cristalls ja ha estat estudiat prèviament usant el procediment de Primers principis *Bottom-up* donant una bona interpretació del magnetisme de cadascun dels cristalls en base a la topologia magnètica trobada a nivell teòric.

Amb aquest estudi es fa més evident que l'efecte d'una topologia real incrementa la diferència entre les temperatures característiques, i posa més en dubte la suposició de Fisher per la qual $\partial[\chi T(T)]/\partial T$ es podia considerar proporcional a la C_p . És interessant esmentar, que les desviació més petita entre les T_{char} de la C_p i la C_s es produeix en el cas del cristall que presenta topologia de *strung-rung spin-ladder*, la qual és la que més s'assembla a la disposició de dos radicals aïllats que interaccionen entre ells.

Table 6.1 Comparació entre les temperatures característiques calculades per tots els cristalls estudiats. (La precisió de la temperatura és de $\pm 0.05\text{K}$ pels cristalls AFM i $\pm 0.01\text{K}$ pels FM).

Compound CCDC name	magnetic topology	T_{char} $\chi(\text{T})$	T_{char} $C_P(\text{T})$	T_{char} $C_S(\text{T})$	% $C_S(\text{T})/\chi(\text{T})$	% $C_S(\text{T})/C_P(\text{T})$
CUPYAR	1D Chain	8.25K	6.85K	5.60K	32.12	18.25
UBUBIC	1D Alternating Chain	91.20K	72.60K	60.20K	33.99	17.08
TEXDEG	Strong-rail Spin-ladder	13.00K	9.20K	6.35K	51.15	30.98
XANKED	Strong-Rung Spin-ladder	86.70K	50.10K	47.70K	44.98	4.79
FISJIA	2D Layer	21.50K	15.30K	11.65K	45.81	23.85
GIVZOB	3D Honey	11.70K	7.75K	6.40K	45.29	17.42
KAXHAS	3D Bulk FM	0.77K	0.70K	0.23K		67.43

* 6th and 7th columns computed as $(X-C_s)/X*100$

Així, aquest treball proposa que per fer un estudi rigorós del magnetisme d'un cristall molecular s'ha de tenir en compte la diferència en els significat de les propietats macroscòpiques. Adicionalment, aquest projecte proporciona una nova eina, els elements $\langle P_{ij} \rangle_T$, que permet donar una interpretació física a nivell mecanicoquàntic dels fenòmens de transició de fase magnètica (tant energètica com del moment d'spin).

El desenvolupament teòric i els resultats es poden veure en més detall en l'article 9: “*A rigorous analysis of the magnetic properties of molecule-based materials from a quantum mechanics perspective*” el qual està en procés de preparació per a la seva publicació.

ARTICLE 9

A rigorous analysis of the magnetic properties of molecule-based materials from a quantum mechanics perspective

En procés de redacció, **2010**.

CONCLUSIONS

A continuació s'exposaran les conclusions específiques més importants d'aquesta Tesi Doctoral, classificades segons el capítol al qual pertanyen:

Mecanismes d'Interacció Magnètica

Estudi del magnetisme del cristall pdvd:hq: directe o assistit?

- L'estudi teòric del magnetisme del co-cristall de piridil-verdazil:hidroquinona descriu una topologia magnètica de cadenes on les interaccions magnètiques calculades a nivell UB3LYP/6-31+G(d), $J = -55.97$ i -54.43 cm^{-1} es van alternant. Aquests valors han estat validats amb càlculs multirreferents CASSCF.

- Les interaccions dominants trobades són interaccions magnètiques *directes a través de l'espai*, les quals resulten del solapament directe dels orbitals dels radicals. Aquest resultat contradiu al mecanisme *a través de l'espai assistit* pel fragment de piridil suggerit prèviament en base a la teoria de McConnell-I. Càlculs realitzats tenint en compte aquesta possibilitat corroboren els resultats obtinguts amb models de dímers.

Influència de la Dimensionalitat Magnètica

Estudi del cristall [CuPz(NO₃)₂]: prototip 1D i canvi de dimensionalitat a 3D

- L'aplicació del procediment de Primers principis *Bottom-up* sobre l'estructura determinada a 158 K mostra que el cristall es comporta seguint una topologia magnètica de cadena amb $J_{intra} = -5.96 \text{ cm}^{-1}$. També prediu un canvi de dimensionalitat en quan s'analitza l'estructura a 2 K: apareixen interaccions magnètiques dèbils (però no negligibles) entre les cadenes, fent que hi hagi un canvi de topologia d'1D a 3D.

- S'ha vist que les propietats magnètiques macroscòpiques ($\chi(T)$, $C_p(T)$) no es veuen afectades per l'aparició de les interaccions magnètiques entre cadenes J_{inter} , degut a què aquestes són molt petites comparades amb les J_{intra} : $J_{intra}/J_{inter} \approx 66.2$, relació que fins i tot es troba experimentalment. Només tècniques microscòpiques poden observar el canvi de topologia 1D-3D.

- Basant-nos en l'efecte de tenir en compte la interacció entre cadenes finites amb un nombre senar i parell de radicals s'han pogut interpretar els fenòmens observats

experimentalment, p.e. el creixement de la corba $\chi(T)$ a molt baixa temperatura, o un spin gap diferent de zero.

Estudi del cristall [(2,3-dmpyH)CuBr₄]: comportament d'strong-rail spin-ladder

- En aquest projecte s'ha posat de manifest la necessitat d'incloure l'efecte del camp de Madelung en el càlcul de les interaccions magnètiques amb tècniques DFT, introduint els contraions en l'entorn dels anió-radicals.

- Amb el treball realitzat es pot assegurar que la dimensionalitat magnètica és d'*strong-rail spin-ladder* [$J_{rail} = -7.79 \text{ cm}^{-1}$ i $J_{rung} = -3.49 \text{ cm}^{-1}$], verificant així que es tracta del segon exemple sintetitzat conegut amb aquest tipus de dimensionalitat.

Estudi de la família d'strong-rungs-spin-ladders [Cu(2,3-dmpz)X₂] on X=Br, Cl

- El procediment de Primers principis *Bottom-up* permet determinar que el comportament magnètic d'aquests compostos es descriu com a *strong-rung spin-ladders* amb dèbils interaccions entre cadenes.

- Les interaccions dominants tenen lloc: (1) directament a través de l'espai pel solapament dels orbitals dels lligands pont [$J_{rung}(\text{Cu-X}\cdots\text{X-Cu}) = -13.82$ i -14.23 cm^{-1} pel cas de X = Br i Cl respectivament] i (2) a través dels enllaços entre els Cu i les pirazines [$J_{rail}(\text{Cu-Pz-Cu}) = -7.44$ i -5.04 cm^{-1}].

- El canvi observat en J_{rail} en canviar els lligands pont es justifica quantitativament degut al doble efecte produït pel canvi estructural (dCu \cdots Cu) entre ambdós cristalls i la diferència de la polaritzabilitat dels dos halurs. D'igual manera, es va justifica la similitud entre les J_{rung} en base a la separació necessària entre Cu \cdots Cu per a un bon solapament dels orbitals dels lligands pont, el quals són de diferent mida degut a les repulsions electròniques pròpies del Br⁻ i Cl⁻.

Comportament magnètic de [(5MAP)₂CuBr₄]: paradigma quasi-2D a 3D

- L'estudi teòric del magnetisme d'aquest compost confirma la seva naturalesa tridimensional ($J(d2) = -3.35 \text{ cm}^{-1}$ formant plans i $J(d1) = -1.47 \text{ cm}^{-1}$ connectant-los), en contra del model magnètic proposat en base únicament a l'observació de l'estructura cristal·lina.

- Aquest estudi demostra, en base als espectres energètics, la dificultat de distingir entre una topologia magnètica quasi-2D i una 3D mitjançant la forma de la susceptibilitat magnètica, i proposa fer mesures de la capacitat calorífica i de la magnetització com a tècniques més sensibles al canvi de dimensionalitat.

Estudi del cristall [(5FAP)₂CuCl₄]: bulk AFM i la necessitat d'estudis teòrics

- L'estudi del magnetisme del compost [(5FAP)₂CuCl₄] defineix la topologia magnètica a partir de tres interaccions dominants a través de contactes no enllaçants entre Cl...Cl [-8.21, -4.91 i -2.44 cm⁻¹], la magnitud de les quals es veu modulada per l'efecte dels contraions.

- Degut a la falta de models analítics per sistemes *bulk* AFM, es demostra que el procediment de Primers principis *Bottom-up* és una eina clau per a la comprensió del magnetisme en cristalls moleculars, permetent fer una discriminació entre diferents topologies magnètiques hipotètiques.

El cristall p-O₂N-C₆F₄-CNSSN: estudi d'un imant molecular purament orgànic

- Els estudis teòrics expliquen el caràcter d'imat molecular del cristall a partir de la propagació de dues interaccions magnètiques ($J(d1) = +0.83$ cm⁻¹ i $J(d3) = +0.07$ cm⁻¹) seguint una topologia que recorda una estructura distorsionada de diamant.

- La comparació amb d'altres imants moleculars de la família dels *nitronil nitròxids* indica que la temperatura crítica no depèn només de la magnitud de la interacció magnètica més important, sinó que hi ha una forta relació amb la topologia magnètica corresponent.

Efecte de la Temperatura induint canvis en la Topologia Magnètica

- En estudiar el magnetisme del cristall [(2,3-dmpyH)₂CuBr₄] utilitzant dues estructures cristal·lines (a 88 K i 273 K), s'observa un canvi en la topologia magnètica del compost, tot i no existir un canvi de fase de primer ordre. Així doncs, degut als efectes de la contracció/expansió tèrmica el magnetisme passa de poder-se descriure com a *strong-rung spin-ladder* ($J_{rail} = -7.79$ cm⁻¹ i $J_{rung} = -3.49$ cm⁻¹) a 88 K, a descriure's com bicapes (amb $J = -1.82$ i $+1.20$ cm⁻¹ formant capes, que interaccionen a través de $J = +0.25$ cm⁻¹) a 273 K.

- La comparació de la corba de susceptibilitat magnètica calculada amb les dues topologies magnètiques demostra la importància que té en els estudis teòrics el seleccionar una estructura cristal·lina determinada a una temperatura pròxima a la del fenomen que es vol estudiar.

Entenent el Magnetisme Macroscòpic a Nivell Quàntic

- La reformulació de les propietats macroscòpiques en base a l'energia i valor d'spin ponderats sobre els factors de Boltzmann proporciona una nova propietat, la capacitat d'spin. Aquesta propietat permet obtenir una bona estimació de la temperatura de transició magnètica d'un cristall molecular.

- Aquest estudi demostra que la variació de la temperatura característica de la capacitat calorífica i de la capacitat d'spin depèn fortament de la topologia magnètica.

- El desenvolupament matemàtic descrit demostra la manca de proporcionalitat entre la capacitat calorífica i la variació de la susceptibilitat magnètica $\chi T(T)$ en respecte la temperatura. També es descriu la diferent interpretació física de les propietats macroscòpiques derivades (capacitat calorífica i capacitat d'spin).

- Es proposa i demostra l'ús d'una nova eina per a l'estudi del comportament magnètic: els elements P_{ij} de la matriu densitat de bescanvi d'spin. Aquesta eina, obtinguda de l'anàlisi de la funció d'ona, proporciona una interpretació física sobre el fenomen de l'ordenació magnètica des d'un punt de vista quàntic en base als aparellaments entre spins que interaccionen ($P_{ij}(J)$) i no interaccionen ($P_{ij}(0)$).

Conclusions Generals

A partir de tots els estudis realitzats al llarg la present tesi doctoral es poden extreure les següents conclusions generals:

- Aquest treball fa un pas endavant en la dura i feixuga tasca de generar una base de dades suficientment gran de cristalls, d'interaccions magnètiques i de les corresponents topologies amb l'objectiu final de trobar una relació magnetoestructural

que permeti fer un disseny racional de materials moleculars amb les propietats magnètiques desitjades.

- Dels resultats del càlcul de primers principis de les interaccions magnètiques es veu que el mecanisme assistit només pot ser important si no hi ha mecanisme directe. També es pot concloure que els mecanismes d'interacció a través de l'espai i a través de l'enllaç són competitiu.

- El procediment de Primers principis *Bottom-up* és capaç d'establir el mecanisme d'interacció magnètica en cristalls moleculars que puguin presentar qualsevol tipus de topologia magnètica

- Es demostra la complexitat existent en l'estudi dels factors que governen les interaccions magnètiques. Prova d'aquest fet és que l'efecte que petites distorsions degudes a la contracció/expansió tèrmica tenen en la variació de les interaccions magnètiques és molt més important que el possible error intrínsec del procediment teòric.

- El procediment de Primer principis *Bottom-up* permet estudiar els factors que regulen el comportament magnètic macroscòpic a partir del coneixement de les propietats microscòpiques.

ANNEXOS

Annex 1

Expressions analítiques comunment usades per ajustar les corbes experimentals de susceptibilitat magnètica a paràmetres característics per a cada model magnètic:

Strong-rung spin-ladder:

P1 = Curie Constant

P2 = rail exchange (single J format, absolute value)

P3 = rung exchange (stronger than P2)

P4 = percentage of paramagnetic impurity

$$\begin{aligned}
 & (1-0.01*P4)*(P1/T)*\exp(-(1-1.462084*P2/P3+1.382207*(P2/P3)^2- \\
 & 0.4182226*(P2/P3)^3)/(T/P3))*(1+(P3/T)*(0.6342799-0.4689967*(P2/P3)- \\
 & 0.1224498*(P2/P3)^2-0.6316720*(P2/P3)^3- \\
 & 0.08782728*(P2/P3)^4)+(P3/T)^2*(0.1877696-0.1498959*(P2/P3)- \\
 & 0.4760102*(P2/P3)^2+0.2714945*(P2/P3)^3+0.3686003*(P2/P3)^4)+(P3/T)^3*(0.033 \\
 & 60362-0.0131970*(P2/P3)-0.3269535*(P2/P3)^2+0.7854194*(P2/P3)^3- \\
 & 0.5140804*(P2/P3)^4)+(P3/T)^4*(0.003861107- \\
 & 0.01530859*(P2/P3)+0.1567169*(P2/P3)^2- \\
 & 0.2790342*(P2/P3)^3+0.1304374*(P2/P3)^4)+(P3/T)^5*(0.0002733143+0.008596509 \\
 & *(P2/P3)-0.03444813*(P2/P3)^2+0.05010183*(P2/P3)^3- \\
 & 0.02274661*(P2/P3)^4)+(P3/T)^6*(-0.000250152*(P2/P3)+0.001069419*(P2/P3)^2- \\
 & 0.001893068*(P2/P3)^3+0.001088651*(P2/P3)^4))/(1+(P3/T)^2*(0.07149545*(P2/P3) \\
 & ^5-0.05532895*(P2/P3)^6-0.03673135*(P2/P3)^7)+(P3/T)^3*(0.6755368*(P2/P3)^5- \\
 & 0.2865834*(P2/P3)^6- \\
 & 0.1009833*(P2/P3)^7+0.07759403*(P2/P3)^8+0.007719311*(P2/P3)^9- \\
 & 0.00768094*(P2/P3)^10)+(P3/T)*(-0.1157201+1.493088*(P2/P3)- \\
 & 1.5046567*(P2/P3)^2-0.2134494*(P2/P3)^3- \\
 & 0.08782728*(P2/P3)^4)+(P3/T)^2*(0.08705969- \\
 & 0.1502010*(P2/P3)+0.9054526*(P2/P3)^2- \\
 & 1.607161*(P2/P3)^3+0.9440189*(P2/P3)^4)+(P3/T)^3*(0.005631367+0.07738460*(P2 \\
 & /P3)-0.1639982*(P2/P3)^2+0.3932678*(P2/P3)^3- \\
 & 0.7370737*(P2/P3)^4)+(P3/T)^4*(0.001040887+0.01252745*(P2/P3)+0.1183833*(P2 \\
 & /P3)^2- \\
 & 0.2857871*(P2/P3)^3+0.1510432*(P2/P3)^4)+(P3/T)^5*(0.00006832857+0.00424373 \\
 & 2*(P2/P3)-0.03901711*(P2/P3)^2+0.1055626*(P2/P3)^3- \\
 & 0.06948651*(P2/P3)^4)+(P3/T)^6*(-0.0001868979*(P2/P3)+0.009010690*(P2/P3)^2- \\
 & 0.019630625*(P2/P3)^3+0.01131886*(P2/P3)^4))+0.01*P4*P1/T
 \end{aligned}$$

Strong rail spin-ladder:

P1 = Curie Constant

P2 = rung exchange (single J format, absolute value)

P3 = rail exchange (stronger than P2)

P4 = percentage of paramagnetic impurity

$$\begin{aligned}
 & (1-0.01*P4)*(P1/T)*\exp(-0.4030*(P2/P3)+0.0989*(P2/P3)^3)/(T/P3))*(1+((P3/T)*(- \\
 & 0.05383784+(- \\
 & 0.67282213*(P2/P3))+0.03896299*(P2/P3)^2+(0.01103114*(P2/P3)^3))+((P3/T)^2)* \\
 & (0.09740136+(0.12334838*(P2/P3))+(- \\
 & 0.0253489*(P2/P3)^2)+(0.00655748*(P2/P3)^3))+((P3/T)^3)*(0.01446744+(- \\
 & 0.03965984*(P2/P3))+(- \\
 & 0.03120146*(P2/P3)^2)+(0.02118588*(P2/P3)^3))+((P3/T)^4)*(0.001392519+(0.0066 \\
 & 57608*(P2/P3))+(- \\
 & 0.020207553*(P2/P3)^2)+(0.008830122*(P2/P3)^3))+((P3/T)^5)*(0.0001139343+(0.0 \\
 & 001341951*(P2/P3))+0.0016684229*(P2/P3)^2)+(- \\
 & 0.0001396407*(P2/P3)^3))+((P3/T)^6)*((0.0000422531*(P2/P3))+(- \\
 & 0.0001609830*(P2/P3)^2)+(0.0001335788*(P2/P3)^3)))/(1+((P3/T)*(0.44616816+(- \\
 & 0.82582213*(P2/P3))+0.03896299*(P2/P3)^2)+(- \\
 & 0.08786886*(P2/P3)^3))+((P3/T)^2)*(0.32048245+(- \\
 & 0.40632550*(P2/P3))+0.20252880*(P2/P3)^2)+(- \\
 & 0.03801372*(P2/P3)^3)+(0.07998604*(P2/P3)^4)+(- \\
 & 0.00385344*(P2/P3)^5)+(0.00379963*(P2/P3)^6))+((P3/T)^3)*(0.13304199+(- \\
 & 0.25099527*(P2/P3))+0.11749096*(P2/P3)^2)+(- \\
 & 0.07871375*(P2/P3)^3)+(0.04106834*(P2/P3)^4)+(- \\
 & 0.01886681*(P2/P3)^5)+(0.00157755*(P2/P3)^6)+(- \\
 & 0.00387185*(P2/P3)^7)+(0.00019055*(P2/P3)^8)+(- \\
 & 0.00010728*(P2/P3)^9))+((P3/T)^4)*(0.037181413+(- \\
 & 0.10249898*(P2/P3))+0.04316152*(P2/P3)^2)+(0.01936105*(P2/P3)^3))+((P3/T)^5)* \\
 & (0.002813608+(0.000402749*(P2/P3))+0.001958564*(P2/P3)^2)+(- \\
 & 0.003803837*(P2/P3)^3))+((P3/T)^6)*(0.0002646763+(- \\
 & 0.0010424633*(P2/P3))+0.0015813041*(P2/P3)^2)+(- \\
 & 0.0002914845*(P2/P3)^3)))+(0.01*P4)*(P1/T)
 \end{aligned}$$

Antiferromagnetic S=1/2 Heisenberg linear chain

Single J format, absolute value of J

CC = Curie Constant

Jk = exchange strength

xx = percent paramagnetic impurity

$$\begin{aligned}
 & (1-0.01*xx)*(CC/Temp)*(1+(- \\
 & 0.053837836)*(Jk/Temp)+0.097401365*(Jk/Temp)^2+0.014467437*(Jk/Temp)^3+0.0 \\
 & 013925193*(Jk/Temp)^4+0.00011393434*(Jk/Temp)^5)/(1+0.44616216*(Jk/Temp)+0.
 \end{aligned}$$

$$32048245*(Jk/Temp)^2+0.13304199*(Jk/Temp)^3+0.037184126*(Jk/Temp)^4+0.0028136088*(Jk/Temp)^5+0.00026467628*(Jk/Temp)^6)+0.01*xx*CC/Temp$$

Antiferromagnetic S=1/2 Heisenberg 2D Layer

Single J format, absolute value of J

P1 = Curie Constant

P2 = exchange strength, absolute value

P3 = percent paramagnetic impurity

$$(1-0.01*P3)*(P1/Temp)*(1+(0.998586*(-P2/Temp)+(-1.28534)*(-P2/Temp)^2+0.656313*(-P2/Temp)^3+0.235862*(-P2/Temp)^4+0.277527*(-P2/Temp)^5)/(1+(-1.84279)*(-P2/Temp)+1.14141*(-P2/Temp)^2+(-0.704192)*(-P2/Temp)^3+(-0.189044)*(-P2/Temp)^4+(-0.277545)*(-P2/Temp)^5)))+(0.01*P3*P1/Temp)$$

PUBLICACIONES

PUBLICACIONS

Inclores en la present tesi

1.- Joaquim Jornet, Mercè Deumal, Jordi Ribas-Ariño, Michael J. Bearpark, Michael A. Robb, Robin G. Hicks, Juan J. Novoa "Direct versus mediated through-space magnetic interactions: a first-principles bottom-up reinvestigation of the magnetism of the pyridyl-verdazyl:hydroquinone molecular co-crystal"
Chem. Eur. J., **2006**, 12, 3995

2.- Alexander Shapiro, Christopher Landee, Mark M. Turnbull, Joaquim Jornet, Mercè Deumal, Juan J. Novoa, Michael A. Robb, William Lewis. "Synthesis, structure and magnetic properties of an antiferromagnetic spin-ladder complex: bis(2,3-dimethylpyridinium) tetrabromocuprate"
J. Am. Chem. Soc., **2007**, 129, 952.

3.- Lixin Li, Mark M. Turnbull, Christopher P. Landee, Joaquim Jornet, Mercè Deumal, Juan J. Novoa, Jan L. Wikaira. "Synthesis, structure and magnetic behavior of bis(2-amino-5-fluoropyridinium) tetrachlorocuprate (II)"
Inorg. Chem., **2007**, 46(26), 11254.

4.- Joaquim Jornet, Michael A. Robb, Mercè Deumal, Juan J. Novoa. "A first-principles *bottom-up* study of the magnetic interaction mechanism in the bulk ferromagnet *p*-O₂N-C₆F₄-CNSSN"
Inorganica Chimica Acta. **2008**, 361, 3586.

5.- Joaquim Jornet-Somoza, Mercè Deumal, Mark M. Turnbull, Juan J. Novoa. "On the existence of temperature induced changes in the magnetic topology of crystals that show no first-order crystallographic phase transitions"
Polyhedron, **2009**, 28, 1965.

6.- Joaquim Jornet-Somoza, Mercè Deumal, Michael A. Robb, Christopher P. Landee, Mark M. Turnbull, Ralf Feyerherm, Juan J. Novoa. "The 1D to 3D magnetic transformation in the copper pyrazine dinitrate S=1/2 antiferromagnetic crystal. A first-principles bottom-up study."
Inorg. Chem., **2010**, 49, 1750.

7.- Joaquim Jornet-Somoza, Mercè Deumal, Christopher P. Landee, Mark M. Turnbull, Juan J. Novoa. "The Magnetism of (5MAP)2CuBr4 [5MAP = 5-methyl-2-aminopyridinium]: a quasi-2D or a 3D magnetic system?"
Inorg. Chem. **2010**, 49, 8017.

8.- Núria Codina, Joaquim Jornet-Somoza, Mercè Deumal, Christopher P. Landee, Mark M. Turnbull, Juan J. Novoa. "Cu(2,3-dmpz)X₂, two isostructural strong-rung spin-ladders. Why do they differ in J_{rail} instead of J_{rung}?"
En procés de redacció **2010**.

9.- Joaquim Jornet-Somoza, Mercè Deumal, Juan J. Novoa, Michael A. Robb. "A rigorous analysis of the magnetic properties of molecule-based materials from a quantum mechanics perspective"
En procés de redacció **2010**.

Col·laboracions

10.- Caroline S. Clarke, Joaquim Jornet, Mercè Deumal, Juan J. Novoa. "The origin of the bistability in the thiazyl radical 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl (TTTA): A

first principles bottom-up investigation of the magnetic properties of its high temperature polymorph”

Polyhedron, **2009**, 28, 1614.

11.- Caroline S. Clarke, Fernando Mota, Joaquim Jornet-Somoza, Jeremy M. Rawson, Michael A. Robb, Mercè Deumal, Juan J. Novoa. “A First-Principles Bottom-Up study of the origin of the magnetic bistability in TTTA. A comparative study of the HT and LT phases”

Accepted at J. Am. Chem. Soc. **2010**.

12.- Juan J. Novoa, Mercè Deumal, Joaquim Jornet-Somoza “Theoretical computation of the Magnetic interactions in molecule-based magnets”

Article de revisió convidat a *Chem. Soc. Rev.* **2010**.

