

2. INTERPRETACIÓN MICROSCÓPICA DE LA INTERACCIÓN MAGNÉTICA

2.1. INTRODUCCIÓN

Este capítulo tiene como objetivo recordar brevemente cómo se pueden relacionar las medidas experimentales de una propiedad macroscópica de un sistema magnético con su descripción mecanocuántica. Dado que las medidas de susceptibilidad magnética con la temperatura son las que más frecuentemente se describen en la literatura del magnetismo molecular, nos centraremos exclusivamente en esta propiedad. La mecánica estadística nos conducirá a la ecuación de Bleaney y Bowers, que depende del espectro energético del sistema. El Hamiltoniano fenomenológico de Heisenberg permite transformar la expresión de la susceptibilidad magnética en una función de la constante de acoplamiento, es decir, de la separación energética entre estados de distinta multiplicidad. La extracción de la constante de acoplamiento se obtiene por ajuste con la curva experimental.

En este capítulo también se revisan las aproximaciones teóricas que se desarrollaron para interpretar el carácter ferro o antiferromagnético del acoplamiento, partiendo del modelo de Anderson, dentro de la teoría del enlace de valencia o de la teoría de los orbitales moleculares, considerando sólo los orbitales magnéticos o con inclusión de correlación.

2.2. SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

En esta sección sólo se pretende hacer un rápido repaso de las ecuaciones que se utilizan en el campo del magnetismo, y que permiten establecer una conexión entre las medidas experimentales de susceptibilidad magnética y la información que proporciona la teoría. Para lecturas más profundas sobre este tema el lector puede recurrir a los textos de las referencias [1] y [2].

Si se tiene un mol de muestra bajo la influencia de un campo magnético \vec{H} uniforme, ésta adquiere un momento magnético \vec{M} . La relación entre ambos se conoce como susceptibilidad magnética molar, χ :

$$\chi = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}} \quad [2.1]$$

χ es una magnitud tensorial de segundo orden que, en el caso de que la muestra sufra una magnetización isotrópica, se convierte en un escalar. En el caso particular en que

el campo magnético que se aplica sea débil, la susceptibilidad es independiente del campo y la expresión [2.1] se simplifica a:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad [2.2]$$

La susceptibilidad magnética puede considerarse una suma de dos contribuciones opuestas, la susceptibilidad diamagnética y la susceptibilidad paramagnética:

$$\chi = \chi^D + \chi^P \quad [2.3]$$

La susceptibilidad diamagnética es negativa y la paramagnética es positiva. Si la primera domina, la muestra es repelida por el campo magnético aplicado, mientras que si la segunda es la dominante, la muestra es atraída por el campo magnético.

El carácter diamagnético de una sustancia es una propiedad intrínseca de la materia e independiente de la temperatura, por eso existen una serie de expresiones empíricas para estimar el valor de la susceptibilidad diamagnética. En el caso concreto de compuestos paramagnéticos de bajo peso molecular, la contribución diamagnética a la susceptibilidad es pequeña y despreciable a bajas temperaturas.

Consideremos a partir de ahora que la susceptibilidad magnética medida experimentalmente está corregida con su contribución diamagnética o que ésta es despreciable, y por tanto $\chi \cong \chi^P$. Así pues, experimentalmente se fija un valor del campo magnético y se toman medidas de χ , que únicamente depende de la naturaleza de la muestra y de la temperatura.

Clásicamente, el momento magnético de una muestra bajo el efecto de un campo magnético externo se relaciona con la variación de su energía según:

$$\vec{M} = -\frac{\partial E}{\partial \vec{H}} \quad [2.4]$$

En la mecánica cuántica, donde una molécula tiene un abanico de energías posibles E_n ($n=1,2,\dots,n$), por similitud se puede definir un momento magnético microscópico para cada nivel de energía n :

$$\bar{\mu}_n = -\frac{\partial E_n}{\partial \vec{H}} \quad [2.5]$$

La mecánica estadística nos proporciona el nexo entre las propiedades microscópicas y macroscópicas. El momento magnético macroscópico \vec{M} se obtiene por la suma de los momentos magnéticos microscópicos $\bar{\mu}$ ponderados por su peso, según la ley de distribución de Boltzmann, de forma que el momento magnético macroscópico se puede expresar en función de las energías de los niveles moleculares como:

$$\vec{M} = \frac{N \sum_n (-\partial E_n / \partial \vec{H}) \exp(-E_n / kT)}{\sum_n \exp(-E_n / kT)} \quad [2.6]$$

donde N es el número de Avogadro, T la temperatura y k la constante de Boltzmann.

Debido a que las expresiones anteriores no son fáciles de aplicar se suelen efectuar una serie de aproximaciones que permitan relacionar la susceptibilidad magnética medida experimentalmente con las energías de los estados electrónicos moleculares.

Van Vleck propuso dos aproximaciones³:

- i) aceptar que se puede expresar la energía de un estado de la molécula como una expansión de potencias crecientes de \vec{H} :

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \vec{H} + E_n^{(2)} \vec{H}^2 + \dots \quad [2.7]$$

donde $E_n^{(0)}$ es la energía del nivel n en ausencia de campo magnético externo, y $E_n^{(1)}$ y $E_n^{(2)}$ son las correcciones de primer y segundo orden o coeficientes de Zeeman. Sustituyendo en la expresión [2.5] obtenemos el momento magnético microscópico en función de los coeficientes de Zeeman y del campo magnético aplicado:

$$\bar{\mu}_n = -E_n^{(1)} - 2E_n^{(2)} \vec{H} + \dots \quad [2.8]$$

- ii) aceptar que el campo magnético aplicado es débil y la temperatura no es excesivamente baja, por lo que el cociente E_n/kT es despreciable frente a la unidad, pudiéndose aproximar el exponencial de la expresión [2.6] a:

$$\exp(-E_n/kT) = (1 - E_n^{(1)}\vec{H}/kT) \exp(-E_n^{(0)}/kT) \quad [2.9]$$

Si el campo es suficientemente pequeño, la expansión en potencias de las energías de los estados electrónicos de una molécula de la ecuación [2.7] se puede trunca en el primer término, y la expresión se simplifica a:

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)}\vec{H} \quad [2.10]$$

Asumiendo las dos aproximaciones anteriores y considerando que las energías tienen un comportamiento lineal respecto al campo magnético \vec{H} y despreciando los términos cuadráticos respecto a éste, el momento magnético macroscópico se puede expresar en función de las energías de los estados moleculares según:

$$\vec{M} = \frac{N\vec{H}}{kT} \frac{\sum_n (E_n^{(1)})^2 \exp(-E_n^{(0)}/kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)}/kT)} \quad [2.11]$$

La susceptibilidad magnética es la derivada del momento magnético respecto al campo externo (ecuación [2.1]), y por tanto se expresa según:

$$\chi = \frac{N}{kT} \frac{\sum_n (E_n^{(1)})^2 \exp(-E_n^{(0)}/kT)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)}/kT)} \quad [2.12]$$

que se conoce como fórmula de Van Vleck.

Para aplicar la fórmula anterior sólo es necesario conocer las energías $E_n^{(0)}$ en ausencia de campo magnético y las correcciones de primer orden $E_n^{(1)}$ cuando el campo magnético puede considerarse una perturbación débil.

Tomando la energía del estado más bajo como cero de energía y teniendo en cuenta que el efecto Zeeman desdobra la energía $E_n^{(1)}$ en un número de niveles energéticos igual a la multiplicidad de cada estado y con valores propios que son múltiplos positivos o negativos de la cantidad $g\beta$ (donde g es el factor giromagnético y β el magnetón de Bohr), la ecuación [2.12] puede escribirse en función de la multiplicidad según:

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \frac{\sum_S S(S+1)(2S+1)\exp(-E(S)/kT)}{\sum_S (2S+1)\exp(-E(S)/kT)} \quad [2.13]$$

La expresión anterior fue propuesta por Bleaney y Bowers⁴. Llegados a este punto, para expresar la susceptibilidad sólo necesitamos las energías de los estados moleculares a diferentes multiplicidades. Para obtener información sobre el espectro de energías a partir de las medidas de susceptibilidad, es necesario hacer suposiciones adicionales sobre el mismo. Por esta razón, los investigadores experimentales se ayudan de un modelo teórico que relacione las diferentes energías con un solo parámetro (o un número muy limitado de ellos), cuyo valor se podrá obtener por ajuste de los datos experimentales de susceptibilidad frente a la temperatura.

Este parámetro, que se conoce como constante de acoplamiento magnético, J , proporciona el carácter magnético de la muestra y además su magnitud. Veamos pues cómo se pueden relacionar las diferencias de energía entre estados de diferentes multiplicidades con el parámetro J .

2.3. EL HAMILTONIANO DE HEISENBERG

El modelo teórico necesario para la obtención de la relación entre las energías de los estados moleculares y la constante de acoplamiento magnético, lo proporcionó Heisenberg⁵ en 1928, que estableció que la interacción entre centros paramagnéticos se puede asimilar a la interacción entre los espines de los electrones localizados en dichos centros, que condiciona el orden de estabilidad de los estados electrónicos más bajos de este tipo de moléculas.

Este Hamiltoniano, en el que Dirac⁶ introdujo la notación vectorial para los operadores de espín, se expresa según:

$$\hat{H} = -\sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad [2.14]$$

donde \hat{S}_i y \hat{S}_j son los operadores de momento de espín electrónico y J_{ij} es la constante de acoplamiento entre los electrones i y j .

Inicialmente, con el Hamiltoniano de Heisenberg sólo se describían interacciones entre electrones con $S_i = 1/2$. Posteriormente, Nesbet ⁷ generalizó el mismo operador para tratar las interacciones de espín total entre átomos o iones vecinos, dado que el estado de máxima multiplicidad en cada centro es el más estable, y J_{ij} se interpreta como el parámetro de interacción entre los espines totales de los centros. Por otra parte, si consideramos que sólo interaccionan los espines de los átomos o iones vecinos, el Hamiltoniano de Heisenberg se simplifica a:

$$\hat{H} = -\sum_i J_i \hat{S}_i \hat{S}_{i+1} \quad [2.15]$$

Si además lo reducimos al estudio de la interacción en un compuesto molecular que sólo presenta dos centros magnéticos nos queda:

$$\hat{H} = -J \hat{S}_A \hat{S}_B \quad [2.16]$$

La expresión anterior del Hamiltoniano de Heisenberg se puede transformar en otra en función del operador de espín total del sistema, que es la suma de los operadores locales:

$$\begin{aligned} \hat{S} &= \hat{S}_A + \hat{S}_B \\ \hat{S}_A \hat{S}_B &= \frac{1}{2} (\hat{S}^2 - \hat{S}_A^2 - \hat{S}_B^2) \end{aligned} \quad [2.17]$$

Sustituyendo la ecuación [2.17] en la [2.16] el Hamiltoniano de Heisenberg para un sistema molecular se expresa según:

$$\hat{H} = -\frac{J}{2} (\hat{S}^2 - \hat{S}_A^2 - \hat{S}_B^2) \quad [2.18]$$

Los valores propios del Hamiltoniano dependen del espín total del sistema y de los espines parciales de cada centro magnético según la expresión:

$$E(S, S_A, S_B) = -\frac{J}{2} [S(S+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)] \quad [2.19]$$

Esta expresión es general para cualquier tipo de compuesto que presente interacción entre dos centros magnéticos con espines locales cualquiera S_A y S_B . Si los centros magnéticos tienen espín total equivalente ($S_A = S_B$) la diferencia de energía entre los estados de alta y baja multiplicidad se expresa según:

$$E(S=0) - E(S_{max}) = \frac{S_{max}(S_{max}+1)J}{2} \quad [2.20]$$

donde S_{max} indica la multiplicidad más alta y el estado de baja multiplicidad, para el caso de un sistema con dos centros magnéticos idénticos e igual espín, es el estado singlete ($S=0$).

Paralelamente, también se podría obtener la constante de acoplamiento a partir de dos estados cualquiera de multiplicidad consecutiva según:

$$\begin{aligned} E(S, S_A, S_B) &= -\frac{J}{2} [S(S+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)] \\ E(S-1, S_A, S_B) &= -\frac{J}{2} [(S-1)(S-1+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)] \end{aligned} \quad [2.21]$$

$$E(S-1) - E(S) = JS \quad \forall S$$

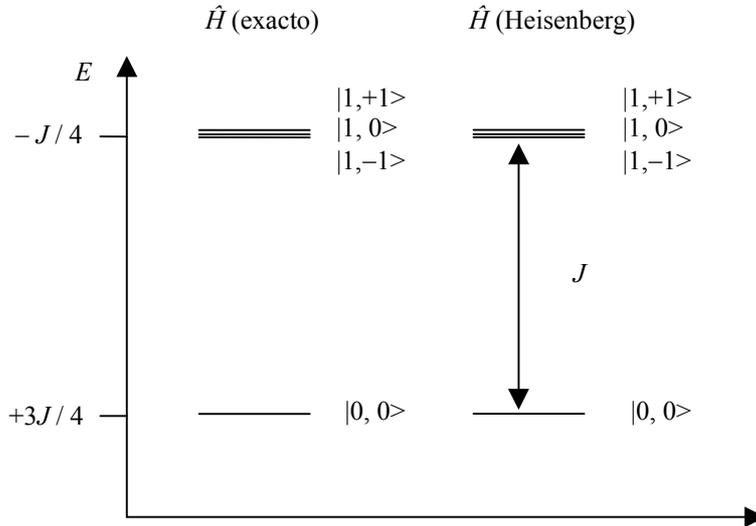
lo que nos proporciona una ordenación de los estados de diferente multiplicidad en función de ésta y de la constante de acoplamiento magnético.

Para el caso particular de un sistema con $S_A = S_B = 1/2$, los estados de alta y baja multiplicidad son el triplete ($S=1$) y el singlete ($S=0$) y, por lo tanto, la diferencia de energía entre ambos proporciona directamente el valor de J :

$$E(S=0) - E(S=1) = J \quad [2.22]$$

Así pues, el Hamiltoniano de Heisenberg permite relacionar sus valores propios con las energías del Hamiltoniano exacto para los estados electrónicos de una molécula que presenta electrones desapareados localizados en centros distintos:

Esquema 2.1



La notación $|S, M_S\rangle$ indica los dos números cuánticos de espín que describen cada estado: su espín total, S , y cada una de sus componentes, M_S .

Para relacionar estas transiciones con las medidas de susceptibilidad magnética, se puede utilizar la ecuación [2.13] y sustituir las energías que aparecen. Como se puede ver en el Esquema 2.1, la diferencia entre los estados singlete y triplete equivale a J , y tomando la energía del estado singlete como cero de referencia (hay que tener en cuenta que también se podría tomar como referencia el estado triplete) la expresión [2.13] se convierte en:

$$\chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{KT} [3 + \exp(-J/KT)]^{-1} \quad [2.23]$$

Al Hamiltoniano de Heisenberg se le pueden añadir otros términos y la expresión anterior puede modificarse y depender de otros parámetros para tener en cuenta varios

efectos como, por ejemplo, las impurezas paramagnéticas de la muestra o el desdoblamiento a campo nulo (*Zero Field Splitting*) provocado por el acoplamiento espín-órbita. El último paso es el ajuste de los datos experimentales de susceptibilidad magnética frente a la temperatura, utilizando la ecuación [2.23] u otra más elaborada, y la extracción del parámetro J (y otros posibles parámetros) a partir del ajuste.

De la forma en que se ha definido el Hamiltoniano de Heisenberg en la ecuación [2.14], se desprende que la constante de acoplamiento magnético, J , es negativa cuando el estado fundamental es el de baja multiplicidad y positiva cuando lo es el de alta multiplicidad. Éste es el criterio que se ha utilizado a lo largo de este trabajo.

2.4. APROXIMACIÓN TEÓRICA AL ACOPLAMIENTO MAGNÉTICO

Partiendo de las ideas de Kramers⁸, que ya en 1934 justificó la interacción antiferromagnética entre centros paramagnéticos mediante la intervención de ligandos diamagnéticos, en la década de los 50, Anderson⁹ aportó la base teórica para la interpretación del acoplamiento magnético. Sobre esta base han sido varios los autores que han desarrollado diferentes modelos teóricos para dar una explicación al fenómeno físico de la interacción entre centros magnéticos. En esta sección se intentará describir brevemente estos modelos.

2.4.1. EL MODELO DE ANDERSON

Para dar una explicación a la existencia de intercambio magnético entre iones metálicos situados a gran distancia con grupos diamagnéticos puente, Anderson introdujo el concepto del ‘*superintercambio*’,⁹ que atribuye el carácter antiferromagnético del intercambio al proceso de transferencia de carga entre los centros metálicos. La interpretación de Anderson permite descomponer la constante de acoplamiento magnético en dos contribuciones diferenciadas y de naturaleza opuesta:

$$J = J_F + J_{AF} \quad [2.24]$$

donde la contribución ferromagnética, J_F , es el ‘*intercambio directo*’ que estabiliza el estado de máxima multiplicidad, y el término antiferromagnético, J_{AF} , se asocia al ‘*intercambio cinético*’, que estabiliza el estado de mínima multiplicidad. El intercambio directo corresponde al intercambio entre los orbitales magnéticos y el intercambio cinético a la deslocalización de los mismos de un centro hacia el otro.

La importancia de la contribución de Anderson a la interpretación del superintercambio fue decisiva ya que los tratamientos posteriores que se describen a continuación parten de las mismas consideraciones para obtener expresiones de la diferencia de energía entre estados ferro y antiferromagnéticos.

Consideremos la aproximación de interacción de configuraciones de valencia (VCI) equivalente a la teoría del enlace de valencia (VB) cuando se utilizan orbitales localizados ortogonales, para el sistema centrosimétrico más simple: $A \cdot \text{---} B \cdot$ (dos electrones en dos orbitales). Supongamos que los orbitales se han obtenido previamente y que todos son ortogonales, tanto los orbitales de *core* (capa cerrada) como los orbitales magnéticos. Los orbitales magnéticos pueden ser adaptados a la simetría, g y u , o sus equivalentes localizados, a y b :

$$g = \frac{a+b}{\sqrt{2}} \quad \text{y} \quad u = \frac{a-b}{\sqrt{2}} \quad [2.25]$$

$$a = \frac{g+u}{\sqrt{2}} \quad \text{y} \quad b = \frac{g-u}{\sqrt{2}} \quad [2.26]$$

En el caso de dos electrones activos en dos orbitales, la Interacción de Configuraciones (IC) que se puede construir está limitada a cuatro determinantes. En el contexto VB ortogonal y considerando $M_S = 0$, existen dos determinantes neutros:

$$|a\bar{b}\rangle = |\text{core } a\bar{b}\rangle \quad \text{y} \quad |b\bar{a}\rangle = |\text{core } b\bar{a}\rangle \quad [2.27]$$

y dos determinantes iónicos:

$$|a\bar{a}\rangle = |\text{core } a\bar{a}\rangle \quad \text{y} \quad |b\bar{b}\rangle = |\text{core } b\bar{b}\rangle \quad [2.28]$$

La matriz de IC ($2e^-/2\text{OMs}$) que se puede construir tiene la siguiente forma:

$$\begin{array}{l}
 |a\bar{b}\rangle \\
 |b\bar{a}\rangle \\
 |a\bar{a}\rangle \\
 |b\bar{b}\rangle
 \end{array}
 \begin{vmatrix}
 0 & K_{ab} & t_{ab} & t_{ab} \\
 K_{ab} & 0 & t_{ab} & t_{ab} \\
 t_{ab} & t_{ab} & U & K_{ab} \\
 t_{ab} & t_{ab} & K_{ab} & U
 \end{vmatrix}
 \quad [2.29]$$

donde la energía de los determinantes neutros VB, $\langle a\bar{b} | \hat{H} | a\bar{b} \rangle$, se ha tomado como energía de referencia. El intercambio directo, $K_{ab} = \langle a\bar{b} | \frac{1}{r_{12}} | b\bar{a} \rangle$, es necesariamente positivo ya que representa la autorepulsión de la distribución electrónica ab ; también lo es U , la diferencia de energía entre las formas iónicas y neutras. El signo de la integral de salto, $t_{ab} = \langle a\bar{b} | \hat{H} | a\bar{a} \rangle = \langle a | \hat{F} | b \rangle$, depende del signo del solapamiento entre los orbitales a y b , donde \hat{F} representa el operador de Fock.

Las soluciones de la matriz de IC serán:

i) en la simetría u :

$$\text{- un estado triplete neutro puro, } |T_u\rangle = (|a\bar{b}\rangle - |b\bar{a}\rangle) / \sqrt{2} \quad [2.30]$$

$$\text{de energía } {}^3E_u = -K_{ab}. \quad [2.31]$$

También nos referiremos a este triplete con $M_S = 0$ como:

$$T_{ab}^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|a\bar{b}\rangle - |b\bar{a}\rangle) \quad [2.32]$$

$$\text{- un estado singulete iónico puro, } |S_u\rangle = (|a\bar{a}\rangle - |b\bar{b}\rangle) / \sqrt{2} \quad [2.33]$$

$$\text{de energía } {}^1E_u = U - K_{ab} \quad [2.34]$$

ii) en la simetría g , dos estados singulete, ambos mezcla de las formas iónicas y neutras:

- el singulete más bajo, esencialmente neutro:

$$|S_g\rangle = \delta(|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle) + \gamma(|a\bar{a}\rangle + |b\bar{b}\rangle), \text{ (con } \delta > \gamma > 0) \quad [2.35]$$

de energía:
$${}^1E_g = K_{ab} + \frac{U - \sqrt{U^2 + 16t_{ab}^2}}{2} \quad [2.36]$$

- el segundo, esencialmente iónico:

$$|S'_g\rangle = -\gamma(|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle) + \delta(|a\bar{a}\rangle + |b\bar{b}\rangle) \quad [2.37]$$

y mucho más alto en energía:

$${}^1E'_g = K_{ab} + \frac{U + \sqrt{U^2 + 16t_{ab}^2}}{2} \quad [2.38]$$

La separación singlete – triplete viene dada por la siguiente expresión:

$$J = \Delta E_{ST} = {}^1E_g - {}^3E_u = 2K_{ab} + \frac{U - \sqrt{U^2 + 16t_{ab}^2}}{2} \quad [2.39]$$

Cuando $U \gg |t_{ab}|$, es posible realizar un desarrollo en serie equivalente a perturbar el singlete neutro con el iónico, y la constante de acoplamiento tiende a la siguiente expresión ⁹:

$$J = 2K_{ab} - \frac{4t_{ab}^2}{U} \quad [2.40]$$

donde se pueden ver los signos opuestos de ambas contribuciones. La expresión [2.40] corresponde a la expresión perturbativa a segundo orden de la diferencia de energía cuando los perturbadores de las formas neutras son las formas iónicas.

Cuando se trabaja con los orbitales adaptados a la simetría se obtiene un resultado equivalente. Los estados antes descritos, pueden expresarse en la base de los determinantes adaptados a la simetría, $|g\bar{g}\rangle, |u\bar{u}\rangle, |g\bar{u}\rangle$ y $|u\bar{g}\rangle$:

$$\begin{aligned}
 |S_g\rangle &= \lambda |g\bar{g}\rangle - \mu |u\bar{u}\rangle & |T_u\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|g\bar{u}\rangle - |u\bar{g}\rangle) \\
 |S'_g\rangle &= \mu |g\bar{g}\rangle + \lambda |u\bar{u}\rangle & |S_u\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|g\bar{u}\rangle + |u\bar{g}\rangle)
 \end{aligned}
 \tag{2.41}$$

Los dos coeficientes λ y μ que aparecen en la ecuación [2.41] están relacionados con los coeficientes δ y γ de las ecuaciones [2.35] y [2.37] según:

$$2\delta = \lambda + \mu \quad \text{y} \quad 2\gamma = \lambda - \mu \tag{2.42}$$

Cuando $|t/U|$ es pequeño, λ y μ son próximos a $1/\sqrt{2}$ y γ es pequeño. El límite para dos centros que no interactúan es $\lambda = \mu = 1/\sqrt{2}$.

A partir de las soluciones de la IC construida con estos cuatro estados, es posible establecer la relación con el intercambio directo, K_{ab} , la integral de salto, t_{ab} , y la autorepulsión, U , según:

$$K_{ab} = \frac{{}^1E_g + {}^1E'_g - {}^3E_u - {}^1E_u}{4} \tag{2.43}$$

$$U = {}^1E_u - {}^3E_u \tag{2.44}$$

$$t_{ab} = -\frac{\sqrt{({}^1E'_g - {}^1E_g)^2 - ({}^1E_u - {}^3E_u)^2}}{4} \tag{2.45}$$

2.4.2. EL MODELO DE HAY, THIBEAULT Y HOFFMANN

La primera aproximación teórica semicuantitativa fue propuesta por Hay, Thibault y Hoffmann¹⁰ en 1975 y fue aplicada a una gran variedad de compuestos binucleares de Cu(II). Es la aplicación del modelo de Anderson a la teoría de orbitales moleculares.

Suponiendo que, en los compuestos de metales de transición con ligandos puente los orbitales doblemente ocupados más altos en energía de estos ligandos se encuentran bastante por debajo de los orbitales atómicos d de los centros magnéticos que poseen los electrones desapareados, el diagrama de interacción y de energías orbitales se puede representar según la Figura 2.1:

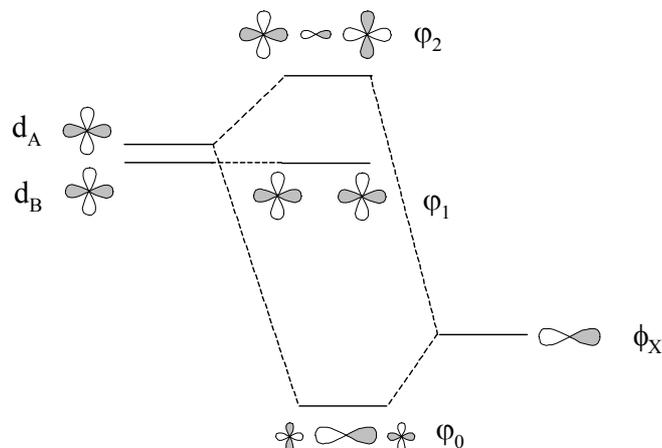


Figura 2.1 Representación esquemática de la disposición energética de los orbitales moleculares en un sistema binuclear.

El orbital enlazante resultante de la interacción metal–ligando tiene carácter mayoritario del ligando y una energía muy baja. Mientras que, con energía parecida a la de los orbitales d del metal, se obtienen dos orbitales moleculares de distinta simetría, g y u , con gran peso de los orbitales d del metal y pequeñas colas antienlazantes del ligando si la simetría lo permite.

Las soluciones con $M_S = 0$ son las indicadas en la ecuación [2.41], pero también se pueden construir las componentes con $M_S = \pm 1$ para el estado triplete:

$$\begin{aligned} |T_u^+\rangle &= |gu\rangle \\ |T_u^-\rangle &= |\overline{gu}\rangle \end{aligned} \quad [2.46]$$

Las energías del triplete y del singulete S_g , expresadas en función de las integrales monoeléctricas y bielectrónicas moleculares, son:

$$\begin{aligned}
{}^3E_u &= h_g + h_u + J_{gu} - K_{gu} + E_{core} \\
{}^1E_g &= h_g + h_u + \frac{1}{2}(J_{gg} + J_{uu}) - \frac{1}{2}[(2h_g + J_{gg} - 2h_u - J_{uu})^2 + 4K_{gu}^2]^{1/2} + E_{core}
\end{aligned} \quad [2.47]$$

donde se ha utilizado la notación habitual para las integrales mono y bielectrónicas:

$$\begin{aligned}
h_i &= \int \phi_i^*(1) \hat{h}(1) \phi_i(1) dr \\
J_{ij} &= \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) dr_1 dr_2 \\
K_{ij} &= \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) dr_1 dr_2
\end{aligned} \quad [2.48]$$

con $\phi_i, \phi_j = g, u$ en la ecuación [2.47]. h_g y h_u incluyen las energías cinéticas y la interacción con los núcleos correspondientes a los orbitales magnéticos g y u , mientras que J_{gg}, J_{uu}, J_{gu} y K_{gu} son las integrales de Coulomb y de intercambio correspondientes a los estos orbitales.

La diferencia singulete – triplete se obtiene restando las expresiones de la ecuación [2.47], obteniéndose:

$${}^1E_g - {}^3E_u = J = -J_{gu} + K_{gu} + \frac{1}{2}(J_{gg} + J_{uu}) - \frac{1}{2}[(2h_g + J_{gg} - 2h_u - J_{uu})^2 + 4K_{gu}^2]^{1/2} \quad [2.49]$$

Considerando la diferencia ($h_g - h_u$) pequeña frente a K_{gu} , y despreciando la diferencia ($J_{gg} - J_{uu}$), la ecuación [2.49] se puede escribir según:

$${}^1E_g - {}^3E_u = J = -J_{gu} + \frac{1}{2}(J_{gg} + J_{uu}) - \frac{(h_g - h_u)^2}{2K_{gu}} \quad [2.50]$$

Si expresamos las energías ε_g y ε_u de los orbitales g y u del estado triplete Hartree-Fock de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_g &= h_g + J_{gu} - K_{gu} \\
\varepsilon_u &= h_u + J_{gu} - K_{gu}
\end{aligned} \quad [2.51]$$

y despejamos los términos h_g y h_u de la ecuación [2.51] y sustituimos en la ecuación [2.50], se obtiene la ecuación siguiente:

$${}^1E_g - {}^3E_u = J = -J_{gu} + \frac{1}{2}(J_{gg} + J_{uu}) - \frac{(\varepsilon_g - \varepsilon_u)^2}{2K_{gu}} \quad [2.52]$$

Por último, si en lugar de trabajar en la base de los orbitales moleculares adaptados a la simetría g y u , trabajamos en la base de los orbitales localizados a y b , las integrales bielectrónicas se expresan según:

$$\begin{aligned} J_{gg} &= \frac{1}{2}(J_{aa} + J_{ab}) + K_{ab} + 2\langle aa|ab \rangle \\ J_{uu} &= \frac{1}{2}(J_{aa} + J_{ab}) + K_{ab} - 2\langle aa|ab \rangle \\ J_{gu} &= \frac{1}{2}(J_{aa} + J_{ab}) - K_{ab} \\ K_{gu} &= \frac{1}{2}(J_{aa} - J_{ab}) \end{aligned} \quad [2.53]$$

Sustituyendo las expresiones de J_{gg} , J_{uu} , J_{gu} y K_{gu} de la ecuación [2.53] en la ecuación [2.52] se obtiene la expresión final para la diferencia de energía entre los estados singlete y triplete (es decir, la constante de acoplamiento magnético J), según:

$${}^1E_g - {}^3E_u = J = 2K_{ab} - \frac{(\varepsilon_g - \varepsilon_u)^2}{(J_{aa} - J_{ab})} \quad [2.54]$$

De esta forma, Hay *et al.* concluyeron que se podría realizar una estimación de J mediante una expresión sencilla en función de la integral de intercambio directo entre los orbitales magnéticos y la diferencia entre las energías monoeléctricas correspondientes a los orbitales g y u .

También se deduce que para el caso en que un sistema binuclear prácticamente no interaccionante donde los orbitales magnéticos están prácticamente degenerados, la diferencia de las energías orbitales ε_g y ε_u será prácticamente nula y el término que dominará la constante de acoplamiento magnético será el intercambio directo, K_{ab} , y por tanto, el sistema será ferromagnético. En caso contrario, un sistema fuertemente

interaccionante, donde la diferencia entre ε_g y ε_u sea grande, este término será el dominante y el sistema será antiferromagnético. Formas similares de esta expresión ya fueron propuestas anteriormente por otros autores¹¹.

La ecuación [2.54] tiene la ventaja de permitir el análisis de la contribución antiferromagnética a partir de las energías orbitales. A pesar que no puede hacerse uso de ella para estimaciones cuantitativas fiables, sí es útil para discutir tendencias magnetoestructurales en complejos binucleares, analizando la evolución de las energías orbitales obtenidas.

2.4.3. EL MODELO DE KAHN Y BRIAT

El modelo de Kahn y Briat¹² parte del mismo principio que los anteriores, pero utiliza como orbitales magnéticos los orbitales de cada fragmento centrado en el metal con pequeñas colas de los orbitales de los ligandos vecinos, que los autores denominan 'orbitales magnéticos naturales'. No hay que confundir esta denominación con la definición usual de los orbitales naturales asociados a una matriz densidad construida a partir de una función de onda que incluye correlación electrónica. Esta última acepción es la que se adoptará más adelante en este texto.

Los orbitales de los fragmentos, que denominaremos α y β , no son ortogonales y su solapamiento $S_{\alpha\beta}$:

$$S_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \beta \rangle \quad [2.55]$$

es mayor que el que se observaría entre orbitales metálicos puros por la deslocalización con los ligandos vecinos.

Se utiliza una expansión VB de la función de onda mediante las formas iónicas y neutras y después de algunas aproximaciones se llega a la expresión de la constante de acoplamiento:

$$\Delta E_{S-T} = J = 2K_{\alpha\beta} + h_{\alpha\beta}S_{\alpha\beta} - 2S_{\alpha\beta}(h_{\alpha} + J_{\alpha\beta}) - \frac{4[t_{\alpha\beta} - (h_{\alpha} + J_{\alpha\beta} + K_{\alpha\beta})S_{\alpha\beta}]^2}{U} \quad [2.56]$$

donde $K_{\alpha\beta}$, $J_{\alpha\beta}$ y $t_{\alpha\beta}$ tienen los significados usuales de integrales de intercambio, de Coulomb y de salto, y h_{α} y $h_{\alpha\beta}$ son las integrales monoeléctricas:

$$h_{\alpha} = \langle \alpha | h | \alpha \rangle \quad [2.57]$$

$$h_{\alpha\beta} = \langle \alpha | h | \beta \rangle \quad [2.58]$$

De la expresión [2.56] destaca una contribución siempre antiferromagnética que se reduce al término antiferromagnético $-\frac{4t_{\alpha\beta}^2}{U}$ cuando los orbitales son ortogonales.

Analizando los signos y las magnitudes de las integrales restantes se observa que, por el distinto signo de $h_{\alpha\beta}$ y $S_{\alpha\beta}$, la contribución $h_{\alpha\beta}S_{\alpha\beta}$ es también antiferromagnética. El peso relativo de estas dos contribuciones depende por un lado del solapamiento entre los orbitales magnéticos y por otro, de la separación energética entre las formas iónicas y neutras, U .

Este método ha sido ampliamente utilizado en interpretaciones cualitativas considerando valores de U elevados y analizando las variaciones del solapamiento $S_{\alpha\beta}$ en igualdad de condiciones de los demás parámetros. Cuanto menor sea este solapamiento, más favorecido se ve el carácter ferromagnético del sistema.

2.4.4. EL MÉTODO DE NOODLEMAN

El método de Noodleman¹³ consiste en un tratamiento monoconfiguracional en el que se efectúan por una parte, un cálculo del estado de multiplicidad más alta, y por otro un cálculo no restringido de espín para el valor más bajo de S del sistema ($S = 0$ en los compuestos diméricos) en el que se fuerza la ruptura de simetría y cuya solución no es función propia de \hat{S}^2 (a esta solución se la conoce como solución *Broken Symmetry*, BS). Noodleman propuso una técnica usando operadores de proyección que, aplicada a la función BS, produce estados puros de espín. En el caso concreto de un sistema con un electrón desapareado por centro, $A \text{ --- } B$, la función de onda BS, Ψ_{BS} , es una mezcla de los estados puros de espín triplete y singlete:

$$\Psi_{BS} = a_S \Psi_S + a_T \Psi_T \quad [2.59]$$

donde a_S y a_T son sus correspondientes pesos. El coeficiente a_T se puede calcular fácilmente a partir del valor esperado de \hat{S}^2 de la solución BS de la siguiente forma:

$$2a_T^2 = \langle \Psi_{BS} | \hat{S}^2 | \Psi_{BS} \rangle \quad [2.60]$$

y la energía del estado BS se puede expresar según:

$$E_{BS} = (1 - a_T^2)^{1/2} E_g + a_T^2 E_u \quad [2.61]$$

que, desarrollando da la siguiente expresión para la diferencia de energía:

$$J = \Delta E_{ST} = E_g - E_u = \frac{E_{BS} - E_u}{1 - a_T^2} \quad [2.62]$$

donde J queda en función de las energías de los estados triplete y BS y del peso de la función triplete en la función BS¹⁴. La ecuación [2.62] es equivalente a la formulada por Noodleman y Norman¹³, que tiene en cuenta el solapamiento S_{ab} entre los orbitales magnéticos:

$$J = \Delta E_{ST} = E_g - E_u = \frac{2(E_{BS} - E_u)}{1 + S_{ab}^2} \quad [2.63]$$

Cuanto menor sea el solapamiento entre los dos orbitales magnéticos ($S_{ab} \cong 0$ en la ecuación [2.63]) o lo que es lo mismo, cuanto más equitativa sea la mezcla de los estados singulete y triplete en la solución BS ($a_s \cong a_T \cong 1/\sqrt{2}$ en la ecuación [2.59]), más cierta será la aproximación comúnmente usada para el límite de solapamiento nulo:

$$J = \Delta E_{ST} = E_g - E_u \cong 2(E_{BS} - E_u) \quad [2.64]$$

en que la diferencia de energía de los estados obtenidos con el método de Noodleman será estrictamente la mitad de la constante de acoplamiento magnético.

2.4.5. EL MÉTODO DE DE LOTH, CASSOUX, DAUDEY Y MALRIEU

A pesar que, tradicionalmente los modelos cualitativos han atribuido el fenómeno de intercambio básicamente a los electrones y orbitales activos, el resto de electrones, los llamados inactivos, no se comportan como meros espectadores. En el proceso de intercambio, el movimiento de los electrones desapareados irá seguido de una respuesta del resto de los electrones. Así pues, parece lógico pensar que si se quieren

obtener resultados aceptables, se debe introducir el efecto del resto de los electrones del sistema para estudiar la interacción entre los centros magnéticos.

A principios de los años 80, de Loth *et. al.*¹⁵ describieron una forma de calcular la separación singlete – triplete en birradicales utilizando la teoría de perturbaciones. La ventaja de usar esta teoría es que al ser aditiva se pueden clasificar, y aún más interesante, cuantificar las diferentes contribuciones físicas que intervienen en el fenómeno del intercambio magnético. Este procedimiento fue aplicado a diversos compuestos binucleares de cobre^{16,17,18,19}.

En este apartado sólo veremos qué contribuciones físicas tuvieron en cuenta estos autores y cómo contribuyen a la diferencia de energía a segundo orden de perturbación.

Se parte de una base de orbitales localizados sobre los centros magnéticos, a y b , con los que se construyen los determinantes neutros *Valence Bond* $|a\bar{b}\rangle$ y $|b\bar{a}\rangle$ que forman parte del espacio modelo. La diferencia de energía entre los estados singlete y triplete:

$$S_{ab} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle) \quad T_u = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\bar{b}\rangle - |b\bar{a}\rangle) \quad [2.65]$$

a orden cero de perturbación es igual al doble de la integral de intercambio K_{ab} :

$$\Delta E_{S-T}^{(0)} = 2K_{ab} \quad [2.66]$$

La corrección de segundo orden a la energía se obtiene a partir de la expresión siguiente:

$$\mathcal{E}_{S,T}^{(2)} = \sum_{\alpha \neq S_{ab}, T_u} \frac{\langle S_{ab}, T_u | \hat{H} | \alpha \rangle^2}{E_0 - E_\alpha} \quad [2.67]$$

donde el conjunto $|\alpha\rangle$ representa los determinantes que se acoplan a los determinantes neutros $|a\bar{b}\rangle$ y $|b\bar{a}\rangle$ y que corresponden a las dobles excitaciones respecto a las formas neutras.

La idea básica que propuso Malrieu²⁰, es que para el cálculo de la diferencia de energía no es necesario calcular las energías de correlación absolutas $\varepsilon_{S,T}^{(2)}$, para las que sería necesario incluir todas las diexcitaciones $|\alpha\rangle$, sino que se puede calcular esta diferencia de energía directamente restando las energías de correlación de los estados de interés, en este caso singulete y triplete. Así pues, la corrección perturbativa a segundo orden para la diferencia de energía se expresa según:

$$\Delta E_{S-T}^{(2)} = 2 \sum_{\alpha \neq |ab\rangle, |b\bar{a}\rangle} \frac{\langle a\bar{b} | \hat{H} | \alpha \rangle \langle \alpha | \hat{H} | b\bar{a} \rangle}{E_0 - E_\alpha} \quad [2.68]$$

De esta forma, el sumatorio de la expresión [2.68] se extiende a todos los determinantes $|\alpha\rangle$ que contribuyen al elemento extradiagonal del Hamiltoniano efectivo construido sobre las formas neutras VB. Estos determinantes ya no son todas las diexcitaciones sino un subconjunto reducido de ellas, ya que la mayoría no se acoplan con los dos determinantes del espacio modelo simultáneamente y su contribución a la diferencia de energía es cero.

De Loth et al.¹⁵ analizaron los distintos procesos físicos que daban lugar a los diferentes determinantes que tenían contribución no nula a la diferencia y determinaron su contribución perturbativa a segundo orden. En la Tabla 2.1 se definen todas estas contribuciones, los determinantes que las generan y su contribución a segundo orden en la diferencia de energía. La notación que se ha utilizado ha sido: h, h' ... para los orbitales doblemente ocupados; p, p' ... para los orbitales virtuales; y por último a y b para los orbitales activos. La notación de las integrales ha sido la que se conoce con el nombre de notación química. Y por último, las diferencias de energía del denominador se calculan como la diferencia entre energías monoeléctricas, $\Delta E_{h \rightarrow p} = \varepsilon_h - \varepsilon_p$.

Tabla 2.1 Definición de las contribuciones físicas a la diferencia de energía y su expresión perturbativa a segundo orden.

Contribución física	$ \alpha\rangle$	Corrección perturbativa a segundo orden
Intercambio cinético	$ a\bar{a}\rangle, b\bar{b}\rangle$	$-\frac{4t_{ab}^2}{U}$
Transferencia de carga ligando – metal (L→M)	$ h\bar{b}a\bar{a}\rangle$	$2(hb, ab)$
Transferencia de carga metal – ligando (M→L)	$ h\bar{h}a\bar{p}\rangle$	$2(pa, ab)$
Polarización de espín	$ \bar{h}\bar{p}ab\rangle$	$+\sum_h \sum_p \frac{4(ha, pa)(pb, hb)}{\Delta E_{h \rightarrow p}}$
Intercambio cinético + polarización	$ \bar{h}\bar{p}a\bar{a}\rangle$	$-\sum_h \sum_p \frac{8(ph, ab)^2 - 4(ph, ab)[(pa, bh) + (pb, ah)]}{(U + \Delta E_{h \rightarrow p})}$
Doble transferencia de carga M→L	$ p\bar{p}'\rangle$	$-\sum_p \sum_{p'} \frac{(pb, p'a)(pa, p'b)}{\Delta E_{ab \rightarrow pp'}}$
Doble transferencia de carga L→M	$ h\bar{h}'a\bar{a}b\bar{b}\rangle$	$-\sum_h \sum_{h'} \frac{(ha, h'b)(hb, h'a)}{\Delta E_{hh' \rightarrow ab}}$

De Loth et. al.¹⁵ aplicaron este método a la molécula $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4](\text{H}_2\text{O})_2$ y concluyeron que los efectos físicos anteriores no eran suficientes para obtener un resultado cuantitativo de calidad, ya que sólo se consigue el 10% del valor experimental. La inclusión de órdenes de perturbación superiores a los enumerados en la Tabla 2.1, proporciona el orden de magnitud deseado. La inclusión en el espacio modelo de las formas iónicas $|a\bar{a}\rangle$ y $|b\bar{b}\rangle$ y su correspondiente contribución a segundo orden resultaría en contribuciones de cuarto orden respecto a los determinantes neutros iniciales, $|ab\rangle$ y $|b\bar{a}\rangle$.

El análisis de todos estos efectos y su impacto en la constante de acoplamiento será ampliamente discutido y comentado en el capítulo 4.

2.5. DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE J

Actualmente, los cálculos de la constante de acoplamiento magnético se hacen siguiendo dos metodologías distintas: la teoría del funcional de la densidad (DFT)^{14,21} y los métodos multireferenciales basados en la función de onda, con distintas formas de incluir la correlación dinámica^{22,23}.

El método basado en la teoría del funcional de la densidad presenta la ventaja de ser económico ya que se pueden tratar sistemas grandes, sin simetría y con ligandos reales. Respecto a la precisión, ésta es muy dependiente del tipo de funcional que se utiliza. Así pues, en la literatura se pueden encontrar funcionales modificados para el cálculo específico de una propiedad concreta con gran precisión, pero otros funcionales pueden no reproducir el valor experimental de la propiedad e incluso no reproducir la tendencia. Los métodos DFT utilizan la solución BS y por tanto los resultados de la constante de acoplamiento magnético están sujetos a la mezcla de estados de dicha solución.

Los métodos multireferenciales parten de una función de orden cero, que suele ser el espacio activo completo (CAS) adecuado al sistema, al que se añade la correlación dinámica, ya sea mediante una interacción de configuraciones que incluye excitaciones sobre el espacio de referencia, o bien mediante un cálculo perturbativo.

Dentro de los métodos perturbativos multireferenciales el método CASPT2²⁴ es sin duda el más utilizado actualmente. El método CASPT2 tiene dos ventajas principales: se ha demostrado que da resultados bastante precisos y además es relativamente económico, lo que permite tratar sistemas grandes con poca simetría e incluso con ligandos reales. Por otra parte tiene el inconveniente de que, al ser un método contraído, no revisa la composición de la parte de valencia de la función de onda, principalmente la relación entre el peso de la componente iónica y la componente neutra en el estado singulete.

Por último, el método *Difference Dedicated Configuration Interaction*, DDCI²⁵, es un método multireferencial que incluye la correlación dinámica a través de una interacción de configuraciones seleccionada. Este método ha sido utilizado en los últimos años por nuestro grupo y ha demostrado dar resultados precisos para las diferencias de energía entre diferentes estados electrónicos, incluyendo sólo las contribuciones físicas que contribuyen a dicha diferencia. Es un método no contraído, es decir que revisa la composición de la función de onda a orden cero por el efecto de

la correlación dinámica. No obstante, el método DDCI presenta algún que otro inconveniente: es un método que puede resultar caro para sistemas de gran tamaño, llegando a ser incluso prohibitivo para el cálculo de sistemas reales, y finalmente, al tratarse de una interacción de configuraciones truncada, el error de la dependencia en el tamaño puede resultar importante en función del sistema tratado. Dado que este método es el que se ha utilizado en este trabajo, el capítulo 3 se dedica a su descripción.

REFERENCIAS

-
- ¹ Carlin, R. L. en *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, (Berlín, Heidelberg, New York, Tokyo, 1986).
 - ² Kahn, O. en *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, (New York, 1993).
 - ³ van Vleck, J. H. en *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, (Oxford, 1932).
 - ⁴ Bleaney, B.; Bowers, K. D. *Proc. Roy. Soc. London A* **1952**, 214, 451.
 - ⁵ Heisenberg, W. *Z. Phys.* **1928**, 49, 619.
 - ⁶ a) Dirac, P. A. M. *Proc. R. Soc. London A* **1929**, 1123, 714; b) Dirac, P. A. M. en *The principles of Quantum Mechanics*, Clarendon Press, (Oxford, 1947).
 - ⁷ a) Nesbet, R. K. *Phys. Rev.* **1958**, 4, 87; b) Nesbet, R. K. *Phys. Rev.* **1960**, 119, 658; c) Nesbet, R. K. *Phys. Rev.* **1961**, 122, 1497.
 - ⁸ Kramers, H. A. *Physica*, **1934**, 1, 182.
 - ⁹ a) Anderson, P. W. *Phys. Rev.* **1950**, 79, 350; b) Anderson, P. W. *Phys. Rev.* **1959**, 115, 2; c) Anderson, P. W. en *Theory of the Magnetic Interaction: exchange in insulators and superconductors*, editado por Seitz, F., Turnbull, D., Solid State Physics, Vol. 14, p. 99, (Academic Press, New York, 1963).
 - ¹⁰ Hay, P. J.; Thibault, J. C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4884.
 - ¹¹ a) Jørgensen, C. K. en *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, (Oxford, 1962), b) Jørgensen, C. K. en *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North Holland Publishing Co., (Amsterdam, 1971), c) Jøhan, R. W.; Kettle, S. F. A. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1390.
 - ¹² Kahn, O.; Briat, B. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1976**, 72, 268.
 - ¹³ a) Noodleman, L.; Norman, J. G. Jr. *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 4903; b) Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 5737; c) Noodleman, L.; Davidson, E. R. *Chem. Phys.* **1986**, 109, 131; d) Noodleman, L.; Peng, C.; Case, D. A.; Mouesca, J. M. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 144, 199.
 - ¹⁴ Adamo, C.; Barone, V.; Bencini, A.; Totti, F.; Ciofini, I. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1996.

-
- ¹⁵ de Loth, P.; Cassaoux, P.; Daudey, J. P.; Malrieu, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4007.
- ¹⁶ Charlot, M. F.; Verdaguer, M.; Journaux, Y.; de Loth, P.; Daudey, J. P. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3802.
- ¹⁷ Daudey, J. P.; de Loth, P.; Malrieu, J. P. en *Magneto structural correlations in exchange coupled systems*, editado por Willett, R. D.; Gatteschi, D.; Kahn, O. Nato Advanced Studies Ser. C, Vol. 140, p. 87, (Reidel, Dordrecht, 1985).
- ¹⁸ de Loth, P.; Daudey, J. P.; Astheimer, H.; Walz, L.; Haase, W. *J. Chem. Phys.* **1985**, *23*, 5048.
- ¹⁹ de Loth, P.; Karafiloglou, P.; Daudey, J. P.; Kahn, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5676.
- ²⁰ Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4555.
- ²¹ a) Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11122; b) Fabrizi de Biani, F.; Ruiz, E.; Cano, J.; Novoa, J. J.; Alvarez, S. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3221.
- ²² a) Broer, R.; Maaskant, W. J. A. *Chem. Phys.* **1986**, *102*, 103; b) de Graaf, C.; Broer, R.; Nieuwpoort, W. C. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *271*, 372; c) de Graaf, C.; Sousa, C.; Moreira, I. de P. R.; Illas, F. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 11371.
- ²³ a) Cabrero, J.; Ben Amor, N.; de Graaf, C.; Illas, F.; Caballol, R. *J. Phys. Chem A*, **2000**, *104*, 9983; b) Calzado, C. J.; Sanz, J. F.; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 5158; c) Calzado, C. J.; Cabrero, J.; Malrieu, J. P.; Caballol, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2728; d) Calzado, C. J.; Cabrero, J.; Malrieu, J. P.; Caballol, R. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 3985.
- ²⁴ a) Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483; b) Andersson, K.; Malmqvist, P.-Å.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218.
- ²⁵ Miralles, J.; Castell, O.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys.* **1993**, *172*, 33.