

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas



Tesis para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ciencias
Biológicas

Propiedades Electrónicas e Interacciones Magnéticas en Sistemas Modelo de Metaloproteínas

Nicolás Ignacio Neuman

Director de Tesis: Dr. Carlos D. Brondino
Co-director de Tesis: Dr. Alberto C. Rizzi

Lugar de realización: Departamento de Física
Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas
Universidad Nacional del Litoral

-2013-

Agradecimientos

A mis padres, que siempre me apoyaron en todo lo que intenté, que se ocuparon de que nunca me faltara nada, y que me enseñaron desde chico a ser inquisitivo y curioso.

A mi hermano, que se ocupa de muchísimas cosas de las que yo no me ocupé lo suficiente.

A mis directores, Carlos y Alberto, que me dieron siempre su confianza, su experiencia y consejo.

A mis compañeros del Departamento de Física, con quienes compartí charlas, clases, experimentos, seminarios, discusiones y muchas otras cosas.

A Alejandro, Eduardo, Juan Pablo, Martín, María Jesús, Mónica, Sofía, Soledad y a Emiliano, Matías, Pablo, Nico, amigos de la escuela y de la vida.

A Lucila, que día a día me inspira a mejorar.

A Mireille Percec, que nos proveyó los cristales de Cu(tda)phen, a Ricardo Baggio, que determinó la estructura de Zn(tda)phen, a Octavio Peña, quien realizó junto a Alberto Rizzi las mediciones magnéticas de Co(II)Fumarato, y a todos los que han colaborado en distintos aspectos de este trabajo.

A Mario Passeggi, que ha tenido siempre una excelente predisposición y me ha ayudado muchísimo a entender muchos de los aspectos teóricos involucrados en este trabajo.

A Emerson, que ha sido de gran ayuda en la síntesis y las mediciones de Zn(Cu)(tda)phen.

Al CONICET por otorgarme becas de postgrado tipo I y II que me permitieron realizar el Doctorado.

A la Universidad Nacional del Litoral, la ANPCyT y CONICET por otorgarnos los fondos que permitieron llevar a cabo el trabajo incluido en esta Tesis.

A la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas por otorgarme un lugar de trabajo para realizar el Doctorado y por dictar los cursos que he realizado.

Publicaciones

Parte de los resultados de esta Tesis han sido publicados en:

Neuman, N. I.; Perec, M.; González, P. J.; Passeggi, M. C. G.; Rizzi, A. C. y Brondino, C. D. (2010) *Single Crystal EPR Study of the Dinuclear Cu(II) Complex [Cu(tda)(phen)]₂·H₂tda (tda = Thiodiacetate, phen = Phenanthroline): Influence of Weak Interdimeric Magnetic Interactions*. The Journal of Physical Chemistry A 114, 50: 13069-13075.

Núñez, C.; Bastida, R.; Macías, A.; Valencia, L.; Neuman, N. I.; Rizzi, A. C.; Brondino, C. D.; González, P. J.; Capelo, J. L. y Lodeiro, C. (2010) *Structural, MALDI-TOF-MS, Magnetic and Spectroscopic Studies of New Dinuclear Copper (II), Cobalt (II) and Zinc (II) Complexes Containing a Biomimicking μ -OH bridge*. Dalton Transactions 39: 11654-11663.

Neuman, N. I.; Franco, V. G.; Ferroni, F. M.; Baggio, R.; Passeggi, M. C. G.; Rizzi, A. C. y Brondino, C. D. (2012) *Single Crystal EPR of the Mixed-Ligand Complex of Copper(II) with L-Glutamic Acid and 1,10-Phenanthroline: A Study on the Narrowing of the Hyperfine Structure by Exchange*. The Journal of Physical Chemistry A, 116, 50:12314-12320.

El primer trabajo corresponde a parte del capítulo 4. Parte de las metodologías teóricas desarrolladas en esta Tesis para analizar resultados magnéticos y de EPR fueron publicadas en el segundo y tercer trabajo.

Se encuentran en preparación dos manuscritos, uno sobre los estudios realizados en los compuestos Co(II)Fumarato y Zn(II)Co(II)Fumarato, y el otro sobre los estudios realizados en el compuesto diluido Zn(II)Cu(II)(tda)phen.

Resumen

En este trabajo de tesis estudiamos las propiedades espectroscópicas y magnéticas de cuatro compuestos con metales de transición paramagnéticos: $[\text{Cu(II)(tda)(phen)}]_2 \cdot \text{H}_2\text{tda}$ (tda = tiodiacetato, phen = 1,10-fenantrolina) (Cu(tda)phen) y $[\text{Zn(II)}_{1-x}\text{Cu(II)}_x(\text{tda)phen}]_2 \cdot \text{H}_2\text{tda}$ ($x \approx 0.2, 0.12, 0.1$ y 0.03) (Zn(Cu)(tda)phen), *catena*-Co(II)(Fumarato)(H₂O)₄ (Co(II)Fumarato) y *catena*-Zn(II)_{1-y}Co(II)_y(Fumarato)(H₂O)₄ ($y \approx 0.1, 0.05$ y 0.03) (Zn(II)Co(II)Fumarato).

Los estudios de EPR realizados en el compuesto dimérico Cu(tda)phen y su análogo isoestructural de Zn(II) dopado con Cu(II) nos permitieron determinar los parámetros magnéticos correspondientes a los iones Cu(II) que componen las unidades dimericas y la interacción magnética entre ellos. El análisis de los espectros de monocristal en el sistema magnéticamente concentrado utilizando el modelo de colapso por intercambio de Anderson extendido por nosotros para considerar poblaciones de dímeros con vecinos en distintos estados magnéticos, nos permitió determinar la magnitud de las interacciones interdiméricas asociadas a interacciones π - π entre los ligandos 1,10-fenantrolina.

Los estudios realizados en Co(II)Fumarato y Zn(II)Co(II)Fumarato nos permitieron determinar los parámetros magnéticos asociados a los iones Co(II) en un entorno octahédrico distorsionado. El análisis de resultados de mediciones magnéticas y de EPR en los compuestos magnéticamente concentrado y diluido nos permitió determinar las interacciones magnéticas entre iones Co(II) asociadas a caminos químicos que involucran puentes de H o el ligando fumarato. Además pudimos establecer correlaciones entre los parámetros magnéticos y el entorno de coordinación, las cuales interpretamos a partir de cálculos basados en la teoría de campo cristalino, y entre los acoplamientos magnéticos y los caminos químicos que conectan los iones metálicos.

Abstract

This thesis work involves the study of four compounds of paramagnetic transition metal ions: $[\text{Cu(II)(tda)(phen)}]_2 \cdot \text{H}_2\text{tda}$ (tda = thiodiacetato, phen = 1,10-phenanthroline) (Cu(tda)phen) and $[\text{Zn(II)}_{1-x}\text{Cu(II)}_x(\text{tda)phen}]_2 \cdot \text{H}_2\text{tda}$ ($x \approx 0.2, 0.12, 0.1$ and 0.03) (Zn(Cu)(tda)phen), *catena*-Co(II)(Fumarato)(H₂O)₄ (Co(II)Fumarato) and *catena*-Zn(II)_{1-y}Co(II)_y(Fumarato) (H₂O)₄ ($y \approx 0.1, 0.05$ and 0.03) (Zn(II)Co(II)Fumarato).

EPR studies of the dimeric compound Cu(tda)phen and its Zn(II) isostructural analog doped with Cu(II) allowed us to determine the magnetic parameters of the Cu(II) ions which compose the dimeric units, as well as the magnetic interaction between them. Analysis of the single-crystal spectra in the magnetically concentrated system using Anderson's exchange narrowing model, extended by us to consider dimer populations with neighbors in different magnetic states, allowed us to determine the magnitude of interdimeric interactions associated with π - π interactions between phenanthroline ligands.

Studies of Co(II)Fumarato and Zn(II)Co(II)Fumarato allowed us to determine the magnetic parameters associated with Co(II) ions in a distorted octahedral environment. Analysis of magnetic measurements and EPR results in magnetically concentrated and diluted samples allowed us to determine magnetic interactions between Co(II) ions associated with chemical paths which involve Hydrogen bonds or the fumarate anion ligand. Also we established correlations between magnetic parameters and the coordination environment, which we interpreted performing calculations based on the crystal field theory, and between magnetic couplings and the chemical paths which connect the metallic ions.

Índice de Contenidos

Abreviaturas Utilizadas.	xi
Capítulo 1: Introducción y Objetivos	1
1.1 Marco General. Magnetoquímica.	2
1.2 Relevancia de la magnetoquímica en tecnología, biología, y química de Coordinación.	5
1.2.1 Tecnología.	5
1.2.2 Biología.....	6
1.2.3 Química bioinorgánica y sistemas modelo.	7
1.3 Técnicas experimentales usadas en magnetoquímica.....	8
1.4 El ión Cu(II) y el ión Co(II) en configuración de alto espín. Su relevancia como sistemas modelo de iones acoplados por intercambio y su rol en biología.	9
1.5 Objetivos.....	12
1.6 Organización de la Tesis.....	14
Capítulo 2: Materiales y Métodos	16
2.1 Síntesis y cristalización.	17
2.1.1 Cu(tda)phen.	17
2.1.2 Zn(Cu)(tda)phen.	17
2.1.3 Co(II)Fumarato.	18
2.1.4 Zn(II)Co(II)Fumarato.	18
2.2 Identificación de las estructuras cristalinas.	18
2.2.1 Difracción de rayos X de monocristal.	18
2.2.1.1 Cu(tda)phen.....	18
2.2.1.2 Zn(tda)phen.....	18
2.2.2 Difracción de rayos X de polvo.	19
2.3 Mediciones de magnetización M(H) y susceptibilidad magnética $\chi(T)$	19
2.3.1 Co(II)Fumarato.	19
2.4 Espectroscopía UV-Visible en monocristal.....	20
2.4.1 Zn(II)Co(II)Fumarato.	20
2.5 Determinación de la morfología de los cristales.	20
2.6 Mediciones de Resonancia Paramagnética Electrónica.....	21
2.6.1 Descripción del espectrómetro de EPR.	21
2.6.2 EPR en muestras policristalinas.....	23

2.6.3 EPR en monocristales orientados.	23
2.7 Programas informáticos.....	24
Capítulo 3: Teoría.....	27
3.1 Fundamentos de espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica.	28
3.1.1 El fenómeno de resonancia.....	28
3.2 Origen de la anisotropía del tensor g	28
3.2.1 Campo cristalino.....	29
3.2.1.1 Campo cristalino octahédrico.	30
3.2.1.2 Campo cristalino tetragonal.	31
3.3 Ión Cu(II) en un campo de ligandos.....	32
3.4 Ión Co(II) en un campo de ligandos.....	35
3.4.1 Base de estados asociados a los términos 4F y 4P	37
3.4.2 Cálculo de propiedades magnéticas.....	40
3.5 Valores de <i>g</i> efectivos para $S = 3/2$	45
3.6 Interacción hiperfina.....	46
3.7 Sistemas diméricos.....	46
3.7.1 Intercambio isotrópico.	48
3.7.2 Intercambio anisotrópico.	49
3.7.3 Interacción dipolar magnética.	50
3.8 Modelo de Anderson del colapso por intercambio.....	51
3.9 Cálculo de propiedades magnéticas.....	54
Apéndice 3A.....	59
3A.1 Ión Co(II) en un campo cristalino octahédrico.	59
Apéndice 3B.....	66
3B.1 Ión Co(II) en un campo cristalino tetragonal.	66
3B.2 Inclusión del acoplamiento spin-órbita y la interacción Zeeman.	67
Capítulo 4: Cu(tda)phen y Zn(Cu)(tda)phen.....	70
4.1 Identificación de los compuestos Zn(tda)phen y Zn(Cu)(tda)phen.....	71
4.1.1 Zn(tda)phen.....	71
4.1.2 Zn(Cu)(tda)phen.	72
4.2 Estructura de Cu(tda)phen y Zn(Cu)(tda)phen.....	72
4.2.1 Cu(tda)phen.	72
4.2.2 Zn(Cu)(tda)phen.	75

4.3 Determinación de la morfología de los cristales.	76
4.4 Resultados de espectroscopía de EPR.	77
4.4.1 Mediciones de EPR en muestras policristalinas.	77
4.4.2 Mediciones de EPR en monocristales orientados de Cu(tda)phen.	80
4.4.2.1 Determinación del tensor g cristalino y molecular... ..	81
4.4.2.2 Interacción dipolar magnética.....	84
4.4.2.3 Intercambio interdimérico.....	86
4.4.2.4 Espectros de EPR en la región de g_{\parallel} del plano ca^*	89
4.4.2.5 Espectros de EPR en el plano cb	91
4.4.2.6 Espectros de EPR en la región de g_{\perp} del plano ca^*	91
4.4.3 Mediciones de EPR en monocristales orientados de Zn(Cu)(tda)phen.	97
4.4.3.1 Determinación de los tensores g y A del heterodímero CuZn(tda) ₂ phen ₂	97
4.4.3.2 Espectros de EPR del homodímero Cu ₂ (tda) ₂ phen ₂ aislado.	103
4.4.3.3 Efecto de las interacciones interdiméricas sobre las señales de los homodímeros Cu ₂ (tda) ₂ phen ₂	105
4.5 Conclusiones.....	109
Capítulo 5: Co(II)Fumarato y Zn(II)Co(II)Fumarato	112
5.1 Identificación de los compuestos Co(II)Fumarato y Zn(II)Co(II)Fumarato.	113
5.1.1 Difracción de rayos X de polvo.	113
5.1.1.1 Co(II)Fumarato.	113
5.1.1.2 Zn(II)Co(II)Fumarato.	114
5.2 Estructura de Co(II)Fumarato y Zn(II)Fumarato.....	114
5.2.1 Estructura cristalina y molecular.	114
5.2.2 Caminos químicos entre iones Co(II).	117
5.2.2.1 Puentes H.	117
5.2.2.2 Anión fumarato.	119
5.3 Determinación de la morfología de los cristales.	120
5.4 Resultados espectroscópicos y magnéticos.	122
5.4.1 Espectroscopía UV-visible en muestras sólidas.	122
5.4.2 Mediciones de EPR en muestras policristalinas.	123
5.4.3 Mediciones de magnetización y susceptibilidad magnética de Co(II)Fumarato.	124
5.4.4 Experimentos de saturación en Zn(II)Co(II)Fumarato.	127

5.4.5 Mediciones de EPR en monocristales orientados de Co(II)Fumarato.	130
5.4.6 Mediciones de EPR en monocristales orientados de Zn(II)Co(II)Fumarato.	133
5.4.6.1 Determinación del tensor g' molecular.	133
5.4.6.2 Interacción hiperfina del ión Co(II).	139
5.5 Interacciones magnéticas entre iones Co(II).	141
5.5.1 Análisis de los satélites correspondientes a pares.	141
5.5.2 Anisotropía del intercambio entre spines efectivos $S' = 1/2$	144
5.5.3 Condición de colapso por intercambio.	147
5.5.4 Estimación del intercambio asociado a los caminos químicos en Co(II)Fumarato.	152
5.6 Correlaciones magneto-estructurales para los componentes del tensor g del ión Co(II) de alto spin.	153
5.6.1 Análisis de resultados reportados por otros autores.	153
5.6.2 Cálculo de parámetros magnéticos a partir de la teoría de campo cristalino.	160
5.7 Conclusiones.	167
Apéndice 5A.	171
5A.1 Opción 2 para la orientación del tensor g' en el sitio de Co(II).	171
Apéndice 5B.	172
5B.1 El Hamiltoniano de Figgis.	172
Capítulo 6: Discusión General	176
6.1 Cu(tda)phen y Zn(Cu)(tda)phen.	177
6.2 Co(II)Fumarato y Zn(II)Co(II)Fumarato.	181
6.2.1 Análisis de la orientación del tensor g' efectivo.	181
6.2.2 Correlaciones entre parámetros magnéticos y número de coordinación.	184
6.2.3 Correlaciones entre acoplamientos magnéticos y caminos químicos.	185
Capítulo 7: Conclusiones	192
7.1 Conclusiones generales.	193
7.2 Perspectivas futuras.	196
Bibliografía	198

Abreviaturas Utilizadas

Ac	anión acetato
Acac	acetilacetato
Bipy	2,2'-bipiridina
CI	Interacción de Configuraciones (<i>Configuration Interaction</i>)
CN	Número de coordinación (<i>Coordination Number</i>)
CW	Onda continua (<i>Continuous Wave</i>)
DFT	Teoría de Funcional de la Densidad (<i>Density Functional Theory</i>)
En	Etilendiamina
EPR	Resonancia paramagnética electrónica (<i>Electron paramagnetic resonance</i>)
Fum	anión fumarato
M	Magnetización
MTJ	Uniones magnéticas de efecto túnel (<i>Magnetic Tunnel Junctions</i>)
Phen	1,10-fenantrolina
PPMS	Sistema de Medición de Propiedades Físicas (<i>Physical Property Measurement System</i>)
SMM	Magneto de una sola molécula (<i>Single-Molecule Magnet</i>)
SQUID	Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>)
SV	Válvulas de spin (<i>Spin Valves</i>)
TDA	anión tiodiacetato
TIP	Paramagnetismo independiente de temperatura (<i>Temperature Independent Paramagnetism</i>)
ZFS	Desdoblamiento a campo cero (<i>Zero-Field Splitting</i>)

Capítulo 1

Introducción Y Objetivos

Capítulo 1

Introducción

1.1 Marco general. Magnetoquímica.

Los metales de transición están involucrados en múltiples procesos biológicos, químicos y físicos y poseen una amplia variedad de propiedades fisicoquímicas, espectroscópicas y magnéticas. La diversidad de sus usos, naturales y artificiales, se debe a que poseen estructuras electrónicas con capas parcialmente llenas, lo que les permite presentar distintos estados de oxidación estables y ser coordinados por átomos no metálicos ricos en electrones como O, N y S. El hecho de que muchos metales de transición son paramagnéticos en uno o más estados de oxidación implica que sus propiedades magnéticas pueden ser utilizadas para develar características químicas o estructurales de los compuestos que forman. El estudio de las relaciones entre las propiedades magnéticas, la estructura y las propiedades (físico)químicas de las moléculas dio origen a la disciplina conocida como magnetoquímica, que se fue tornando interdisciplinaria (Carlin 1986), constituyendo en muchos casos un punto de cruce entre áreas aparentemente muy distintas como son la química, física y biología.

Las propiedades magnéticas de un ión metálico paramagnético situado en un cierto entorno de coordinación y en presencia de un campo magnético externo \mathbf{B} están determinadas por distintos tipos de interacciones que pueden ser resumidas en el Hamiltoniano de spin que define la energía del sistema

$$\hat{H} = \mu_B \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{I}} + \hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{P} \cdot \hat{\mathbf{I}} + \mu_N g_N \hat{\mathbf{I}} \cdot \mathbf{B} \quad (1.1)$$

donde μ_B es el magnetón de Bohr, μ_N es el magnetón nuclear, $\hat{\mathbf{S}}$ es el operador de spin asociado al ión metálico e $\hat{\mathbf{I}}$ es el operador de spin nuclear; el primer sumando es el término Zeeman, que define la separación de los niveles de spin en un campo magnético \mathbf{B} externo; el segundo es el término de desdoblamiento a campo cero (*ZFS – zero-field splitting*) que actúa cuando el spin S es mayor a $1/2$; el tercero es la interacción hiperfina entre el spin electrónico y el nuclear, cuando éste es distinto de cero; el cuarto es la interacción cuadrupolar que actúa cuando $I > 1/2$ y el último es el término Zeeman nuclear. Los últimos dos términos son mucho más pequeños que los primeros, por lo que generalmente no son incluidos; \mathbf{g} , \mathbf{D} , \mathbf{A} y \mathbf{P} son tensores de segundo orden asociados a las respectivas interacciones. La forma tensorial se debe a que en general

estas interacciones son anisotrópicas y las características espectrales que generan dependen de la orientación de la molécula respecto a la dirección en que se miden.

La agrupación de un número finito de dos o más átomos metálicos que pueden estar unidos o no a través de un camino químico origina un ente que en química de coordinación es llamado *cluster*. Ejemplos de ellos son los llamados centros hierro-azufre que pueden presentar distinto número de átomos de Fe (Solomon y col. 2000; Venkateswara Rao y Holm 2003), centros mas complejos como el cluster de Mo-Fe presente en la enzima nitrogenasa (Burgess y Lowe 1996; Seefeldt y col. 2012), el sitio de Cu tetranuclear de la reductasa del óxido nitroso (Rasmussen y col. 2002), e innumerables sistemas sintéticos homo- y heterometálicos con nuclearidades varias (Bencini y Gatteschi 1990; Kahn 1993). Desde el punto de vista magnético un *cluster* es un sistema finito de espines que presentan un número finito de interacciones que serán identificadas con el nombre genérico de interacciones *intracluster*, y que deben ser tenidas en cuenta para definir la energía del *cluster*. El Hamiltoniano asociado a un *cluster* puede escribirse como

$$\hat{H} = \sum_i \mu_B \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{B} + \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \mathbf{D}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_i + \sum_{i>j} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot (-J + \mathbf{D}_{ij}) \cdot \hat{\mathbf{S}}_j + \sum_{i,N} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \mathbf{A}_{iN} \cdot \hat{\mathbf{I}}_N \quad (1.2)$$

En esta ecuación los primeros dos términos son el término Zeeman y el *ZFS* de cada ión que conforma el cluster; el siguiente considera las interacciones entre los espines de los iones que producen la estructura fina y el último la interacción hiperfina entre cada electrón i y cada núcleo N . Las interacciones *intracluster* incluyen la interacción de intercambio isotrópico J , la interacción dipolar magnética, la interacción de intercambio anisotrópico y la de intercambio antisimétrico. Dentro de estas, la interacción de intercambio isotrópico es central ya que definirá el tipo de cluster que se formará. Cuando J es la interacción principal, los niveles de energía se separan en grupos que poseen un spin total S_T , y a cada uno de esos grupos se puede asignar un Hamiltoniano simplificado (Bencini y Gatteschi 1990)

$$\hat{H}_c = \mu_B \hat{\mathbf{S}}_T \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \hat{\mathbf{S}}_T \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{S}}_T + \sum_N \hat{\mathbf{S}}_T \cdot \mathbf{A}_N \cdot \hat{\mathbf{I}}_N \quad (1.3)$$

donde ahora \mathbf{g} y \mathbf{D} corresponden al *cluster* en un determinado estado de spin S_T y son combinaciones de los tensores \mathbf{g}_i y \mathbf{D}_i y \mathbf{D}_{ij} , respectivamente, que dependen de los espines S_i y S_T . Los tensores \mathbf{A}_N también dependen de la combinación de los espines individuales; por ejemplo, en el caso de un dímero de iones equivalentes, $\mathbf{A}_N = \mathbf{A}_{iN}/2$.

La energía de intercambio J tiene su origen en la repulsión interelectrónica entre funciones de onda de dos o más electrones que deben ser antisimétricas; es decir que ante una permutación de los electrones i y j la función de onda debe cambiar su signo. El efecto combinado de estas dos propiedades es que cuando las funciones de onda de dos electrones individuales presentan un solapamiento, sus espines deben acoplarse de forma antiparalela dando lugar a un estado singlete $S = 0$ fundamental, y cuando esas funciones de onda son ortogonales se favorece la orientación paralela de los espines, dando lugar al estado triplete $S = 1$ fundamental. En el primer caso se dice que el acoplamiento es antiferromagnético y en el segundo que es ferromagnético. En la Figura 1.1 se esquematizan los niveles singlete y triplete asociados a un dímero de espines $1/2$.

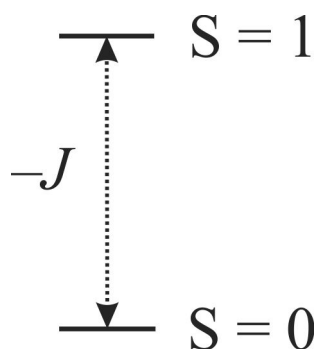


Figura 1.1. Separación entre los estados singlete ($S = 0$) y triplete ($S = 1$) de un dímero de espines $S = 1/2$.

Este resultado puede extenderse a sistemas mayores que presentan más de dos centros interactuantes o sistemas de dos centros que presentan tres o más electrones desapareados. Si el acoplamiento entre todos los espines es ferromagnético, el estado fundamental será el que posee máximo spin total $S_T = s_1 + s_2 + \dots$, si es antiferromagnético el estado fundamental será el de mínimo spin total, $S_T = 0$ o $1/2$, dependiendo del número y valor de los espines individuales s_i , y si existe una combinación de interacciones ferro- y antiferromagnéticas podrán obtenerse estados intermedios de spin. La evaluación del parámetro de intercambio J permite evaluar indirectamente el grado de la interacción transmitida por el camino químico que conecta los centros interactuantes (Kahn 1993).

Las situaciones descritas arriba –centros mononucleares/*clusters*– son situaciones ideales en las que las moléculas discretas no interactúan entre sí. Dependiendo de las características propias del material en que estas moléculas estén

insertas, ellas pueden presentar interacciones cuya magnitud depende del tipo de unión (covalente, puente de H, fuerzas de Van der Waals, etc.), y/o a través de interacciones a distancia conocidas como dipolares, en cuyo caso los Hamiltonianos (1.1) y (1.3) deben ser extendidos para tener en cuenta la energía total del sistema. Estas interacciones se identificarán como *intercentros* o *intercluster* dependiendo de si nos referimos a interacciones entre centros mononucleares o *clusters*.

Dependiendo de la relación entre las interacciones *intracluster* e *intercluster*, las propiedades magnéticas del sistema pueden ser muy similares a las del *cluster* aislado, o cambiar radicalmente, en cuyo caso pasa a formar lo que se denomina sistema extendido. En un sistema extendido las interacciones magnéticas intercentros son capaces de modular o alterar las propiedades de los centros o *clusters* individuales, y en consecuencia es necesario corregir el Hamiltoniano del sistema de la siguiente manera

$$\hat{H} = \sum_{\alpha} \hat{H}_{c\alpha} + \sum_{\alpha > \beta} \hat{S}_{c\alpha} (-J_{\alpha\beta} + \mathbf{D}_{\alpha\beta}) \hat{S}_{c\beta} \quad (1.4)$$

donde los índices α y β indican los centros o *clusters*. El intercambio isotrópico J juega un rol central, ya que produce una modulación de las propiedades de los centros aislados y determina el comportamiento del sistema: tipo mononuclear/*cluster* o extendido. Cuando las interacciones intercentros son predominantes, el sistema se comporta como extendido, mientras que en el caso que sean menores, el sistema presenta características similares a las de los centros mononucleares/*clusters*. La transición desde el punto de vista magnético desde un sistema compuesto por centros mononucleares/*clusters* a un sistema extendido fue estudiada por Anderson (Anderson 1954) con su modelo de angostamiento o colapso por intercambio llamado “modelo de modulación aleatoria de frecuencia” (*random frequency-modulation model*), teoría que será utilizada en este trabajo de Tesis para entender las propiedades de los sistemas que estudiaremos.

1.2 Relevancia de la magnetoquímica en tecnología, biología y química de coordinación.

1.2.1 Tecnología.

Un área de gran desarrollo dentro de la magnetoquímica es sin duda la disciplina conocida como magnetismo molecular (Bencini y Gatteschi 1990; Kahn 1993). Se considera que esta disciplina comenzó con el estudio de las propiedades magnéticas de cristales del compuesto dimérico $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, realizado por Bleaney y

Bowers (Bleaney y Bowers 1952). El estudio del magnetismo molecular involucra la síntesis de sistemas magnéticos que poseen metales de transición y/o radicales orgánicos o inorgánicos, su caracterización estructural, magnética y espectroscópica, el análisis teórico de sus propiedades y fundamentalmente la búsqueda de la comprensión del origen de esas propiedades y de los factores que las afectan. Uno de los objetivos del magnetismo molecular es sintetizar racionalmente compuestos con propiedades magnéticas predecibles (Kahn 1985), y una de las áreas en la que este objetivo es perseguido es el estudio de los magnetos moleculares o de una sola molécula (SMMs – *single-molecule magnets*) (Gatteschi y col. 2006). Estos son moléculas que poseen uno o más centros paramagnéticos y que presentan un momento magnético remanente, al menos por un tiempo determinado, luego de ser sometidos a un campo magnético externo. En general los SMMs poseen un elevado spin S total (Nguyen y col. 2011), lo que implica que si el SMM está compuesto por varios iones paramagnéticos, el acoplamiento J entre ellos debe ser ferromagnético, y además presentan un desdoblamiento a campo cero (ZFS) negativo, características que llevan a que el estado fundamental es el que posee $M_S = S$.

Otra aplicación de los metales de transición paramagnéticos en tecnología, y en particular de complejos de estos metales con ligandos orgánicos, es la espintrónica (Camarero y Coronado 2009). Este es un campo de la electrónica en el que se busca manipular no solo la carga sino el spin de los electrones (o huecos), empleando materiales magnéticos y generando distintos dispositivos como válvulas de spin (SV – *spin valves*) o uniones magnéticas de efecto túnel (MTJ – *magnetic tunnel junctions*). La combinación de SMMs con conductores orgánicos ha abierto nuevas puertas en la fabricación de dispositivos de espintrónica (Candini y col. 2011). Nguyen y col. (Nguyen y col. 2011) señalaron que aplicaciones tecnológicas como la espintrónica requieren del acoplamiento de SMMs mediante la formación de una estructura en la que ese acoplamiento debe ser suficientemente débil para no alterar las propiedades intrínsecas de los SMMs individuales.

1.2.2 Biología.

La biología es sin dudas otra disciplina que ha recibido un gran aporte de la magnetoquímica debido a que esta juega un rol central en la caracterización de sistemas biológicos que contienen cofactores paramagnéticos en su estructura. Los metales de transición forman parte del sitio activo o cumplen roles de centros de transferencia

electrónica de innumerables proteínas que son centrales en los distintos ciclos biológicos que ocurren en la naturaleza. Debido a que muchos de estos metales son paramagnéticos en uno o más estados de oxidación (Cu(II), Fe(III), Mn(II/IV), Ni(II), Mo(V), entre otros), el estudio de sus propiedades e interacciones magnéticas ha proporcionado mucha información sobre la estructura y función de las metaloproteínas. Entre otros, metales como Fe(II/III) y Cu(I/II) participan de las cadenas de transporte de electrones involucradas en la fotosíntesis y en la respiración (Crichton 2008). El centro que cataliza la oxidación del H₂O a O₂ del fotosistema II (PsII) en plantas, algas verdes y cianobacterias es un complejo polinuclear de Mn, O y Ca (Yachandra y col. 1996; McEvoy y Brudvig 2006); el centro catalítico que reduce N₂ a NH₄⁺ en la enzima nitrogenasa, proteína esencial en el ciclo biogeoquímico del N, es un *cluster* que posee varios átomos de Fe y un átomo de Mo, supuestamente involucrado en la unión directa a N₂ y los intermediarios de reacción (Burgess y Lowe 1996; Seefeldt y col. 2012); el Ni forma parte de la enzima NiFe hidrogenasa, enzima esencial en el ciclo del H y que cataliza reversiblemente la reducción de H⁺ a H₂ en muchas bacterias (Lubitz y col. 2007). El Mo cataliza reacciones de óxido reducción que involucran el intercambio de dos electrones y un átomo de O (Enemark y col. 2010; Hille 2010), actuando sobre diversos sustratos (xantina oxidasa, nitrato reductasa, aldehído oxidoreductasa).

1.2.3 Química bioinorgánica y sistemas modelo.

La magnetoquímica ha contribuido también a la disciplina conocida como química bioinorgánica. Los límites de la química bioinorgánica son amplios, involucrando desde el estudio de sistemas inorgánicos que biomimeten sitios metálicos de metaloproteínas hasta el estudio de sistemas inorgánicos con uso farmacéutico (Hall y Hambley 2002). También, la caracterización y estudio de metaloproteínas es usualmente considerada como parte de esta disciplina, sobre todo por aquellos investigadores cuya formación básica es en química inorgánica de coordinación y organometálica. No obstante la amplitud del campo de estudio de la química bioinorgánica, una parte importante de la misma está orientada a la síntesis y caracterización de sistemas modelos biomiméticos.

Un sistema modelo es un compuesto de estructura relativamente simple – comparado con una proteína– que posee alguna característica similar a ésta. Esa característica puede ser su función (modelo funcional), algún aspecto de su estructura (modelo estructural) o alguna característica espectral (modelo espectroscópico). La

utilidad de los sistemas modelo es que pueden ser estudiados en mayor detalle que una proteína, ya sea mediante experimentos en monocristales orientados, o generando familias de compuestos con distintas variantes estructurales, y estudiando el efecto de éstas sobre distintas características espectroscópicas, electroquímicas o funcionales. Estos enfoques también están comenzando a usarse más intensivamente en metaloproteínas a partir de la implementación de técnicas de biología molecular orientadas a realizar mutaciones sitio-dirigidas de determinados residuos aminoacídicos de la proteína (Carrell y col. 2007; Shiga y col. 2012). Un sistema modelo espectroscópico no necesariamente debe tener un sitio metálico de estructura similar, o siquiera el mismo metal que una metaloproteína particular, sino que debe proporcionar alguna información que sea extrapolable, con criterio, al estudio de alguna metaloproteína. Un sistema modelo, o un conjunto de ellos, puede ayudar a comprender ciertas propiedades espectroscópicas, a establecer correlaciones espectro- o magnetoestructurales, o a definir restricciones o rangos de parámetros que pueden ser utilizados en el análisis de espectros de metaloproteínas.

1.3 Técnicas experimentales usadas en magnetoquímica.

Las propiedades magnéticas de los sistemas que contienen centros paramagnéticos pueden ser estudiadas a través de técnicas termodinámicas, como mediciones de magnetización, susceptibilidad magnética o calor específico, en función de campo magnético o temperatura, técnicas espectroscópicas como dicroísmo circular magnético o técnicas de resonancia magnética como resonancia paramagnética electrónica (EPR – *Electron Paramagnetic Resonance*), entre otras. Las mediciones termodinámicas son útiles para determinar interacciones con magnitudes generalmente mayores a 1 K ($\sim 0.7 \text{ cm}^{-1}$), y presentan el inconveniente que interacciones pequeñas (del orden de 2 K o menores) no pueden ser precisamente evaluadas ya que es muy difícil, además de costoso, conseguir experimentalmente temperaturas de ese orden. En compuestos diméricos y oligoméricos o sistemas extendidos estas mediciones son muy útiles para determinar el acoplamiento isotrópico J entre los iones paramagnéticos, y en sistemas que contienen iones como Co(II), Fe(III) o Mn(II) en configuraciones de alto spin lo son para determinar el ZFS de los niveles de spin. Una limitación adicional de esta técnica es que la anisotropía subyacente a la mayor parte de las magnitudes magnéticas no puede ser determinada precisamente. Por el contrario, la resonancia paramagnética electrónica emerge como una técnica que suple este vacío ya que permite

determinar, aún en mediciones en muestras policristalinas, magnitudes anisotrópicas, y permite en ocasiones observar interacciones muy débiles en el rango $\sim 0.0001-0.4 \text{ cm}^{-1}$. Esta técnica aumenta aún su potencial cuando se realizan mediciones en monocristales orientados, ya que permite determinar los autovalores y autovectores de los tensores asociados a las distintas interacciones magnéticas, como el tensor \mathbf{g} , el tensor hiperfino \mathbf{A} o el tensor \mathbf{D} asociado a interacciones entre espines electrónicos. La evaluación de todos estos parámetros, los cuales están involucrados en las ecuaciones (1.1), (1.3) y (1.4), constituyen un problema central, ya que no solo son útiles para determinar las propiedades magnéticas de los sistemas, sino que también se pueden inferir a partir de su análisis detallado distintas propiedades estructurales que no pueden ser determinadas por técnicas convencionales de rayos X (Brondino y col. 2006).

1.4 El ión Cu(II) y el ión Co(II) en configuración de alto spin. Su relevancia como sistemas modelo de iones acoplados por intercambio y su rol en biología.

En este trabajo de Tesis abordamos el caso particular de sistemas formados a partir de iones metálicos relevantes en biología, como son los iones Cu(II) ($S = 1/2$) y el ión Co(II) en configuración de alto spin ($S = 3/2$), y que además originan problemas típicos del magnetismo molecular.

El ión Cu(II) posee un electrón desapareado y sus propiedades magnéticas son bien conocidas, lo que lo hace atractivo para el estudio de interacciones magnéticas entre dos o más espines $S = 1/2$ interactuantes. El ión Cu(II) es el más frecuentemente utilizado en el estudio de interacciones magnéticas debido a que su estado de oxidación estable es paramagnético (la configuración electrónica del ión Cu(II) es $[\text{Ar}]3d^9$, por lo que posee un electrón desapareado), es capaz de formar fácilmente complejos de coordinación con diversos tipos de átomos ligantes, y sus compuestos generalmente presentan señales de EPR en amplios rangos de temperatura, incluyendo la ambiente. Las interacciones magnéticas en compuestos diméricos de Cu(II) pueden llegar a tener magnitudes de cientos de números de onda (Reger y col. 2012), y por supuesto pueden ser infinitamente pequeñas dependiendo de la distancia y los caminos químicos que conecten los iones Cu(II).

Los centros mononucleares y los *clusters* de Cu de distinta nuclearidad están ampliamente difundidos en biología. Existen muchas proteínas que utilizan Cu(I/II) como cofactor, a veces como sitio catalítico, otras como transportador de electrones, y otras como transportador de O_2 . Los sitios de Cu(II) en metaloproteínas se clasifican

(Crichton 2008) como tipo 1 (T1, azul) (plastocianina, azurina, pseudoazurina, nitrito reductasa), tipo 2 (T2), no azul o normal (dioxigenasa, monooxigenasas, nitrito reductasa) y tipo 3 (T3) o binuclear (oxihemocianina, catecol oxidasa, tirosinasa). En la Figura 1.2 se muestran como ejemplo los sitios de Cu de la enzima multicobre oxidasa de la arqueobacteria hipertermófila *Pyrobaculum aerophilum* (Sakuraba y col. 2011), la cual presenta en su estructura sitios de Cu tipo T1, T2, y T3.

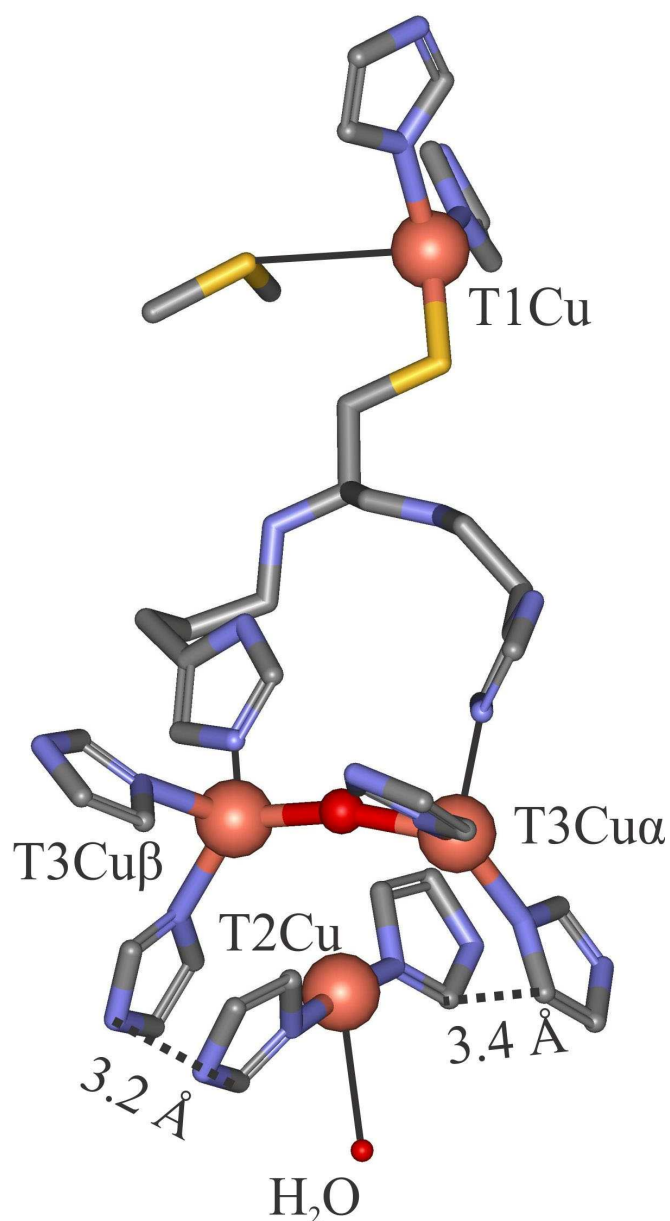


Figura 1.2. Imagen de los centros de Cu tipo 1 (T1Cu), tipo 2 (T2Cu) y tipo 3 (T3Cu), generada a partir del PDB 3AW5. Las líneas punteadas indican las distancias mínimas entre átomos de los anillos imidazol, que sugieren interacciones π - π .

También existen sitios de Cu denominados Cu_A (centro dinuclear de valencia mixta $Cu^{1.5}$ - $Cu^{1.5}$) y Cu_Z (centro tetranuclear de Cu con un puente μ_4 -sulfido).

Recientemente se ha descrito un nuevo sitio de Cu denominado Cu tipo cero, producido por reemplazo del ligando Cys de un sitio de Cu tipo 1 por un ligando aspartato y del ligando Met por residuos Leu, Ile o Phe, mediante mutagénesis sitio dirigida (Lancaster y col. 2009; Lancaster y col. 2012).

En contraste con el ión Cu(II), el ión Co(II) en su configuración de alto spin posee tres electrones desapareados ($S = 3/2$). El efecto conjunto del acoplamiento spin-órbita y el campo cristalino produce un desdoblamiento a campo cero (ZFS) de los niveles de spin en dos dobletes, separados por una energía δ . En la Figura 1.3 se esquematizan estos dobletes asumiendo que el campo magnético es paralelo a la dirección principal del tensor \mathbf{D} que produce el ZFS , en cuyo caso los dobletes se pueden denominar aproximadamente $M_S = \pm 1/2$ y $M_S = \pm 3/2$.

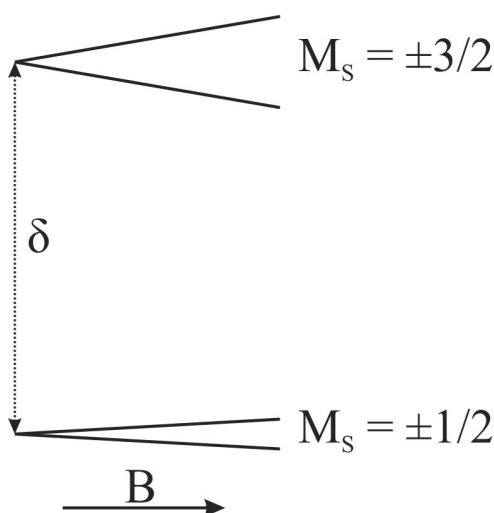


Figura 1.3. Esquema de niveles de spin de ión Co(II) ($S = 3/2$) con ZFS de magnitud δ , en presencia de un campo magnético B .

Esta separación δ es generalmente mucho mayor que la energía asociada a la radiación de microondas en un experimento de EPR, por lo que se observan solamente transiciones dentro del doblete fundamental a las cuales se pueden asociar valores de g' efectivos muy anisotrópicos (ver sección 3.5). Existen expresiones para estos factores g' en función de los factores g reales asociados al spin $S = 3/2$ y del cociente entre los parámetros del tensor \mathbf{D} asociado al ZFS (Pilbrow 1978), así como expresiones para todos estos parámetros en función de parámetros de campo cristalino (Abragam y Pryce 1951; Boča 2006). También existen correlaciones entre la magnitud del ZFS y el número de coordinación (4, 5 o 6) del ión Co(II) (Makinen y col. 1985), aunque han

sido señaladas numerosas excepciones a estas correlaciones (Larrabee y col. 1997). Si bien en los últimos treinta años se han obtenido resultados espectroscópicos y magnéticos en muchos compuestos de Co(II), la correlación entre magnetismo y estructura en sistemas de Co(II) de alto espín se puede considerar, comparada con el ión Cu(II), que está en sus inicios. Por ello una parte de esta Tesis apuntará a buscar estas correlaciones a partir del análisis de resultados hallados por nosotros y otros autores dentro de un marco teórico apropiado.

La participación del ión Co(II) en biología es menor respecto a otros iones como Cu(II) o Fe(II/III). Este ión se encuentra naturalmente en una configuración de bajo spin formando parte del cofactor vitamina B₁₂ (cobalamina), en enzimas como la metionina sintetasa. También se encuentra en metaloproteínas unido directamente a residuos aminoacídicos (Kobayashi y Shimizu 1999). Algunas de estas proteínas son la metionina aminopeptidasa, que se encuentra en animales, levaduras y bacterias, y las proteínas nitrilo hidratasa, glucosa isomerasa, lisina-2,3-aminomutasa, metilmalonil-CoA-carboxitransferasa y adenosiltrifosfato (ATP) sulfurilasa (Gavel y col. 1998), entre otras, que se encuentran en bacterias y hongos.

Un interés adicional para estudiar el ión Co(II) ha sido su uso como sonda espectroscópica sustituyendo al ión Zn(II) en metaloproteínas que contienen este metal (Vallee y Maret 1993; Bennett 2010), como metalo- β -lactamasas (Periyannan y col. 2006; Llarrull y col. 2007; Hawk y col. 2009; Griffin y col. 2011) y aminopeptidasas (Bennett y Holz 1997b; Bennett y Holz 1997a; D'Souza y col. 2000). Esto se debe a que ambos iones poseen similares radios iónicos y electronegatividades y principalmente a que en muchos casos la sustitución mantiene la actividad catalítica. Debido a que las enzimas de Zn(II) son más numerosas que cualquier otro tipo de metaloenzimas, el uso del Co(II) como sonda espectroscópica tiene una gran importancia.

1.5 Objetivos.

El objetivo general de esta Tesis es establecer correlaciones entre magnetismo y estructura en complejos de Cu(II) de tipo 2 y Co(II) de alto spin que puedan ser extrapoladas al estudio de metaloproteínas y al de nuevos materiales magnéticos moleculares. Algunas de las características que se buscan estudiar son el efecto del entorno del ión metálico en los parámetros magnéticos como el tensor \mathbf{g} , el tensor hiperfino \mathbf{A} , y en el caso particular del ión Co(II), el tensor \mathbf{D} que da lugar al *ZFS*, y la capacidad de distintos caminos químicos para transmitir interacciones magnéticas

comparables con las que se observan en proteínas de transferencia electrónica. El trabajo implica el desarrollo de modelos fisicoquímicos apropiados que permitan evaluar todas estas propiedades de manera precisa.

Para los sistemas de Cu(II) nos propusimos los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar un centro dimérico de Cu(II) en un estado magnéticamente concentrado y uno diluido mediante espectroscopía de EPR en monocristales orientados y en muestras policristalinas.
- Determinar las interacciones magnéticas que presenta el compuesto y analizarlas en el contexto de modelos físicos apropiados.
- Analizar mediante modelos físicos apropiados la transición desde el estado *cluster* a sistema extendido.
- Correlacionar la magnitud de estas interacciones con los caminos químicos que las transmiten, comparar los resultados con los obtenidos por otros autores y establecer correlaciones que sean extrapolables a otros sistemas.

Para los sistemas de Co(II) de alto espín nos propusimos los siguientes objetivos específicos:

- Sintetizar, cristalizar y caracterizar compuestos de Co(II) magnéticamente concentrados y diluidos, estudiar muestras policristalinas y monocristalinas de estos compuestos mediante técnicas espectroscópicas como UV-vis y EPR, y magnéticas como magnetización dependiente de campo magnético y susceptibilidad magnética dependiente de temperatura.
- Desarrollar un modelo que describa los niveles energéticos electrónicos y magnéticos de los electrones *3d* del ión Co(II) de alto spin a partir de la teoría de campo cristalino usando distintos niveles de aproximación y utilizarlo para analizar los resultados propios y de otros, buscando establecer correlaciones que permitan determinar características estructurales a partir de datos espectroscópicos.
- Analizar interacciones magnéticas entre iones Co(II) en los compuestos sintetizados, con el fin de asociar la magnitud de estas interacciones con caminos químicos específicos.

1.6 Organización de la Tesis.

Esta Tesis cuenta con siete capítulos incluyendo Introducción. El segundo capítulo, Materiales y Métodos, describirá la síntesis y cristalización de los compuestos estudiados, su identificación y caracterización estructural, y la forma en que fueron realizadas las mediciones magnéticas y espectroscópicas, con énfasis en las mediciones de EPR. Como en esta Tesis se hizo un uso extenso de la programación en Matlab[®] para el análisis, simulación y ajuste de los resultados, así como para realizar predicciones a partir de modelos teóricos, y en particular del paquete EasySpin para simular espectros de EPR, describiremos brevemente el funcionamiento de los programas utilizados más importantes.

En el tercer capítulo, Teoría, se describirán principios básicos de EPR, como el formalismo del Hamiltoniano de spin y algunos más avanzados como la teoría de colapso por intercambio desarrollada por Anderson (Anderson 1954), la teoría de campo cristalino aplicada al ión Cu(II) y al ión Co(II) de alto spin, y el cálculo de propiedades magnéticas.

El cuarto capítulo, Cu(tda)phen y Zn(Cu)(tda)phen, tratará sobre el estudio de las propiedades e interacciones magnéticas del compuesto dimérico de Cu(II) Cu(tda)phen y de su análogo isoestructural de Zn(II) dopado con Cu(II) mediante EPR. Analizaremos las propiedades magnéticas de los iones Cu(II) y las interacciones intra- e interdiméricas. Utilizaremos el modelo de angostamiento por intercambio desarrollado por Anderson (Anderson 1954), el cual extenderemos para considerar las distribuciones estadísticas de estados de spin en los dímeros.

El quinto capítulo, Co(II)Fumarato y Zn(II)Co(II)Fumarato, tratará sobre las propiedades espectroscópicas y magnéticas del ión Co(II) en un entorno octahédrico distorsionado. Estudiaremos el sistema magnéticamente concentrado Co(II)Fumarato, y su análogo isoestructural de Zn(II) dopado con Co(II) a través de espectroscopía electrónica, mediciones magnéticas y espectroscopía de EPR en muestras policristalinas y monocristalinas orientadas. Analizaremos también las interacciones magnéticas entre iones Co(II), compararemos los resultados con los reportados por otros autores y discutiremos las propiedades magnéticas del ión Co(II) a través de un modelo de campo cristalino. El propósito final es establecer correlaciones que resulten útiles en el análisis de resultados de EPR en metaloproteínas sustituidas con Co(II).

En el sexto capítulo, Discusión General, se discutirán los resultados obtenidos en los capítulos 4 y 5 y se compararán con los obtenidos por otros autores, a los fines de

establecer conclusiones generales que puedan ser aplicadas al estudio de otros sistemas bioinorgánicos y metaloproteínas.

Finalmente, en el séptimo capítulo, Conclusiones, sintetizaremos las conclusiones generales obtenidas en este trabajo de Tesis y las perspectivas de trabajos futuros.

La Bibliografía se encuentra al final ordenada alfabéticamente por autor.

Capítulo 2

Materiales y Métodos

Capítulo 2

Materiales y Métodos

2.1 Síntesis y cristalización.

2.1.1 Cu(tda)phen.

Los cristales de Cu(tda)phen fueron originalmente provistos por la Dra. Mireille Perec, del INQUIMAE, FCEN, UBA. Cuando fue necesario obtener nuevos cristales estos fueron sintetizados siguiendo el procedimiento publicado (Baggio y col. 1999). Se disolvieron por separado 0.900 g (4.5 mmol) de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 50 ml de H_2O deionizada, 1.800 g (12.0 mmol) de ácido tiodiacético ($\text{S}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H})_2$) en 20 ml de H_2O y 0.900 g (5.0 mmol) de 1,10-fenantrolina en 30 ml de una mezcla 1:1 EtOH/ H_2O . Se mezcló la solución de acetato de cobre con la de ácido tiodiacético y luego se agregó la solución de 1,10-fenantrolina. La solución resultante posee un color azul profundo y $\text{pH} = 4$. Esta solución fue filtrada con una membrana de acetato de celulosa (Sartorius) de 0.22 μm de tamaño de poro, y se la dejó evaporar lentamente en un vaso de precipitados de 100 ml tapado con un papel. Al cabo de un día aparecieron en la solución cristales prismáticos de sección rómbica y color azul verdoso profundo. Estos cristales fueron filtrados con una membrana de acetato de celulosa de 0.22 μm de tamaño de poro, lavados con una pequeña cantidad de agua fría, secados al aire y almacenados en cajas de Petri plásticas en un lugar seco.

2.1.2 Zn(Cu)(tda)phen.

Para obtener el compuesto Zn(II)(tda)phen dopado con Cu(II) se prepararon soluciones equimolares de Cu(tda)phen y Zn(tda)phen mediante el procedimiento descrito en la sección 2.1.1 (la fuente de Zn(II) fue $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), usando la mitad de las concentraciones utilizadas en la preparación de Cu(tda)phen puro. Estas soluciones fueron filtradas con membranas de acetato de celulosa de 0.22 μm de tamaño de poro y luego fueron mezcladas en proporciones 1:5, 1:8, 1:10 y 1:30 Cu:Zn. Al cabo de pocos días aparecieron cristales celeste pálidos, morfológicamente idénticos a los de Cu(tda)phen, los cuales fueron filtrados con una membrana de acetato de celulosa, lavados con una pequeña cantidad de agua fría, secados al aire y almacenados en cajas de Petri plásticas en un lugar seco. También se obtuvieron cristales de Zn(tda)phen puros.

2.1.3 Co(II)Fumarato.

Con el fin de obtener cristales de Co(II)Fumarato se disolvieron 10 mmol (2.91 g) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 10 mmol (1.16 g) de ácido fumárico en 30 ml de H_2O destilada. La solución se llevó a pH 3.5 agregándole una solución 0.1 M de NaOH, luego se filtró utilizando una membrana de nitrato de celulosa de 0.22 μm de tamaño de poro, y se dejó evaporar lentamente en un vaso de precipitados tapado con un papel. Al cabo de pocos días aparecieron cristales rojos con forma de bloques rómbicos. Estos cristales fueron filtrados, lavados con una pequeña cantidad de H_2O destilada, secados al aire y guardados en cajas de plástico.

2.1.4 Zn(II)Co(II)Fumarato.

Se prepararon dos soluciones mediante el mismo procedimiento usado para Co(II)Fumarato, una de ellas utilizando $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y la otra reemplazando la sal de Co(II) con una cantidad equimolar de $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Estas soluciones fueron llevadas a pH 3.5 agregando a ambas iguales volúmenes de solución 0.1 M de NaOH, de manera de mantener iguales concentraciones de Co(II) y Zn(II). Luego estas soluciones fueron mezcladas en proporciones volumétricas 1:10, 1:20 y 1:30 (Co:Zn), fueron filtradas y dejadas evaporar lentamente. Al cabo de varias semanas aparecieron en algunos de los vasos de precipitado cristales rosados de sección rómbica, de tono más intenso cuanto más concentrada en Co(II) era la solución. Estos cristales fueron separados de la solución y almacenados en cajas de plástico.

2.2 Identificación de las estructuras cristalinas.

2.2.1 Difracción de rayos X de monocristal.

2.2.1.1 Cu(tda)phen.

La estructura cristalina de Cu(tda)phen fue determinada por Difracción de Rayos X de monocristal y fue publicada anteriormente (Baggio y col. 1999). Su código en la Base de Datos Cristalográfica de Cambridge es BEBQII.

2.2.1.2 Zn(tda)phen.

La estructura cristalina de Zn(tda)phen fue determinada por el Dr. Baggio, mediante difracción de rayos X en un monocristal. Fue utilizado un difractómetro Oxford Diffraction modelo Gemini A sito en el INQUIMAE, FCEN, UBA. Los datos cristalográficos y los parámetros experimentales se presentarán en el Capítulo 4.

2.2.2 Difracción de rayos X de polvo.

Los monocristales obtenidos de Co(II)Fumarato puro y Zn(II)Co(II)Fumarato en concentraciones 1:10 (ZnCoFum33) y 1:30 (ZnCoFum22) fueron identificados mediante experimentos de difracción de rayos X de polvo (DRX) en muestras finamente molidas. Se utilizó un difractómetro Shimadzu XD-D1 perteneciente al Centro Nacional de Catálisis (CENACA), ubicado en la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral. Las muestras se obtuvieron moliendo finamente monocristales, y colocando este polvo dentro de una cavidad cilíndrica de 15 mm de diámetro por 1 mm de profundidad grabada en una placa rectangular de vidrio de 35 × 55 mm. Se compactó el polvo con una espátula para generar una superficie plana de muestra nivelada con la placa de vidrio. Como fuente de rayos X se utilizó un ánodo de Cu ($\lambda = 1.54$ nm), y se realizaron barridos en la configuración $\theta:2\theta$, es decir, rotando la muestra un ángulo θ y el detector un ángulo 2θ , desde un ángulo inicial $2\theta = 40^\circ$ o 50° hasta un ángulo final $2\theta = 10^\circ$ a una velocidad de $2^\circ/\text{min}$. La identificación de los compuestos se realizó por comparación visual de los difractogramas obtenidos con los simulados a partir de los archivos cristalográficos correspondientes utilizando el programa Mercury. El Departamento de Física de la Facultad cuenta con una sublicencia del uso de la base de datos cristalográfica de Cambridge, a través del Instituto Rocasolano, Madrid, España.

2.3 Mediciones de magnetización $M(H)$ y susceptibilidad magnética $\chi(T)$.

2.3.1 Co(II)Fumarato.

Se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura ($\chi(T)$), a campo magnético constante $H = 500$ Oe y temperaturas entre 2 y 300 K, y de magnetización en función del campo magnético ($M(H)$), a $T = 2$ K y H de 0 a 5 T, a muestras policristalinas de Co(II)Fumarato. Estas mediciones fueron realizadas por el Dr. Alberto Rizzi en colaboración con el Dr. Octavio Peña, de la Universidad de Rennes 1, Francia, mediante el método de inducción utilizando un magnetómetro *Quantum Design PPMS (Physical Property Measurement System – Sistema de Medición de Propiedades Físicas)* con una bobina superconductor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device – Dispositivo superconductor de interferencia cuántica*). La muestra, consistente en monocristales finamente molidos, fue colocada en una cápsula de gelatina cuyo momento magnético fue medido previamente, y esta fue introducida en la sonda del equipo.

El cálculo de las propiedades magnéticas en función del campo magnético y la temperatura y el ajuste de los modelos a los resultados experimentales fueron realizados utilizando programas de Matlab de desarrollo propio, según la metodología que se describirá en la sección 3.9 y a partir de los modelos definidos en el Capítulo 5.

2.4 Espectroscopía UV-Visible en monocristal.

2.4.1 Zn(II)Co(II)Fumarato.

Se realizaron mediciones de espectroscopía UV-Visible en un monocristal de Zn(II)Co(II)Fumarato (1:20) de aproximadamente $8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$, en el rango 250-1100 nm utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 20. Para esto se fijó el cristal con cinta adhesiva a una chapa metálica de $1 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ con un orificio circular de 2 mm de diámetro en su centro, de manera que sobre el orificio quedaran dos caras opuestas del cristal. Esta chapa poseía una base que permitió introducirla dentro de una cubeta común de cuarzo de 1 cm de paso óptico, y la cubeta se introdujo en el espectrofotómetro. Como blanco se utilizó la cubeta con la chapa sin el cristal, ya que no fue posible obtener cristales puros de Zn(II)Fumarato del tamaño necesario.

2.5 Determinación de la morfología de los cristales.

La determinación de la morfología de un cristal implica encontrar a cuales planos cristalinos corresponden sus caras macroscópicas, permitiendo conocer la orientación de los ejes de la celda unitaria respecto en el cristal. Es necesario para poderlo orientar adecuadamente en un experimento de EPR de monocristal y adquirir espectros en planos cristalinos. Esto último permite asignar a direcciones cristalinas y moleculares las magnitudes tensoriales cuya variación angular se determina a partir de los espectros de EPR. La determinación de la morfología se realiza midiendo ángulos entre caras adyacentes del cristal y comparándolos con ángulos entre planos de Miller. Los planos de Miller se definen según donde intersecan a los ejes a , b y c de la celda unitaria de un cristal. Para esto se definen tres índices denominados h , k y l , que son los recíprocos de la fracción en la que un plano de Miller corta a un eje dado. Por ejemplo, el plano cristalino ab se escribe en notación de Miller como (001), ya que interseca en el infinito a los ejes a y b , pero interseca en $z/c = 1$ al eje c (también lo interseca en $z/c = 0, 2, \text{etc.}$, pero todos los planos paralelos poseen los mismos índices de Miller). Como un segundo ejemplo, el plano (101) es paralelo al eje b y corta a los ejes a y c en x/a y $z/c = 1$.

La medición de los ángulos entre caras se realizó utilizando un microscopio Carl Zeiss Axiolab equipado con una platina goniométrica y un ocular con líneas guía. Alineando estas guías con los perfiles de las distintas caras mediante rotación de la platina, se pudieron conocer los ángulos entre éstas.

Los compuestos estudiados en esta Tesis pertenecen al sistema monoclinico, y por lo tanto poseen un eje de simetría –el eje b –, alrededor del cual la celda unitaria posee simetría de rotación de 180° . Por lo tanto cualquier plano que contenga al eje b es simétrico respecto a ese eje, y cuando se realizan mediciones de EPR rotando el cristal en planos que lo contienen, los espectros muestran esa simetría, hecho que fue explotado en todos los casos. También, debido a que los cristales pertenecen al sistema monoclinico, los ejes a y c forman un ángulo distinto a 90° , y resulta útil definir un nuevo eje a^* o c^* , perpendicular a los otros ejes.

2.6 Mediciones de Resonancia Paramagnética Electrónica.

2.6.1 Descripción del espectrómetro de EPR.

Un espectrómetro de EPR de banda continua (CW-EPR) está compuesto por varios elementos. Uno de ellos es un electroimán que genera un campo magnético homogéneo sobre la muestra, y permite variar la intensidad de ese campo en un rango determinado, generalmente de 0 a 1.5 T. Este electroimán consiste en dos bobinados de caño de cobre por el cual circula agua refrigerante, dispuestos alrededor de un núcleo de hierro con forma de doble C, con los dos extremos apuntando hacia el centro, de manera de generar entre estas piezas polares un campo lo más homogéneo posible. En la Figura 2.1 se muestra un esquema simplificado de un espectrómetro de EPR de onda continua. La muestra se coloca, generalmente en el extremo de un tubo de cuarzo de 4 mm de diámetro externo, dentro de una cavidad de resonancia situada entre las piezas polares del electroimán. Esta cavidad se encuentra conectada con la fuente y el detector a través de una guía de ondas. Las dimensiones de la cavidad y la guía están optimizadas para transmitir y almacenar radiación de microondas de una longitud característica, que para Banda X ($\nu \sim 9.5$ GHz) es $\lambda \sim 3$ cm y para Banda Q ($\nu \sim 34$ GHz) es $\lambda \sim 1$ cm. La fuente de microondas en los espectrómetros más antiguos consistía en una válvula llamada Klystron, pero actualmente se utiliza un dispositivo de estado sólido llamado diodo Gunn (Weil y Bolton 2007).

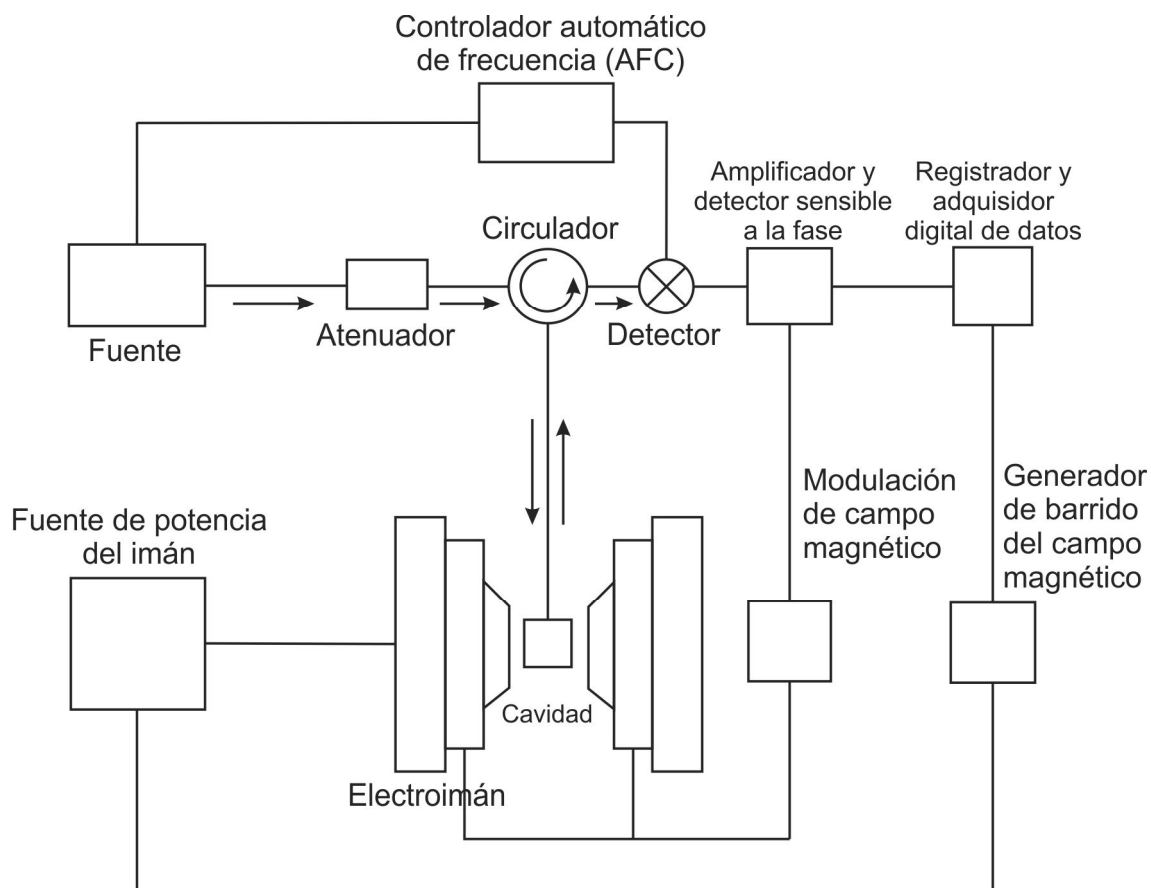


Figura 2.1. Diagrama de un espectrómetro de EPR de onda continua. La fuente de microondas, el atenuador y el sistema de detección forman parte de un módulo conectado a la cavidad por una guía de ondas. El laboratorio cuenta con una fuente de Banda X (9.5 GHz) y una de Banda Q (34 GHz). Las bobinas de modulación se encuentran incorporadas a la cavidad de Banda X o se colocan externamente a la cavidad de Banda Q. La fuente de potencia constituye un módulo separado, y todo el sistema está controlado por una consola conectada a una computadora personal y controlada por un programa de adquisición. En la cavidad resonante se pueden introducir sistemas criostáticos y acoplarle un goniómetro para realizar experimentos en monocristales orientados.

El detector es un diodo Schottky cristalino, y se utiliza un circulador para conducir la radiación incidente desde la fuente hasta la cavidad, y la reflejada desde la cavidad al detector. A este esquema se suman una serie de características, como la modulación del campo magnético estático superponiéndole un campo variable más débil, con el fin de detectar la señal modulada y mejorar la relación señal/ruido, filtros electrónicos, sistemas de atenuación de la radiación incidente, sistema de control automático de frecuencia y sistemas de adquisición y control computarizado de muchos de los parámetros operativos. Adicionalmente se pueden incluir accesorios como goniómetros para rotar la muestra, criostatos de He o N₂ líquido, con los cuales contamos, u otros. Los sistemas criostáticos cuentan con un Dewar, un recipiente de cuarzo de doble pared, que se inserta dentro de la cavidad y dentro del cual se introduce el tubo de EPR normalmente. Poseen sistemas de medición y control de la temperatura,

utilizando resistencias para evaporar He o N₂ y calentarlo a la temperatura deseada. Los sistemas de N₂ se pueden utilizar en el rango de 100 K a 350 o 400 K, y los de He en el rango de 4 K a 300 K.

2.6.2 EPR en muestras policristalinas.

Las mediciones de EPR en muestras policristalinas de Cu(tda)phen y Zn(Cu)(tda)phen fueron realizadas en el espectrómetro Bruker EMX-Plus del Departamento de Física, FBCB, UNL, a temperatura ambiente y 9.5 GHz (Banda X). Las mediciones en muestras policristalinas de Zn(II)Co(II)Fumarato a 9.5 GHz (Banda X), fueron realizadas en un rango de temperatura de 4 a 160 K, utilizando el espectrómetro Bruker EMX-Plus equipado con un crióstato de flujo continuo de He líquido, marca Oxford Instruments. Se realizó un estudio de saturación de la señal de EPR de Zn(II)Co(II)Fumarato tomando espectros de EPR con distintas potencias de microonda, desde 0 dB (200 mW) hasta 60 dB (200 nW) de atenuación, y a seis temperaturas, desde 3.9 K hasta 13 K.

2.6.3 EPR en monocristales orientados.

Los cristales de Cu(tda)phen, Zn(Cu)(tda)phen y Zn(II)Co(II)Fumarato fueron adheridos con una fina capa de grasa de vacío siliconada a cubos de KCl de aproximadamente 1-1.5 mm de lado, los que a su vez fueron adheridos a cuñas triangulares prismáticas de Rexolite, fabricadas con ángulos apropiados para orientar los planos cristalinos de cada cristal con un sistema experimental *xyz*. La fabricación de estas cuñas responde a la determinación de la morfología de cada cristal realizada como se describió en la sección 3.5. El cristal de Co(II)Fumarato no requirió una cuña. La orientación particular de cada cristal será explicada en las secciones 4.3 y 5.3 en las cuales se describen las determinaciones de las morfologías previamente a la presentación de los resultados espectroscópicos. Cada cristal, montado en una cuña o en un cubo de KCl fue colocado sobre un pedestal cilíndrico de Rexolite, como se muestra esquemáticamente para un cristal de Zn(II)Co(II)Fumarato en la Figura 2.2. El pedestal se introdujo a modo de tapón en un tubo de EPR de cuarzo de 3 mm de diámetro interno (4 mm de diámetro externo), y el tubo fue insertado solidario a un goniómetro dentro de la cavidad resonante del espectrómetro de EPR. De esta manera, la rotación del goniómetro permitió variar la orientación de los ejes que definen un plano cristalino respecto al campo magnético **B** externo.

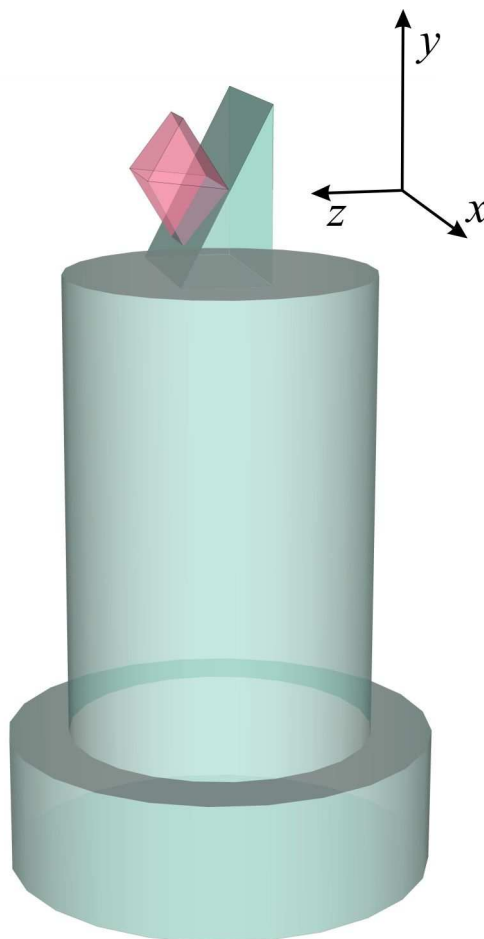


Figura 2.2. Imagen de un cristal de Zn(II)Co(II)Fumarato montado sobre una cuña de Rexolite montada a su vez sobre un pedestal de Rexolite de aproximadamente 3 mm de diámetro en su sección angosta. El sistema de coordenadas está asociado a la cuña. El pedestal se introduce en el extremo de un tubo de EPR que se coloca solidario a un goniómetro en la cavidad resonante del EPR, de manera que el campo magnético \mathbf{B} apunta en esta figura en la dirección z .

En la Figura 2.2 el cristal puede ser rotado respecto a \mathbf{B} en el plano zx . Apoyando el cubo de KCl o las cuñas sucesivamente sobre tres caras ortogonales permitió adquirir espectros para múltiples orientaciones del campo magnético en tres planos experimentales xy , zx y zy . El conocimiento de la morfología y el uso de las cuñas permitió asignar en cada caso las direcciones x , y y z con ejes cristalinos como a , b o c o con direcciones conocidas respecto a esos ejes.

2.7 Programas informáticos

En este trabajo de Tesis se ha hecho un uso extensivo del entorno Matlab[®], así como del paquete EasySpin (Stoll y Schweiger 2006). El esquema general de trabajo de la mayoría de los programas de tratamiento, análisis o simulación de espectros de EPR u otros resultados experimentales se esquematiza en la Figura 2.3.

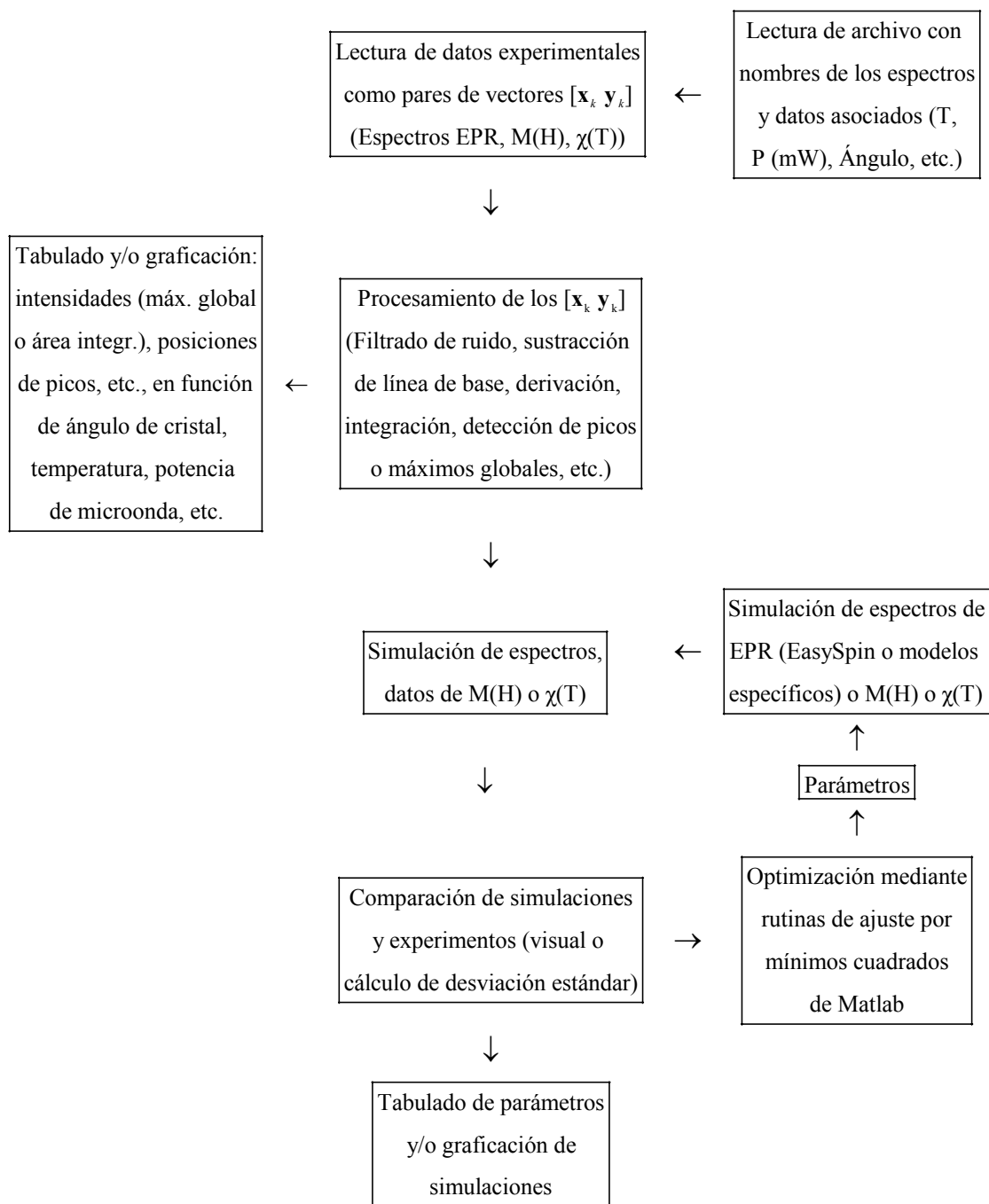


Figura 2.3. Esquema general de la mayoría de los programas utilizados en el procesamiento, análisis, simulación y ajuste de resultados espectroscópicos o magnéticos.

El paquete EasySpin posee una función denominada *pepper* capaz de simular espectros de muestras con espines en condiciones estáticas como monocristales, polvos o soluciones congeladas. Esta función parte de la definición de un sistema de espines y un conjunto de parámetros (tensoriales) asociados a esos espines, los que permiten definir un Hamiltoniano para el sistema. Con estos datos el programa construye una matriz de energía, función de los parámetros provistos y del campo magnético. Se

definen además parámetros experimentales como el intervalo de barrido de campo magnético, la frecuencia de la microonda, la orientación del campo magnético respecto al sistema de coordenadas definido a través de los parámetros tensoriales provistos, temperatura, etc. La función *pepper* diagonaliza numéricamente la matriz de energía para un valor de campo magnético B_0 incluido en el intervalo, y verifica si existen diferencias entre autovalores E_i y E_j tales que $E_j - E_i = h\nu$ (dentro de determinado criterio de corte) siendo ν la frecuencia de microonda. Si existe una transición posible, se calcula su intensidad a partir de los autovectores \mathbf{v}_i y \mathbf{v}_j , según las ecuaciones descritas en el artículo de Stoll y Schweiger (Stoll y Schweiger 2006). Para encontrar los campos resonantes B_1 , B_2 , etc., el programa realiza una búsqueda de segmentación adaptativa del intervalo de campo, la cual es muy eficiente y minimiza el número de pruebas necesarias para encontrar todos los campos resonantes (*eigencampos*). Si la simulación se realiza para un espectro de monocristal, la orientación del campo magnético \mathbf{B} debe ser definida por el usuario, a través de tres ángulos de Euler. Si estos no son definidos, el programa genera un espectro de polvo, en el cual se realiza una suma de espectros correspondientes a una grilla de orientaciones, dadas por valores de ángulos de Euler. Estos espectros son sumados con un peso apropiado para distribuir uniformemente las orientaciones en una esfera.

Capítulo 3

Teoría

Capítulo 3

Teoría

3.1 Fundamentos de espectroscopía de Resonancia Paramagnética Electrónica.

3.1.1 El fenómeno de resonancia.

El fenómeno de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) consiste en la separación de los niveles energéticos de spin de un átomo o molécula paramagnética mediante la aplicación de un campo magnético \mathbf{B} , y la inducción de transiciones entre esos niveles mediante la aplicación de radiación electromagnética. La frecuencia de la radiación aplicada se encuentra en el rango de las microondas.

Las energías de los distintos niveles de spin en un átomo o molécula pueden ser calculadas utilizando el concepto de Hamiltoniano efectivo de spin (Abragam y Bleaney 1970; Bencini y Gatteschi 1990; Weil y Bolton 2007). Este Hamiltoniano efectivo depende sólo de variables de spin, y actúa sobre un subconjunto pequeño de estados entre todos los estados electrónicos de la molécula. Utiliza un conjunto de parámetros cuyos valores dependen de distintas magnitudes que aparecen en el Hamiltoniano completo de la molécula.

Una forma general en la que se puede definir el Hamiltoniano de spin, sin considerar la interacción cuadrupolar o el efecto Zeeman nuclear es (Weil y Bolton 2007)

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \mu_B \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{B} + \sum_i \sum_N \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \mathbf{A}_{iN} \cdot \hat{\mathbf{I}}_N + \sum_{i,j} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \mathbf{D}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \quad (3.1)$$

donde \mathbf{g}_i es el tensor \mathbf{g} del spin electrónico i , \mathbf{A}_{iN} es el tensor que describe la interacción hiperfina entre el spin electrónico i y el spin nuclear N , \mathbf{D}_{ij} es el tensor que describe la interacción entre los espines electrónicos i y j , \mathbf{B} es el campo magnético, $\hat{\mathbf{S}}$ e $\hat{\mathbf{I}}$ son los operadores de spin electrónico y nuclear respectivamente, y μ_B es el magnetón de Bohr.

3.2 Origen de la anisotropía del tensor \mathbf{g} .

El factor g de un electrón libre es $g_e = 2.0023$, pero cuando el electrón se encuentra en un orbital (atómico) que posee un momento angular orbital M_L distinto de cero, la contribución de éste al momento angular de spin del electrón, a través del acoplamiento spin-órbita, da lugar a que el valor de g efectivo, medido a partir de la posición de la resonancia, se desvíe del valor del electrón libre, y se vuelva en general anisotrópico. Esto se puede describir físicamente de la siguiente manera

$$\langle \varphi, M_S | \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + (\hat{\mathbf{L}} + g_e \hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} | \varphi, M_S \rangle \Rightarrow \langle M_S | g \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{B} | M_S \rangle$$

donde φ es un orbital que se puede expresar como una sumatoria de orbitales atómicos pertenecientes tanto en el átomo paramagnético (en nuestro caso un ión Cu(II) o Co(II)) como en sus ligandos o átomos enlazados. En situaciones de simetría menor que cúbica los valores medios de los operadores \hat{L}_u ($u = x, y, z$) aplicados a la parte orbital φ de la función de onda no serán en general iguales, lo que da lugar a la anisotropía en g .

3.2.1 Campo cristalino.

Cuando un ión se encuentra coordinado a uno o más ligandos, ya sean iones o moléculas neutras, se deben considerar las repulsiones entre electrones del ión central, las repulsiones con los electrones de los ligandos, las atracciones hacia los núcleos y las interacciones spin-órbita correspondientes. El resultado es la formación de orbitales moleculares en los que en principio participan todos los electrones del complejo formado. La predicción de las propiedades físicas, químicas y espectroscópicas del sistema puede realizarse mediante distintos niveles de cálculo, que incluyen la teoría de campo cristalino, de campo de ligandos (Abragam y Bleaney 1970; Pilbrow 1990) y los cálculos de estructura electrónica que utilizan métodos como la *Teoría de Funcional Densidad* (DFT), *Interacción de Configuraciones* (CI), entre otros (Neese 2007; Neese 2009). La teoría más simple sin duda es la de campo cristalino. Esta teoría se basa en considerar el efecto que tiene en los electrones del ión central el potencial electrostático producido por los ligandos. Inicialmente la teoría se desarrolló considerando los ligandos como cargas puntuales, aunque luego se introdujeron generalizaciones como incluir los momentos dipolares y superiores de los ligandos o factores de covalencia empíricos. El poder de esta teoría reside en su explotación de la simetría, ya que las consideraciones simétricas permiten separar en grupos los orbitales con distinta simetría, produciendo un esquema cualitativo de las configuraciones y niveles de energía. Sin embargo, la teoría puramente electrostática falla en predecir las magnitudes de los desdoblamientos de energía, y por lo tanto en los casos en que es útil siempre se deben determinar empíricamente sus parámetros relevantes.

Si un ión metálico se encuentra rodeado por M cargas puntuales Q_j , con coordenadas \mathbf{r}_j , tomando el origen como la posición del ión, cada uno de sus electrones experimenta un potencial electrostático dado por

$$\hat{V}_{CC} = \frac{e}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^M \frac{Q_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|}$$

donde el subíndice CC significa campo cristalino, el vector \mathbf{r} representa la posición del electrón y ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío. Este potencial puede ser expandido en una serie de potencias de x , y y z o de armónicos esféricos Y_l^m . En ambos casos se puede utilizar la equivalencia de operadores (Abragam y Bleaney 1970) para escribir el potencial como una serie de operadores \hat{O}_k^q (donde para orbitales d $k = 0, 2, 4, \dots$ y $q = 0, 2, \dots, k$), los cuales son funciones de los operadores de momento angular \hat{J}_x , \hat{J}_y y \hat{J}_z , donde \hat{J} representa el momento angular orbital \hat{L} , el momento angular de spin \hat{S} , o el momento angular total $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$. Algunos de estos operadores se escriben a continuación

$$\hat{O}_2^0 = 3 \cdot \hat{J}_z^2 - J(J+1)$$

$$\hat{O}_2^2 = \frac{1}{2}(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2)$$

$$\hat{O}_4^0 = 35 \cdot \hat{J}_z^4 - 30 \cdot J(J+1) \hat{J}_z^2 + 25 \cdot \hat{J}_z^2 - 6 \cdot J(J+1) + 3 \cdot J^2(J+1)^2$$

$$\hat{O}_4^2 = \left\{ (7 \cdot \hat{J}_z^2 - J(J+1) - 5) (\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) \right\}_S$$

$$\hat{O}_4^4 = \frac{1}{2}(\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4)$$

donde el subíndice S indica el producto simetrizado. Estos son todos los operadores que son necesarios para describir las propiedades de electrones d ($l = 2$) en un entorno de simetría ortorrómbica o mayor. Sólo los operadores pares respecto a la inversión pueden afectar a estos electrones, ya que los orbitales d son pares.

3.2.1.1 Campo cristalino octahédrico.

El operador correspondiente al campo cristalino octahédrico es función del parámetro Dq . Para un ión metálico que se encuentra rodeado por seis cargas puntuales de valor $-Ze$ distribuidas en los vértices de un octaedro centrado en el ión metálico, a una distancia a del ión central, el parámetro Dq se escribe (Lever y Solomon 1999)

$$Dq = \frac{1}{6} Ze^2 \left(\overline{\frac{r^4}{a^5}} \right)$$

La barra indica el valor medio de la variable tomado sobre la función de onda en la que se encuentra el electrón. Es conocido que la evaluación de las expresiones de campo cristalino utilizando funciones de onda hidrogenoides, incluso extendiendo el

modelo para incluir una distribución espacial de la carga de los ligandos, no reproduce las separaciones de energía observadas experimentalmente por espectroscopía electrónica. Por esta razón el parámetro Dq se considera fenomenológico, y sirve para realizar una descripción cualitativa del esquema de niveles de energía de un ión de transición. Sin embargo, la expresión de Dq dada más arriba indica que su valor es positivo si uno considera su efecto sobre los electrones de una capa parcialmente llena.

La configuración electrónica del ión Cu(II) es $[\text{Ar}]3d^9$ y la del ión Co(II) es $[\text{Ar}]3d^7$; el primero posee un hueco y el segundo tres. Debido a la equivalencia electrón-hueco (Abragam y Bleaney 1970), la capa exterior del ión Cu(II) puede ser considerada como $3d^1$ y la del ión Co(II) como $3d^3$, invirtiendo el orden de los niveles de energía desdoblados por el campo cristalino. Esto implica que para ambos iones en un entorno octahédrico el parámetro Dq es negativo.

El potencial octahédrico tiene asociado el siguiente operador equivalente (Ballhausen 1962; Pilbrow 1990)

$$\hat{V}_{Oct} = (Dq/12) \{ \hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4 \} \quad (3.2)$$

Sus elementos de matriz entre las funciones (l, m_l) se pueden encontrar en el capítulo 4 del libro de Ballhausen (Ballhausen 1962) y son

$$\begin{aligned} \langle (2, \pm 2) | \hat{V}_{Oct} | (2, \pm 2) \rangle &= Dq \\ \langle (2, \pm 2) | \hat{V}_{Oct} | (2, \mp 2) \rangle &= 5Dq \\ \langle (2, \pm 1) | \hat{V}_{Oct} | (2, \pm 1) \rangle &= -4Dq \\ \langle (2, 0) | \hat{V}_{Oct} | (2, 0) \rangle &= 6Dq \end{aligned}$$

3.2.1.2 Campo cristalino tetragonal.

El campo cristalino tetragonal se obtiene cuando se produce un cambio en la distancia o identidad de uno o dos ligandos opuestos del octaedro. El eje en el cual ocurre la distorsión tetragonal generalmente se define como z . El potencial asociado a la distorsión tetragonal tiene la forma (Ballhausen 1962)

$$\hat{V}_{Tet} = (Ds/3) \hat{O}_2^0 - (Dt/12) \hat{O}_4^0 \quad (3.3)$$

Si asumimos que el ión metálico se encuentra en un entorno tetragonal con cuatro ligandos en un plano a una distancia a , y los dos ligandos restantes a una distancia b , las expresiones de Ds y Dt son (Lever y Solomon 1999)

$$Ds = \frac{2}{7} Ze^2 \left(\frac{\overline{r^2}}{a^3} - \frac{\overline{r^2}}{b^3} \right)$$

$$Dt = \frac{2}{21} Ze^2 \left(\frac{\overline{r^4}}{a^5} - \frac{\overline{r^4}}{b^5} \right)$$

Según estas expresiones, para los iones Cu(II) y Co(II) los parámetros Ds y Dt son negativos en caso de una distorsión tetragonal con estiramiento ($b > a$), y positivos en caso de compresión tetragonal. El parámetro Dt se puede reescribir como

$$Dt = \frac{4}{7} Dq \left(1 - \frac{a^5}{b^5} \right)$$

Los elementos de matriz de \hat{V}_{tet} entre las funciones de un electrón (l, m_l) , calculados de la misma manera que para el potencial octahédrico, se encuentran en el capítulo 5 del libro de Ballhausen (Ballhausen 1962) y son

$$\langle (2, \pm 2) | \hat{V}_{tet} | (2, \pm 2) \rangle = 2Ds - Dt$$

$$\langle (2, \pm 1) | \hat{V}_{tet} | (2, \pm 1) \rangle = -Ds + 4Dt$$

$$\langle (2, 0) | \hat{V}_{tet} | (2, 0) \rangle = -2Ds - 6Dt$$

3.3 Ión Cu(II) en un campo de ligandos.

Un ión Cu(II) libre posee la estructura electrónica $[\text{Ar}]3d^9$, y posee un electrón desapareado. Cuando el ión se encuentra coordinado a un conjunto de ligandos con simetría octahédrica, sus orbitales $3d$ se desdoblan en dos grupos: t_{2g} y e_g . Si la simetría es tetragonal, con el eje z como eje cuaternario (C_4), se produce un desdoblamiento de estos grupos en cuatro niveles de energía: b_{1g} ($d_{x^2-y^2}$), b_{2g} (d_{xy}), a_{1g} (d_{z^2}) y e_g (d_{xz} , d_{yz}), como se muestra en la Figura 3.1. Debido a que la configuración electrónica del ión Cu(II) es $[\text{Ar}]3d^9$ se puede utilizar la equivalencia electrón hueco y considerar que el ión Cu(II) posee una configuración $[\text{Ar}]3d^1$, invirtiendo el esquema de niveles de la Figura 3.1. De esta manera, teniendo en cuenta que todas las capas internas a los orbitales $3d$ están llenas, no es necesario considerar explícitamente la repulsión interelectrónica.

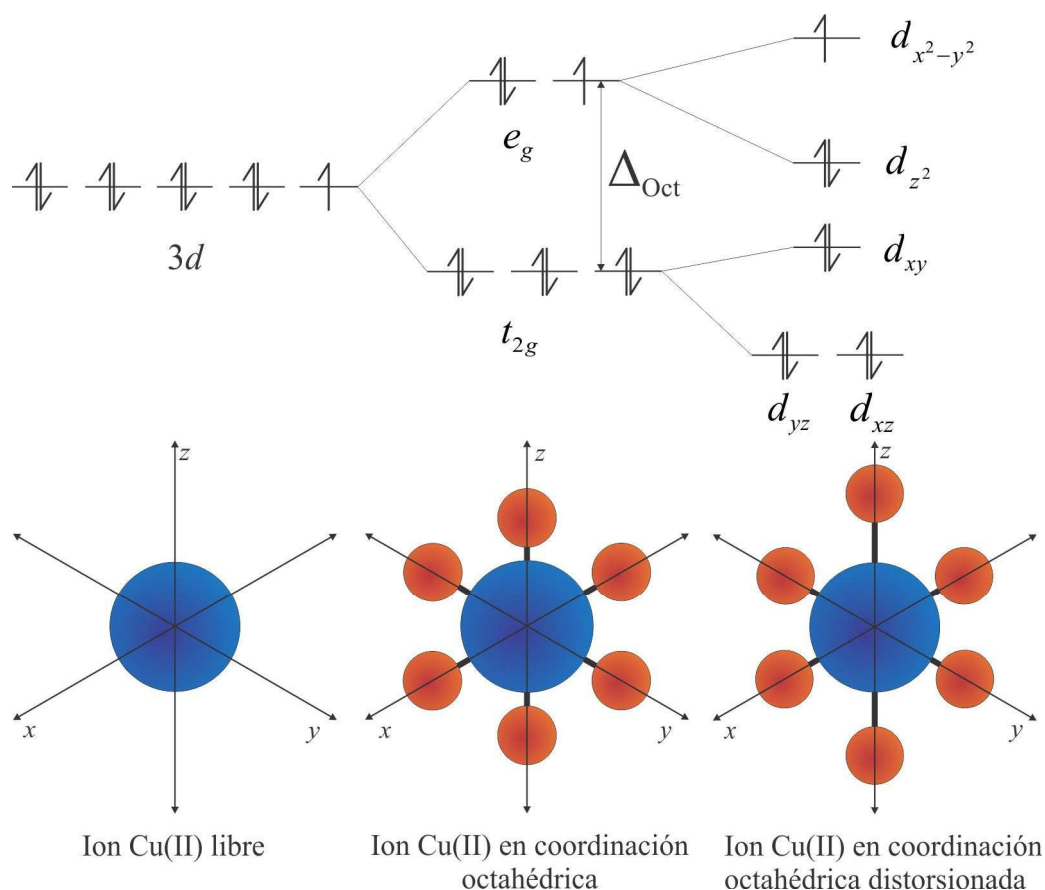


Figura 3.1. Esquema de los niveles energéticos de los orbitales 3d del ión Cu(II) libre (izquierda), en un entorno de simetría octahédrica (centro) y en un entorno octahédrico con distorsión tetragonal (derecha), utilizando la base de orbitales 3d reales en un esquema de campo fuerte de ligandos.

Las propiedades magnéticas de un ión Cu(II) en un campo cristalino octahédrico con distorsión tetragonal se pueden determinar a partir del siguiente Hamiltoniano

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= \hat{V}_{Oct} + \hat{V}_{Tet} + \hat{H}_{SO} + \hat{H}_{Zee} \\
 &= (Dq/12)\{\hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4\} + (Ds/3)\hat{O}_2^0 - (Dt/12)\hat{O}_4^0 \\
 &\quad + \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \mu_B (\hat{\mathbf{L}} + g_e \hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B}
 \end{aligned}
 \tag{3.4}$$

El spin total del ión Cu(II) es $S = 1/2$, y como existen cinco orbitales d , que se pueden escribir en una base de orbitales reales $\{d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}\}$ o en una base de orbitales imaginarios $|L, M_L\rangle = \{|2, +2\rangle, |2, +1\rangle, |2, 0\rangle, |2, -1\rangle, |2, -2\rangle\}$, la matriz a diagonalizar es de 10×10 . Es posible incluir explícitamente otros orbitales según la simetría del campo cristalino o, debido a que estos orbitales poseen un acoplamiento spin-órbita menor que los orbitales $3d$, incluir su efecto fenomenológicamente a través de factores de reducción orbital (también llamados factores de covalencia). Debido a que los términos de acoplamiento spin-órbita y Zeeman son muy pequeños en magnitud (~ 830

cm^{-1} (Figgis y Hitchman 2000) y $\sim 0.3 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente) comparado con el campo cristalino ($\sim 15000\text{-}20000 \text{ cm}^{-1}$) (Figgis y Hitchman 2000), la teoría de perturbaciones hasta segundo orden es una muy buena aproximación. Las expresiones perturbativas para un ión Cu(II) en un campo cristalino tetragonal (Figgis y Hitchman 2000) y para un campo cristalino rómbico (Hitchman y col. 1987) se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Expresiones perturbativas de segundo orden para los componentes del tensor \mathbf{g} del ión Cu(II) en un entorno tetragonal axialmente alargado, comprimido y en un entorno con distorsión tetragonal y rómbica. Los términos $E[\varphi_j]$ indican la energía del estado φ_j respecto al estado fundamental.

Simetría		
Tetragonal		Rómbica
Elongada	Comprimida	
Estado Fundamental		
${}^2B_{1g}(d_{x^2-y^2})$	${}^2A_{1g}(d_{z^2})$	$a(d_{x^2-y^2}) + b(d_{z^2})$
Expresiones Perturbativas de 2 ^{do} Orden		
$g_{\parallel} = g_e - \frac{8\lambda k_{\parallel}^2}{E[{}^2B_{1g}(d_{xy})]}$	$g_{\parallel} = g_e$	$g_x = g_e - \frac{2\lambda k_x^2}{E[d_{yz}]}(a - \sqrt{3}b)^2$
$g_{\perp} = g_e - \frac{2\lambda k_{\perp}^2}{E[{}^2E_g(d_{xz}, d_{yz})]}$	$g_{\perp} = g_e - \frac{6\lambda k_{\perp}^2}{E[{}^2E_g(d_{xz}, d_{yz})]}$	$g_y = g_e - \frac{2\lambda k_y^2}{E[d_{xz}]}(a + \sqrt{3}b)^2$
		$g_z = g_e - \frac{8\lambda k_z^2}{E[d_{xy}]}a^2$

En esta Tabla se puede ver que las expresiones en el caso de simetría rómbica se reducen si $a = 0$, al caso de compresión tetragonal, y si $b = 0$, al caso de elongación tetragonal.

Los coeficientes de reducción orbital son factores de covalencia que tienen en cuenta fenomenológicamente la mezcla de los orbitales puros $3d$ con los orbitales de los ligandos y con el orbital $4s$ del mismo ión Cu(II), que se asume que no poseen, o poseen un pequeño momento angular orbital. Por ejemplo

$$\psi_m = k(3d_m) + \sum_i c_i \varphi_i$$

$$\langle \psi_m | \hat{L}_u | \psi_m \rangle = k^2 \langle 3d_m | \hat{L}_u | 3d_m \rangle + \left\langle \sum_i c_i \varphi_i \left| \hat{L}_u \right| \sum_j c_j \varphi_j \right\rangle + \dots$$

donde m y n indican distintos orbitales o combinaciones lineales de orbitales $3d$ y φ_i indica otros orbitales, tanto del metal como de los ligandos. De esta manera los orbitales ψ_m poseen un momento angular orbital reducido en un factor κ respecto a los orbitales $3d_m$. A veces es necesario asumir que los coeficientes de reducción orbital son isotrópicos para disminuir el número de parámetros independientes.

3.4 Ión Co(II) en un campo de ligandos.

Los complejos de Co(II) en configuración de alto spin ($S = 3/2$) poseen propiedades magnéticas altamente anisotrópicas y dependientes de la geometría y número de coordinación. El término fundamental del ión Co(II) en estos sistemas posee un momento angular orbital $L = 3$ y un momento angular de spin total $S = 3/2$, y se designa con la nomenclatura 4F . (Ballhausen 1962; Abragam y Bleaney 1970; Kahn 1993) El término que sigue en energía es el 4P , con $L = 1$, y la diferencia de energía entre estos estados en el ión libre es aproximadamente 14000 cm^{-1} (715 nm).

La presencia de un campo cristalino y el acoplamiento spin-órbita generan un desdoblamiento del término 4F en varios niveles, así como una mezcla de éste con el 4P . El efecto de estas interacciones es producir un desdoblamiento a campo cero (*zero-field splitting*, *ZFS*) del cuádruplete de spin fundamental en dos dobletes, uno con $M_S = \pm 1/2$ y otro con $M_S = \pm 3/2$.

El Hamiltoniano efectivo de spin que describe las propiedades magnéticas del cuádruplete fundamental ($S = 3/2$) contiene un término Zeeman y el término de *ZFS* (Kahn 1993)

$$\hat{H} = \mu_B \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + D(\hat{S}_z^2 - 5/4) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (3.5)$$

para el cual se elige por conveniencia el sistema de coordenadas xyz coincidente con las direcciones de los componentes principales del tensor \mathbf{D} .

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} D_x & 0 & 0 \\ 0 & D_y & 0 \\ 0 & 0 & D_z \end{bmatrix}$$

Los parámetros D y E se definen como $D = \frac{3}{2} D_z$ y $E = (D_x - D_y)/2$. Los niveles de energía generados por el Hamiltoniano (3.5) para orientaciones del campo magnético \mathbf{B} a lo largo de las direcciones x , y y z se muestran en la Figura 3.2, simulada asumiendo

tensores \mathbf{g} y \mathbf{D} colineales, utilizando los parámetros $g_{\perp} = 2.50$, $g_{\parallel} = 2.60$, $D = 10 \text{ cm}^{-1}$ y $E = 2 \text{ cm}^{-1}$ ($E/D = 1/5$).

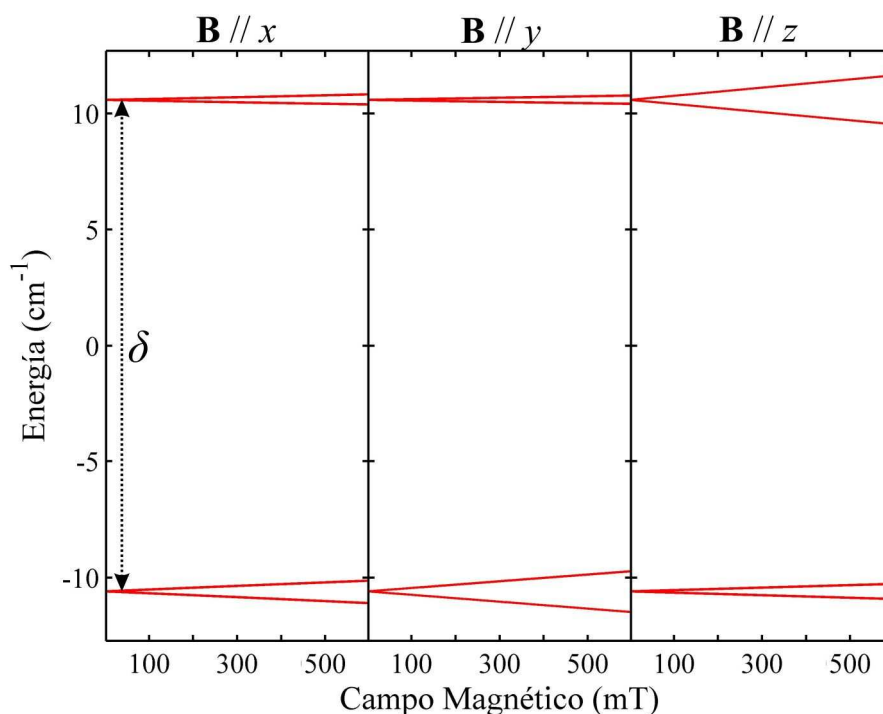


Figura 3.2. Niveles de energía de spin para el cuádruplete fundamental del ión Co(II) en presencia de *ZFS* y un campo magnético. La separación entre los dobletes es $\delta = 2D(1+3(E/D)^2)^{1/2}$ y la separación de cada estado de un doblete en función de \mathbf{B} permite calcular un valor efectivo del factor g a cada doblete para cada orientación de \mathbf{B} .

Como se puede ver en esta Figura, los estados con $S = 3/2$ son separados por acción del *ZFS* en dos dobletes, siendo la separación $\delta = 2D(1+3(E/D)^2)^{1/2}$. Esta separación suele ser mucho mayor que la energía de la microonda en un experimento de EPR, por lo que solo se pueden observar transiciones dentro de cada doblete. La separación entre los componentes de cada doblete en función del campo magnético \mathbf{B} es lineal para campos pequeños comparados con el *ZFS*, por lo que puede ser analizada asignando un factor g' efectivo a cada uno de ellos, para cada dirección de \mathbf{B} . Por ejemplo, para el doblete fundamental la Figura 3.2 muestra que la separación en x e y es mayor que en z , mientras que lo opuesto ocurre para el doblete superior, lo que indica que los factores g' efectivos son anisotrópicos. Existen ecuaciones desarrolladas por Pilbrow (Pilbrow 1978) que relacionan las componentes del tensor \mathbf{g}' efectivo de cada doblete con las componentes del tensor \mathbf{g} real y con el cociente E/D correspondientes al Hamiltoniano (3.5). Estas expresiones serán discutidas en la Sección 3.5.

3.4.1 Base de estados asociados a los términos 4F y 4P .

Para poder relacionar los parámetros magnéticos del ión Co(II) con características estructurales es necesario entender de qué factores dependen estos parámetros, y qué rangos de valores se pueden esperar dependiendo de la geometría de coordinación del ión. Utilizando la teoría de campo cristalino se deben definir los estados base para los cuales se van a calcular las matrices de energía, y luego calcular éstas para el potencial octahédrico y tetragonal, para el acoplamiento spin-órbita y el término Zeeman. Los estados base son funciones de onda de tres electrones que en el ión libre se agrupan en dos términos, 4F y 4P , y deben ser construidas a partir de funciones de onda de un electrón. Como el ión Co(II) de alto spin posee en un entorno octahédrico un estado fundamental con momento angular total $L \neq 0$, es conveniente trabajar con los orbitales imaginarios $(l, m_l) = \{(2, +2), (2, +1), (2, 0), (2, -1), (2, -2)\}$ en vez de los orbitales reales $\{d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}\}$. De aquí en adelante se utilizarán paréntesis para referirnos a funciones de onda de un electrón, y debido a que $l = 2$ para los orbitales d , en algunos casos omitiremos este índice, usando solamente m_l . Una función de onda de un electrón puede ser separada en su parte espacial y de spin

$$\Psi(\mathbf{r}, \xi) = \varphi(\mathbf{r}) \chi(\xi)$$

donde ξ indica la variable de spin. En un problema en el cual hay simetría esférica, como es el caso de un ión libre, la función espacial $\varphi(\mathbf{r})$ puede ser separada en una parte radial y una parte angular –un armónico esférico–, que depende del momento angular l del electrón y de su proyección m_l respecto a un eje de cuantización. Si se escriben los términos del campo cristalino en función de operadores de momento angular, solo necesitamos considerar explícitamente la parte angular y de spin de las funciones de onda. De esta manera se pueden escribir los estados de un electrón como $(l, m_l, s, m_s) = (l, m_l)(s, m_s)$, con $l = 2$ (para electrones d) y $s = 1/2$. Cuando se tiene más de un electrón, la función de onda debe ser antisimétrica al intercambio de dos electrones. Esta antisimetría en general se obtiene escribiendo la función de onda de n electrones como un determinante de Slater

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_A(1) & \psi_A(2) & \cdots & \psi_A(n) \\ \psi_B(1) & \psi_B(2) & \cdots & \psi_B(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_v(1) & \psi_v(2) & \cdots & \psi_v(n) \end{vmatrix}$$

donde $\alpha = A, B, \dots, v$ representa distintas funciones de onda (orbital y de spin), y $k = 1, 2, \dots, n$ representa cada electrón. En ciertos casos se puede separar la función $\Psi(1,2,\dots,n)$ en una parte espacial y una parte de spin donde una de estas partes sea simétrica y la otra antisimétrica. En particular para los términos con $S = 3/2$, la función de spin de tres electrones no puede escribirse como un determinante de Slater, y por lo tanto debe ser simétrica, dejando la antisimetría para la parte orbital. De esta manera las funciones que describen los estados que componen los términos 4F y 4P , los únicos de alto spin entre todos los que son originados por la configuración $3d^7$ del ión Co(II), se pueden escribir como $|L, M_L\rangle|S, M_S\rangle$. Las funciones $|S, M_S\rangle$ de tres electrones son simétricas, y se escriben de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \left|\frac{3}{2}, +\frac{3}{2}\right\rangle &= \alpha_1\alpha_2\alpha_3 \\ \left|\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}\right\rangle &= 1/\sqrt{3}(\alpha_1\alpha_2\beta_3 + \alpha_1\beta_2\alpha_3 + \beta_1\alpha_2\alpha_3) \\ \left|\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\right\rangle &= 1/\sqrt{3}(\alpha_1\beta_2\beta_3 + \beta_1\alpha_2\beta_3 + \beta_1\beta_2\alpha_3) \\ \left|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\right\rangle &= \beta_1\beta_2\beta_3 \end{aligned}$$

donde α indica la proyección de spin $+1/2$ y β la proyección $-1/2$, y los subíndices indican el número de electrón.

Las funciones $|L, M_L\rangle$ son representadas por uno o la suma de dos determinantes de Slater de tres electrones

$$\frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} (l, m_i^i)_1 & (l, m_i^i)_2 & (l, m_i^i)_3 \\ (l, m_i^j)_1 & (l, m_i^j)_2 & (l, m_i^j)_3 \\ (l, m_i^k)_1 & (l, m_i^k)_2 & (l, m_i^k)_3 \end{vmatrix}$$

donde $m_i^t = +2, +1, \dots, -2$ ($t = i, j, k$), $m_i^i \neq m_i^j \neq m_i^k$ y $m_i^i + m_i^j + m_i^k = M_L$. El número de electrón se designa con un subíndice. A manera de ejemplo, y porque es el más sencillo de construir, escribiremos el determinante asociado al estado $|3, +3\rangle$, que corresponde al producto antisimetrizado de las funciones $(l, m_l) = (2, +2), (2, +1), (2, 0)$

$$|3, +3\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} (2, +2)_1 & (2, +1)_1 & (2, 0)_1 \\ (2, +2)_2 & (2, +1)_2 & (2, 0)_2 \\ (2, +2)_3 & (2, +1)_3 & (2, 0)_3 \end{vmatrix}$$

Los elementos de matriz $\langle A|\hat{O}|B\rangle$ de un operador $\hat{O} = \sum_k \hat{O}_k$, suma de operadores de un electrón y simétrico respecto al intercambio de electrones, donde A y B son funciones determinantaes pueden ser (Ballhausen 1962):

- Cero si A y B difieren en dos o más funciones de onda de un electrón.
- $\pm \langle a_j | \hat{O}_j | b_j \rangle$ si A y B difieren solo en la j -ésima función, siendo todas las otras idénticas. Si para llevar la función A o B al orden en que solo difieren en una función de un electrón se realiza un número par de permutaciones, el signo será positivo. Si se requiere un número impar de permutaciones, será negativo.
- $\pm \sum_k \langle a_k | \hat{O}_k | a_k \rangle$ si $B = A$. Nuevamente, el signo depende del número de permutaciones que sean necesarias para ordenar correctamente las funciones que constituyen los determinantes.

Como ejemplo, el elemento de matriz $\langle 3,+3 | \hat{O} | 3,+3 \rangle$ se calcula:

$$\begin{aligned} \langle 3,+3 | \hat{O} | 3,+3 \rangle &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} (2,+2)_1 & (2,+1)_1 & (2,0)_1 \\ (2,+2)_2 & (2,+1)_2 & (2,0)_2 \\ (2,+2)_3 & (2,+1)_3 & (2,0)_3 \end{vmatrix} \middle| \sum_{k=1}^3 \hat{O}_k \middle| \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} (2,+2)_1 & (2,+1)_1 & (2,0)_1 \\ (2,+2)_2 & (2,+1)_2 & (2,0)_2 \\ (2,+2)_3 & (2,+1)_3 & (2,0)_3 \end{vmatrix} \right\rangle \\ &= \langle (2,+2) | \hat{O}_1 | (2,+2) \rangle + \langle (2,+1) | \hat{O}_2 | (2,+1) \rangle + \langle (2,0) | \hat{O}_3 | (2,0) \rangle \end{aligned}$$

donde los paréntesis indican funciones de onda de un electrón. Los operadores de un electrón se numeran con un subíndice a modo de énfasis, pero éstos son innecesarios porque se trata en todos los casos del mismo operador. Debido a esta propiedad, es usual abreviar la escritura de un determinante de Slater escribiendo solo los elementos de su diagonal principal, es decir

$$|3,+3\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} |(2,+2)(2,+1)(2,0)| \quad (3.6)$$

Se puede verificar que $M_L = m_l(1) + m_l(2) + m_l(3)$. Para obtener todas las funciones $|3, M_L\rangle$ aplicamos sucesivamente el operador $\hat{L}_- = \hat{l}_{1-} + \hat{l}_{2-} + \hat{l}_{3-}$, donde los subíndices indican el electrón sobre el cual actúa el operador, a ambos lados de la ecuación (3.6). Las funciones de onda obtenidas se muestran a continuación, escritas sin utilizar los paréntesis y sin incluir el valor de $l = 2$, que es común a todas las funciones

$$\begin{aligned}
|3,+3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}|+2 \ +1 \ 0\rangle \\
|3,+2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}|+2 \ +1 \ -1\rangle \\
|3,+1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}\left[\frac{\sqrt{15}}{5}|+2 \ 0 \ -1\rangle + \frac{\sqrt{10}}{5}|+2 \ +1 \ -2\rangle\right] \\
|3,0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}\left[\frac{2\sqrt{5}}{5}|+2 \ 0 \ -2\rangle + \frac{\sqrt{5}}{5}|+1 \ 0 \ -1\rangle\right] \\
|3,-1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}\left[\frac{\sqrt{15}}{5}|+1 \ 0 \ -2\rangle + \frac{\sqrt{10}}{5}|+2 \ -1 \ -2\rangle\right] \\
|3,-2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}|+1 \ -1 \ -2\rangle \\
|3,-3\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}|0 \ -1 \ -2\rangle
\end{aligned}$$

Las funciones correspondientes a la configuración 4P son $|1,+1\rangle$, $|1,0\rangle$ y $|1,-1\rangle$; tienen el mismo valor de M_L que las funciones $|3,+1\rangle$, $|3,0\rangle$ y $|3,-1\rangle$, por lo que están compuestas por los mismos determinantes y deben ser ortogonales a éstas. A continuación escribimos las expresiones de las funciones correspondientes a la configuración 4P

$$\begin{aligned}
|1,+1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}\left[\frac{\sqrt{10}}{5}|+2 \ 0 \ -1\rangle - \frac{\sqrt{15}}{5}|+2 \ +1 \ -2\rangle\right] \\
|1,0\rangle &= -\frac{1}{\sqrt{6}}\left[\frac{\sqrt{5}}{5}|+2 \ 0 \ -2\rangle - \frac{2\sqrt{5}}{5}|+1 \ 0 \ -1\rangle\right] \\
|1,-1\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}\left[\frac{\sqrt{10}}{5}|+1 \ 0 \ -2\rangle - \frac{\sqrt{15}}{5}|+2 \ -1 \ -2\rangle\right]
\end{aligned}$$

Conociendo las expresiones para los estados asociados a los términos 4F y 4P podemos calcular el efecto sobre éstos del campo cristalino, e incluyendo las funciones de spin $|S, M_S\rangle$ se puede calcular el efecto del acoplamiento spin-órbita y la interacción del ión Co(II) con el campo magnético.

3.4.2 Cálculo de propiedades magnéticas.

Para calcular las propiedades magnéticas del ión Co(II) de alto spin en un entorno octahédrico con distorsión tetragonal se deben encontrar los autoestados y autovalores del un Hamiltoniano que contiene términos para la repulsión entre los

huecos, para el potencial octahédrico y tetragonal, para el acoplamiento spin-órbita y el efecto Zeeman

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Oct} + \hat{V}_{Tet} + \hat{H}_{SO} + \hat{H}_{Zee} \\ &= \sum_{i>j}^3 K \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^3 (Dq/12) \{ \hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4 \}_i + \sum_{i=1}^3 (Ds/3) \hat{O}_2^0 - (Dt/12) \hat{O}_4^0_i \\ &\quad + \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \mu_B (\hat{\mathbf{L}} + g_e \hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B}\end{aligned}\quad (3.7)$$

El potencial octahédrico \hat{V}_{Oct} tiene la misma forma que el potencial tetrahédrico, ya que ambos corresponden en realidad a una simetría cúbica. La diferencia reside en que $Dq < 0$ corresponde a un ión Co(II) en un entorno octahédrico y $Dq > 0$ a un ión en un entorno tetrahédrico.

Debido a que la repulsión interelectrónica conmuta con el momento angular total L y a que si dos operadores conmutan pueden tener una base común de autoestados (Cohen-Tannoudji y col. 1977), es que resulta conveniente trabajar con las funciones base asociadas a los términos 4F ($L = 3$) y 4P ($L = 1$), ya que en este esquema el término de repulsión interelectrónica produce una separación constante entre los términos. Esta separación es aproximadamente 14000 cm^{-1} en el ión Co(II) libre (Abragam y Pryce 1951), y la denominaremos $E({}^4P)$, tomando $E({}^4F) = 0$. La adición del campo cristalino octahédrico (cúbico) genera un desdoblamiento del término 4F en una serie de subtérminos, denominados ${}^4T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$ y ${}^4A_{2g}$ por sus propiedades de simetría (Boča 2006), mientras que el término 4P no sufre desdoblamientos y se designa como ${}^4T_{1g}$ (en el libro de Abragam y Bleaney (Abragam y Bleaney 1970) y en el de Pilbrow (Pilbrow 1990) se utiliza la nomenclatura Γ_4 , Γ_5 y Γ_2).

Las energías de los autoestados de los operadores de repulsión interelectrónica y de campo cristalino octahédrico en la base ${}^4F \oplus {}^4P$ (donde el símbolo \oplus significa la suma directa de los vectores de estados 4F y 4P) pueden ser calculadas analíticamente mediante diagonalización de la matriz de 10×10 , ya que esta tiene una forma diagonal en bloques. Cuando se añade el efecto del campo tetragonal y luego el acoplamiento spin-órbita, las expresiones se vuelven tan complicadas que se pierde completamente el sentido de intentar obtener expresiones analíticas para las energías, y es necesario recurrir al cálculo numérico de éstas, a partir de las cuales se pueden derivar parámetros magnéticos. El procedimiento para calcular las energías y autoestados del potencial octahédrico y la repulsión interelectrónica se detalla en el Apéndice 3A, y a

continuación, en la Figura 3.3 se grafican las energías de cada subtérmino para un ión Co(II) en un entorno octahédrico ($Dq < 0$) y tetrahédrico ($Dq > 0$).

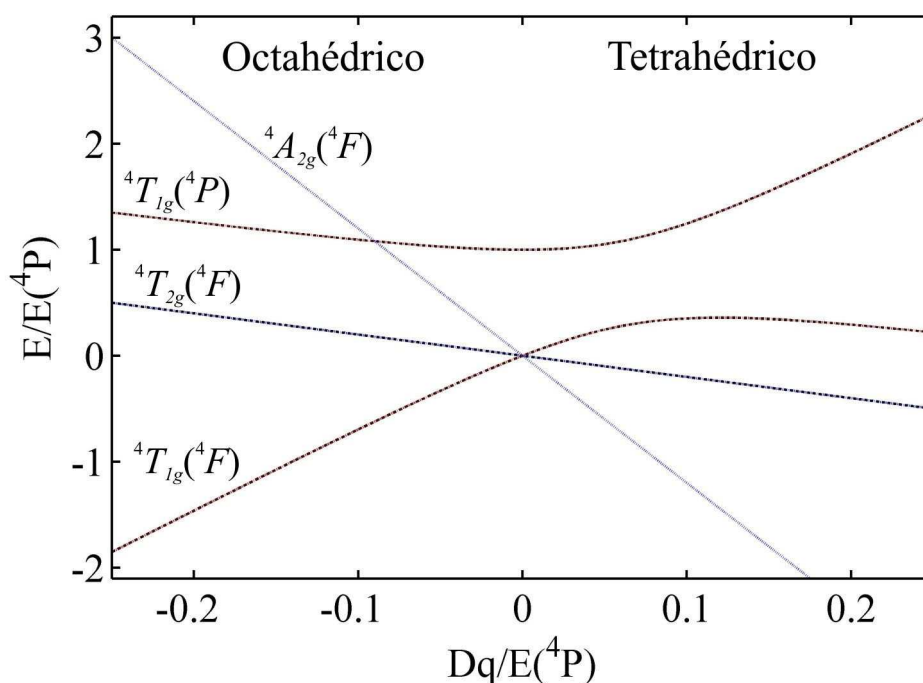


Figura 3.3. Niveles de energía en unidades de $E(^4P)$ provenientes de los términos 4F y 4P del ión Co(II) en un entorno de simetría octahédrica (izquierda, $Dq < 0$) o tetrahédrica (derecha, $Dq > 0$), en función del cociente $Dq/E(^4P)$.

Las expresiones para las energías de cada término y los autoestados que lo componen se presentan a continuación.

Término	Energía	Autoestados	Coefficientes
$^4T_{1g}(^4F)$	$\frac{E(^4P)}{2} + 3Dq$ $\frac{(100Dq^2 - 12 \cdot Dq \cdot E(^4P) + E(^4P))^2}{2}$	$\frac{1}{\sqrt{\alpha_2^2 + 1}}(\alpha_2 3,0\rangle + 1,0\rangle)$ $\frac{1}{\sqrt{\alpha_2^2 + 1}}(-\alpha_2(\frac{\sqrt{10}}{4} 3,\pm 3\rangle + \frac{\sqrt{6}}{4} 3,\mp 1\rangle) + 1,\mp 1\rangle)$	$\alpha_2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} \frac{^4T_{1g}(^4F)}{E(^4P)} \\ Dq/E(^4P) \end{pmatrix}$
$^4T_{2g}(^4F)$	$-2Dq$	$-\frac{\sqrt{6}}{4} 3,\pm 3\rangle + \frac{\sqrt{10}}{4} 3,\mp 1\rangle$ $\frac{1}{\sqrt{2}}(3,+2\rangle + 3,-2\rangle)$	
$^4A_{2g}(^4F)$	$-12Dq$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(- 3,+2\rangle + 3,-2\rangle)$	
$^4T_{1g}(^4P)$	$\frac{E(^4P)}{2} + 3Dq$ $\frac{(100Dq^2 - 12 \cdot Dq \cdot E(^4P) + E(^4P))^2}{2}$ +	$\frac{1}{\sqrt{\alpha_3^2 + 1}}(-\alpha_3(\frac{\sqrt{10}}{4} 3,\pm 3\rangle + \frac{\sqrt{6}}{4} 3,\mp 1\rangle) + 1,\mp 1\rangle)$ $\frac{1}{\sqrt{\alpha_3^2 + 1}}(\alpha_3 3,0\rangle + 1,0\rangle)$	$\alpha_3 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} \frac{^4T_{1g}(^4P)}{E(^4P)} \\ Dq/E(^4P) \end{pmatrix}$

De las relaciones anteriores se pueden deducir las siguientes energías, que corresponden a transiciones UV-visible-NIR

$$\begin{aligned} E(^4T_{1g}(^4P)) - E(^4T_{1g}(^4F)) &= (100 \cdot Dq^2 - 12 \cdot Dq \cdot E(^4P) + E(^4P)^2)^{1/2} \\ E(^4A_{2g}) - E(^4T_{1g}(^4F)) &= -E(^4P)/2 - 15 \cdot Dq + (100 \cdot Dq^2 - 12 \cdot Dq \cdot E(^4P) + E(^4P)^2)^{1/2} / 2 \\ E(^4T_{2g}) - E(^4T_{1g}(^4F)) &= -10 \cdot Dq \end{aligned}$$

La determinación de las energías de las dos primeras transiciones, las cuales ocurren en el espectro visible alrededor de los 500 nm, permiten calcular los parámetros Dq y $E(^4P)$.

Cuando se considera el efecto de la distorsión tetragonal, el acoplamiento spin-órbita y el término Zeeman, es necesario diagonalizar numéricamente una matriz de 40×40 , que surge de aplicar el Hamiltoniano (3.7) a la base de funciones que son producto directo $(^4F \oplus ^4P) \otimes \{S, M_S\}$ de las funciones orbitales y de las de spin $S = 3/2$

$$\begin{aligned} \bar{H} &= (\bar{V}_{ee} + \bar{V}_{Oct} + \bar{V}_{Tel}) \otimes \bar{E}_4 + \lambda (\bar{L}_z \otimes \bar{S}_z + \frac{1}{2} (\bar{L}_+ \otimes \bar{S}_- + \bar{L}_- \otimes \bar{S}_+)) \\ &+ \mu_B \sum_{u=x,y,z} (\bar{L}_u \otimes \bar{E}_4 + g_e \bar{E}_{10} \otimes \bar{S}_u) B_u \end{aligned} \quad (3.8)$$

donde las barras encima de los símbolos indican las matrices generadas aplicando los operadores asociados a la base de estados. La ecuación (3.8) es la matriz de energía generada a partir del Hamiltoniano (3.7). En el Apéndice 3B se calculan los elementos de matriz y las matrices asociadas a los operadores requeridos en la ecuación (3.8).

En la Figura 3.4 se esquematizan los niveles de energía fundamentales del ión Co(II) libre, e incluyendo sucesivamente el efecto de un campo cristalino octahédrico (O_h), luego de una distorsión tetragonal (D_{4h}), luego del acoplamiento spin-órbita ($\lambda L \cdot S$) y finalmente del campo magnético (B).

En un entorno tetragonal los cuatro estados fundamentales corresponden a las cuatro proyecciones de spin $S = 3/2$ asociadas a un estado orbital que contiene una contribución importante de la función $|3,0\rangle$. Como ya hemos mencionado previamente, el acoplamiento spin-órbita junto con el efecto del campo cristalino produce un desdoblamiento de estos niveles en dos dobletes.

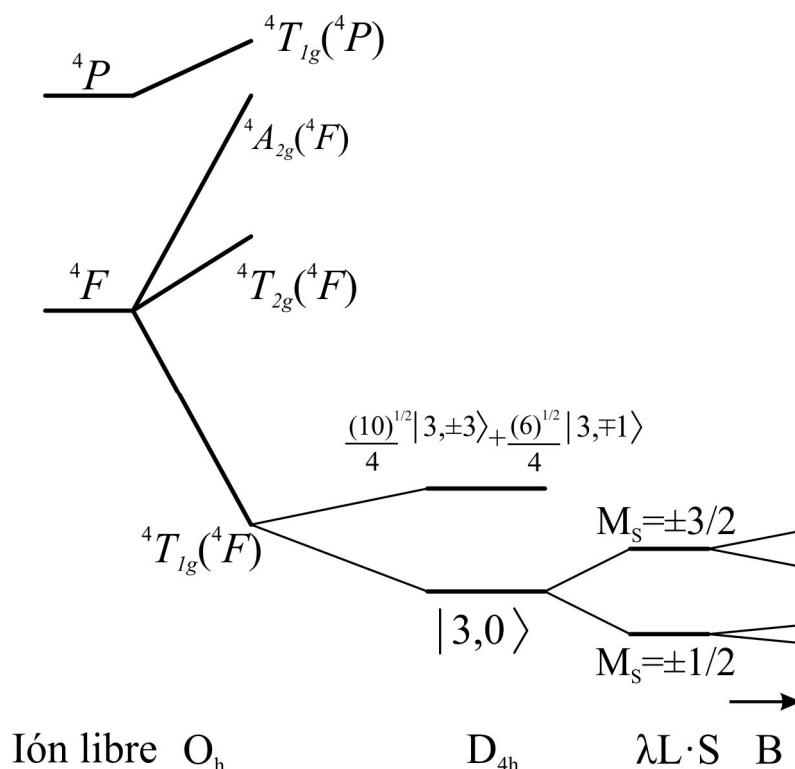


Figura 3.4. Esquema aproximado de los niveles de energía del ión Co(II) libre, en un entorno octaédrico (O_h), tetragonal (D_{4h}), con la inclusión del acoplamiento spin-órbita ($\lambda L \cdot S$) y del campo magnético (B). Se indican las funciones de onda provenientes del término ${}^4T_{1g}$ aproximadas en el entorno tetragonal, y se designan los niveles de spin cuando el B es paralelo al eje de la distorsión tetragonal.

El Hamiltoniano efectivo de spin que describe las propiedades magnéticas del cuadruplete fundamental ($S = 3/2$) en un entorno de simetría tetragonal tiene la siguiente forma

$$\hat{H} = \mu_B \hat{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + D(\hat{S}_z^2 - 5/4) \tag{3.9}$$

En simetría tetragonal la separación entre los dobletes $M_S = \pm 1/2$ y $M_S = \pm 3/2$ es $\delta = 2D$, y en presencia de un campo magnético la separación de energía en el doblete fundamental es $g'_u \mu_B B$ ($u = x, y, z$). Si se calculan numéricamente los cuarenta niveles de energía diagonalizando la matriz (3.8) para distintos valores de $E({}^4P)$, Dq , Ds y Dt y un valor pequeño del campo magnético B , es posible calcular de las separaciones de energía mencionadas, los valores de $\delta = 2D$ y de $g'_x = g'_y$ y g'_z . Estos cálculos numéricos serán realizados en el Capítulo 5, luego de discutir los resultados obtenidos en Co(II)Fumarato y Zn(II)Co(II)Fumarato y compararlos con valores obtenidos por otros autores.

3.5 Valores de g efectivos para $S = 3/2$.

En un experimento de EPR en Banda X la energía de la microonda es generalmente mucho menor que la separación $\delta = 2D$ entre los dobletes de spin. A su vez por efectos de la relajación, la señal de Co(II) de alto spin solo puede ser detectada a temperaturas de He líquido (<30-40 K), cuyas energías térmicas asociadas suelen ser menores que $2D$. Por lo tanto sólo suelen detectarse transiciones en el doblete fundamental, cuyas posiciones están dadas por valores de g efectivos (g') los cuales suelen ser muy anisotrópicos y diferentes del valor g_e del electrón libre. Los experimentos de EPR suelen analizarse mediante un Hamiltoniano efectivo de spin en una base $S' = 1/2$

$$\hat{H} = \mu_B \hat{S}' \cdot \mathbf{g}' \cdot \mathbf{B} \quad (3.10)$$

Pilbrow (Pilbrow 1978) desarrolló analíticamente expresiones para los valores de g' efectivos de ambos dobletes a partir de los parámetros g_x , g_y , g_z , D y E del Hamiltoniano

$$\hat{H} = \mu_B \hat{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + D(\hat{S}_z^2 - 5/4) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) \quad (3.11)$$

asumiendo coincidencia del tensor \mathbf{g} (real) y \mathbf{D} . Estas expresiones dependen del cociente E/D . Si este factor es igual a cero, la simetría es estrictamente tetragonal, y $g_x = g_y$, pero aún si $E/D \neq 0$, g_x puede considerarse aproximadamente igual a g_y , por lo menos en comparación con g_z , y se considera que el tensor \mathbf{g} real es axial. De esta manera los tres factores g' efectivos son funciones de tres parámetros, g_{\perp} , g_{\parallel} y E/D , y determinando los primeros a partir del EPR se pueden calcular los segundos, utilizando las expresiones derivadas por Pilbrow. Para el doblete $M_S = \pm 1/2$, asumiendo coaxialidad de los tensores \mathbf{g} (real) y \mathbf{D} e igualando g_x y g_y reales, estas se pueden reescribir como

$$\begin{aligned} g'_x &= g_{\perp} \left(1 + \frac{1 - 3(\frac{E}{D})}{\sqrt{1 + 3(\frac{E}{D})^2}} \right) \\ g'_y &= g_{\perp} \left(1 + \frac{1 + 3(\frac{E}{D})}{\sqrt{1 + 3(\frac{E}{D})^2}} \right) \\ g'_z &= g_{\parallel} \left(1 - \frac{2}{\sqrt{1 + 3(\frac{E}{D})^2}} \right) \end{aligned} \quad (3.12)$$

Cuando $E/D = 0$, $g'_z = g_{\parallel}$ y $g'_x = g'_y = 2 g_{\perp}$. Con estas ecuaciones se pueden relacionar resultados de EPR, en los cuales se utiliza el Hamiltoniano efectivo (3.10), con resultados de magnetización, susceptibilidad magnética, calor específico u otras

técnicas, que se analizan a partir del Hamiltoniano “real” (3.11) que actúa sobre una base $S = 3/2$.

3.6 Interacción hiperfina.

La interacción hiperfina entre el momento magnético del electrón y el del núcleo, cuando este último posee un spin nuclear $I \neq 0$, posee dos contribuciones: la interacción dipolar entre los momentos magnéticos asociados al spin electrónico \mathbf{S} y nuclear \mathbf{I} y la interacción de contacto que se da cuando el electrón tiene probabilidad no nula de encontrarse en el núcleo.

La interacción de contacto tiene la forma (Weil y Bolton 2007)

$$\hat{H}_{iso}^{hf} = \left(+\frac{2\mu_0}{3} |\psi(0)|^2 g_e g_N \mu_N \mu_B \right) \hat{\mathbf{I}}^T \cdot \hat{\mathbf{S}}$$

donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío, $\mu_{B(N)}$ es el magnetón de Bohr (nuclear), $g_{e(N)}$ es el factor g del electrón libre o del núcleo correspondiente y $|\psi(0)|^2$ es la probabilidad de que el electrón se encuentre en el volumen del núcleo, no nula solamente para orbitales que contengan carácter s . La interacción dipolar tiene la forma

$$\hat{H}_{dip}^{hf} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_e g_N \mu_N \mu_B}{r^3} \left[\hat{\mathbf{S}}^T \cdot \hat{\mathbf{I}} - 3(\hat{\mathbf{S}}^T \cdot \mathbf{e}_r)(\mathbf{e}_r^T \cdot \hat{\mathbf{I}}) \right]$$

donde r es la distancia media entre el electrón y el núcleo y \mathbf{e}_r es el versor electrón-núcleo. El efecto de la interacción hiperfina es desdoblar las resonancias electrónicas en $2I + 1$ líneas con la misma intensidad. Cuando un electrón interacciona con más de un núcleo pueden producirse patrones más complicados de desdoblamiento hiperfinos.

3.7 Sistemas diméricos.

Un sistema dimérico es un compuesto o cristal en el cual existen pares de átomos paramagnéticos que interaccionan entre sí, en general a través de dos interacciones: la interacción de intercambio electrónico y la interacción dipolar magnética. Un sistema dimérico compuesto por dos espines $S_i = 1/2$, sin considerar la interacción hiperfina, puede ser descrito por el Hamiltoniano

$$\hat{H} = \mu_B (\hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \mathbf{g}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2 \cdot \mathbf{g}_2) \cdot \mathbf{B} + \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot (-\mathbf{J} + \mathbf{D}) \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 \quad (3.13)$$

donde J es el intercambio isotrópico, \mathbf{I} es la matriz identidad, \mathbf{D} es un tensor de traza nula que puede contener contribuciones de la interacción dipolar magnética, el intercambio anisotrópico y el intercambio antisimétrico. La interacción isotrópica separa

los cuatro niveles de energía del dímero en dos grupos: un estado triplete ($S = 1$) y un singlete ($S = 0$). La convención de signo negativo para J indica que si $J > 0$, el estado triplete es el fundamental y si $J < 0$ lo es el estado singlete. En la Figura 3.5 se muestran los niveles de energía correspondientes a los estados $|S, M_s\rangle$ ($S = 1, 0$ y $M_s = -1, 0, +1$) de un dímero simulado a partir del Hamiltoniano (3.13) con los parámetros $g_{1x} = g_{2x} = 2.06$, $g_{1y} = g_{2y} = 2.06$, $g_{1z} = g_{2z} = 2.30$, $J = -2 \text{ cm}^{-1}$, $D_x = D_y = 0.1 \text{ cm}^{-1}$, $D_z = -0.2 \text{ cm}^{-1}$, asumiendo coaxialidad entre los tensores \mathbf{g} y \mathbf{D} .

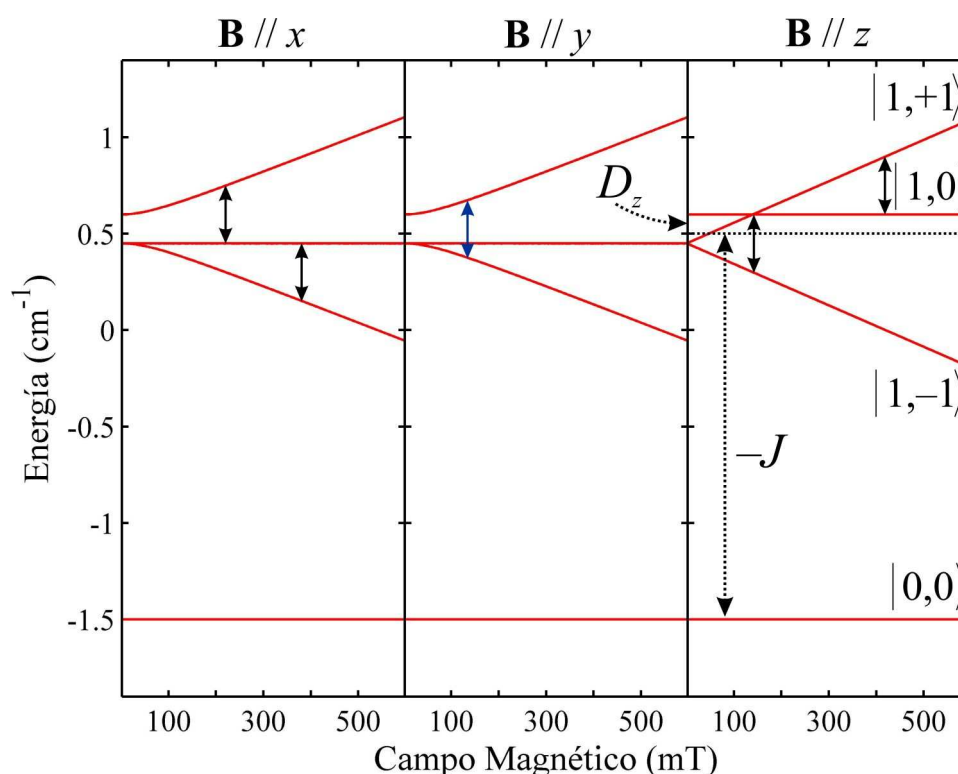


Figura 3.5. Niveles de energía de un dímero de espines $S_i = 1/2$ para tres orientaciones del campo magnético \mathbf{B} , acoplados por una interacción isotrópica $-J$ (indicada en la figura) y una interacción anisotrópica \mathbf{D} de traza nula (D_z indicado en la figura). Se indican las funciones de onda asociadas al estado triplete ($S = 1$) y al singlete ($S = 0$). Con flechas negras dobles se indican las transiciones permitidas dentro de los niveles asociados al triplete, correspondientes a una energía de microonda de 0.3 cm^{-1} . Los esquemas de energía en las direcciones x y y son idénticos, y en el segundo esquema se indica con una flecha azul una transición “prohibida” $\Delta M_s = \pm 2$.

La interacción de intercambio electrónico J surge del efecto de la repulsión coulombica entre dos electrones y de la necesidad de que la función de onda que describe a esos dos electrones sea antisimétrica. Si ambos electrones poseen proyecciones de spin paralelas son indistinguibles e intercambiables, y si poseen proyecciones antiparalelas no lo son, y ambas posibilidades tienen diferentes energías. Esta interacción es isotrópica, pero el efecto conjunto de ésta y de otras interacciones,

como el acoplamiento spin-órbita y el campo cristalino, puede dar lugar a una interacción efectiva anisotrópica. La interacción dipolar magnética entre los momentos magnéticos de dos electrones es equivalente a la interacción clásica homónima, y sus principales características son que disminuye con el cubo de la distancia entre los electrones, y que es intrínsecamente anisotrópica. Para establecer un orden de magnitud de la interacción dipolar se puede estimar que para un par de iones Cu(II) a una distancia de 3.5 Å, el componente axial D_{zz} del tensor \mathbf{D}_{dip}^{12} (asociado al Hamiltoniano $\hat{H}_{dip}^{12} = \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \mathbf{D}_{dip}^{12} \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$) tiene un valor de ~ 3000 MHz (~ 0.1 cm $^{-1}$), y para una distancia de aproximadamente 6.5 Å tiene un valor de ~ 400 MHz. El intercambio isotrópico es extremadamente variable y depende del tipo de puente que une los átomos paramagnéticos, de la orientación relativa de sus orbitales magnéticos y de la distancia. En el caso de iones Cu(II) unidos apicalmente a través de puentes tetra- μ -carboxilato, como en la familia del compuesto Cu(acetato) $_2$, el intercambio isotrópico es antiferromagnético y puede valer cientos de cm $^{-1}$ (Bleaney y Bowers 1952; Valentine y col. 1974).

3.7.1 Intercambio isotrópico.

Su origen es la combinación de la repulsión electrostática con la antisimetría de la función de onda. Dos electrones con spin $s_i = 1/2$ pueden acoplarse para dar un estado total $S = 0$ (singlete) y uno $S = 1$ (triplete). La función de onda que describe a dos electrones puede ser escrita como un producto de una parte espacial por una de spin. Las tres funciones de onda que describen el triplete poseen una parte de spin simétrica, y una parte espacial antisimétrica. La función que describe el estado singlete es antisimétrica en spin y simétrica espacialmente. Para tres o más electrones esta separación entre la parte espacial y de spin solo puede realizarse para el estado de mayor multiplicidad de spin $S = |s_1| + |s_2| + |s_3| + \dots$, como hemos mencionado en la sección 3.4.1. Los estados de menor multiplicidad de spin para tres o más electrones no pueden ser separados en una parte espacial y una de spin, y las expresiones son más complicadas. Una forma más general de describirlas es crear un determinante de Slater de spinorbitales, en el cual los elementos sean $\{\varphi_1(\mathbf{r})\alpha \ \varphi_1(\mathbf{r})\beta \ \varphi_2(\mathbf{r})\alpha \ \varphi_2(\mathbf{r})\beta \dots\}$. Independientemente del número de electrones involucrados el efecto del intercambio isotrópico es separar las energías de los distintos multipletes $S = S_{\min}, S_{\min} + 1, \dots, S_{\max}$,

donde S_{\min} vale 0 si el número de electrones es par y 1/2 si es impar, y $S_{\max} = \sum_i |s_i|$.

Dentro del esquema del Hamiltoniano de spin, el intercambio isotrópico está descrito por el operador

$$\hat{H}_{ex}^{iso} = -J \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$$

De esta manera $J < 0$ corresponde a una interacción antiferromagnética, y $J > 0$ a una ferromagnética.

3.7.2 Intercambio anisotrópico.

El intercambio anisotrópico puede ser descrito como un tensor de segundo orden, y su origen se encuentra en una combinación de los efectos del acoplamiento spin-órbita con el intercambio isotrópico. Si la función de onda que describe a dos electrones es una combinación lineal antisimétrica de funciones del tipo $\varphi_1(\mathbf{r})\alpha$, $\varphi_1(\mathbf{r})\beta$, $\varphi_2(\mathbf{r})\alpha$ y $\varphi_2(\mathbf{r})\beta$ en la cual $\varphi_1(\mathbf{r})$ y $\varphi_2(\mathbf{r})$ son combinaciones lineales de orbitales atómicos o moleculares (p. ej. $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , etc), los elementos de matriz del operador

$$\begin{aligned} \langle \varphi_1(\mathbf{r})\sigma | (\hat{H}_{ex} + \hat{H}_{so}) | \varphi_2(\mathbf{r})\sigma' \rangle &= \langle \varphi_1(\mathbf{r})\sigma | \left(\frac{e^2}{4\pi r} + \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \right) | \varphi_2(\mathbf{r})\sigma' \rangle \\ &= \sum_{i,j} \langle \chi_{1i}(\mathbf{r})\sigma | \left(\frac{e^2}{4\pi r} + \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} \right) | \chi_{2j}(\mathbf{r})\sigma' \rangle \end{aligned}$$

donde $\chi_{i,j} = d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , etc. y σ representa el estado de spin, son claramente diferentes para los distintos operadores L_x , L_y , L_z , y por lo tanto también para los operadores S_x , S_y , S_z . Esto da lugar a un Hamiltoniano de spin con la forma

$$\hat{H}_{ex}^{ani} = \hat{\mathbf{S}}_1 \cdot \mathbf{J}^{ani} \cdot \hat{\mathbf{S}}_2$$

Debido a que la forma de los elementos de matriz que permiten calcular el intercambio anisotrópico es equivalente a la de los elementos del tensor \mathbf{g} , se ha propuesto que el tensor \mathbf{J}^{ani} posee los mismos ejes principales que el tensor \mathbf{g} , e incluso que el intercambio anisotrópico tiene la siguiente forma (Bencini y Gatteschi 1990)

$$\mathbf{J}^{ani} = \frac{\mathbf{g} - g_e}{g_e} J^e$$

donde J^e es el intercambio isotrópico pero no entre los estados fundamentales de los dos electrones interactuantes, sino entre el estado fundamental de uno y el principal estado excitado del otro (y viceversa). Dependiendo del ión metálico y la geometría de coordinación, este J^e puede ser similar, más pequeño o a veces más grande que J

(fundamental). Cuando se observa intercambio anisotrópico entre dos iones paramagnéticos, el tensor \mathbf{D} determinado experimentalmente suele ser mucho mayor que el calculado solamente a partir del tensor dipolar, y en general \mathbf{J}^{ani} se calcula como la diferencia entre \mathbf{D}^{exp} y \mathbf{D}^{dip} , donde el tensor dipolar \mathbf{D}^{dip} se calcula a partir de la aproximación de dipolo puntual, como se verá a continuación.

3.7.3 Interacción dipolar magnética.

La interacción dipolar magnética entre dos electrones tiene la forma (Weil y Bolton 2007)

$$\hat{H}_{12}^{\text{dip}} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\boldsymbol{\mu}_1^T \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - 3(\boldsymbol{\mu}_1^T \cdot \hat{\mathbf{r}})(\hat{\mathbf{r}}^T \cdot \boldsymbol{\mu}_2)}{r_{12}^3} \right) \quad (3.14)$$

donde $\boldsymbol{\mu}_i = \mu_B \mathbf{g}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_i$ es el momento magnético asociado al electrón i , r_{12} es la distancia electrón-electrón, y $\hat{\mathbf{r}}$ es el versor en la dirección electrón-electrón. Los demás parámetros tienen su significado habitual. Reemplazando las definiciones de los momentos magnéticos $\boldsymbol{\mu}_i$ en la ecuación (3.14) obtenemos

$$\begin{aligned} \hat{H}_{12}^{\text{dip}} &= \hat{\mathbf{S}}_1^T \cdot \left[\frac{\mu_0}{4\pi} \mu_B^2 \left(\frac{\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{g}_2^T - 3(\mathbf{g}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\hat{\mathbf{r}}^T \cdot \mathbf{g}_2^T)}{r_{12}^3} \right) \right] \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 \\ &= \hat{\mathbf{S}}_1^T \cdot \mathbf{D}^{S=1/2} \cdot \hat{\mathbf{S}}_2 \end{aligned}$$

donde

$$\mathbf{D}^{S=1/2} = \frac{\mu_0}{4\pi} \mu_B^2 \left(\frac{\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{g}_2^T - 3(\mathbf{g}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\hat{\mathbf{r}}^T \cdot \mathbf{g}_2^T)}{r_{12}^3} \right) \quad (3.15)$$

El tensor $\mathbf{D}^{S=1/2}$ es un operador de dos electrones cuyo valor medio debe ser calculado utilizando la función de onda antisimétrica construida a partir de las funciones de onda de esos electrones. Se ha encontrado que cuando los átomos paramagnéticos no se encuentran directamente enlazados, suele ser una buena aproximación considerar que las funciones de onda son δ de Dirac centradas en los núcleos de los átomos paramagnéticos, en cuyo caso el vector electrón-electrón se puede calcular a partir de las posiciones \mathbf{r}_1 y \mathbf{r}_2 de los núcleos. Esta suposición se denomina *aproximación de dipolo puntual* (Bencini y Gatteschi 1990).

Cuando se considera la interacción dipolar entre dos iones paramagnéticos con $S > 1/2$, como es el caso del ión Co(II) de alto spin, la expresión (3.15) podría ser válida si se considera el spin $S = 3/2$ real de cada Co(II), en cuyo caso los tensores \mathbf{g}_i corresponderían a los tensores \mathbf{g} reales de los iones Co(II). Si se intenta calcular la

interacción dipolar entre dos iones Co(II) analizados como espines efectivos $S' = 1/2$, no es claro que el uso de la ecuación (3.15) con los tensores \mathbf{g}' efectivos sea correcto. Hasta donde sabemos este problema no ha sido discutido por otros autores.

3.8 Modelo de Anderson del colapso por intercambio.

Un sistema extendido está compuesto por unidades (centros o *clusters*) que interaccionan magnéticamente entre sí. Estas interacciones se dividen en isotrópicas (intercambio isotrópico J) y anisotrópicas (intercambio anisotrópico e interacción dipolar magnética). Las interacciones anisotrópicas producen un desdoblamiento de las señales del *cluster*, pero debido a que existen primeros, segundos vecinos, etc., estos desdoblamientos no suelen estar resueltos, y estas interacciones contribuyen al ancho de línea. La interacción isotrópica J , en cambio, puede producir un colapso de las resonancias correspondientes al centro o *cluster*, las cuales pueden surgir de la interacción fina (*ZFS*) o hiperfina. Dependiendo de la magnitud relativa entre J y la separación de las resonancias del *cluster* este colapso puede ser parcial o total. El intercambio también es capaz de colapsar las resonancias de sitios magnética o químicamente no equivalentes que pueden considerarse como subredes cristalinas en lugar de *clusters*. Anderson (Anderson 1954) describió un modelo matemático muy general para calcular la forma del espectro en situaciones de colapso parcial o total de las resonancias, llamado “modelo de modulación aleatoria de frecuencia” (*random frequency-modulation model*).

Cuando un sistema cuántico descrito por el Hamiltoniano \hat{H}_0 es sujeto a una perturbación dependiente del tiempo denominada $\hat{H}_1(t)$, ésta puede producir transiciones entre los autoestados de \hat{H}_0 . En un experimento de EPR se aplica una radiación de microondas cuyo campo magnético oscilante se encuentra polarizado linealmente ($B(t) = B_1 \cdot \cos(\omega t)$). Un campo linealmente polarizado se descompone en dos campos circularmente polarizados en sentidos opuestos

$$B_{\pm}(t) = B_1(\cos(\omega t) \pm i \sin(\omega t))$$

La respuesta del sistema a esta perturbación es la magnetización dinámica de la muestra en la dirección del campo magnético de la radiación de microondas

$$M_x(t) = B_1(\chi'(\omega)\cos(\omega t) + \chi''(\omega)\sin(\omega t))$$

donde χ' y χ'' son la parte real e imaginaria de la susceptibilidad dinámica. Dentro de la teoría de respuesta lineal y trabajando a temperatura infinita

$$I \infty \int_{-\infty}^{\infty} \langle M_x(t) M_x(0) \rangle e^{-i\omega t} dt$$

donde las llaves indican un promedio estadístico sobre todos los estados del sistema.

Esta ecuación se puede reescribir como

$$I \infty \langle M_x(0) M_x(0) \rangle \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(t) e^{-i\omega t} dt$$

donde $\varphi(t)$ se denomina función de correlación, y está dada por

$$\varphi(t) = \frac{\langle M_x(t) M_x(0) \rangle}{\langle M_x(0) M_x(0) \rangle}$$

La parte real de la transformada de Fourier de φ representa la forma del espectro de absorción. El modelo de colapso por intercambio de Anderson dice que la función de correlación φ está dada por

$$\varphi(t) = \mathbf{w}^T \cdot \exp[i(\boldsymbol{\omega} + i\Gamma \mathbf{E}) + \boldsymbol{\pi}] \cdot \mathbf{1}$$

donde \mathbf{w}^T es el vector de intensidades relativas de las N resonancias, $\boldsymbol{\omega}$ es la matriz diagonal de las N posiciones centrales de las resonancias, Γ es el ancho de las resonancias, que proponemos idéntico para todas, \mathbf{E} es la matriz identidad de dimensión N , $\mathbf{1}$ es un vector de dimensión N cuyas componentes son iguales a uno, y finalmente la matriz $\boldsymbol{\pi}$ contiene las frecuencias de intercambio entre las resonancias i y j . En el artículo original de Anderson (Anderson 1954) se proponen dos posibilidades para esta matriz. La posibilidad “a” implica que las transiciones entre cualquier par de resonancias son igualmente probables, mientras que la “b” implica que solo existen transiciones entre resonancias adyacentes. A continuación se ejemplifican las matrices $\boldsymbol{\pi}$ asociadas a estas dos posibilidades

$$\boldsymbol{\pi}_a = \begin{bmatrix} +\omega_{ex} & -\frac{\omega_{ex}}{N-1} & -\frac{\omega_{ex}}{N-1} & \dots & -\frac{\omega_{ex}}{N-1} \\ -\frac{\omega_{ex}}{N-1} & +\omega_{ex} & -\frac{\omega_{ex}}{N-1} & \dots & -\frac{\omega_{ex}}{N-1} \\ -\frac{\omega_{ex}}{N-1} & -\frac{\omega_{ex}}{N-1} & +\omega_{ex} & \dots & -\frac{\omega_{ex}}{N-1} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -\frac{\omega_{ex}}{N-1} & -\frac{\omega_{ex}}{N-1} & -\frac{\omega_{ex}}{N-1} & \dots & +\omega_{ex} \end{bmatrix} \quad \boldsymbol{\pi}_b = \begin{bmatrix} +\frac{\omega_{ex}}{2} & -\frac{\omega_{ex}}{2} & 0 & \dots & 0 \\ -\frac{\omega_{ex}}{2} & +\omega_{ex} & -\frac{\omega_{ex}}{2} & \dots & 0 \\ 0 & -\frac{\omega_{ex}}{2} & +\omega_{ex} & -\frac{\omega_{ex}}{2} & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & +\frac{\omega_{ex}}{2} \end{bmatrix}$$

El efecto de utilizar la matriz $\boldsymbol{\pi}_a$ es muy diferente al de utilizar la matriz $\boldsymbol{\pi}_b$. En el primer caso la frecuencia de intercambio ω_{ex} no varía apreciablemente con el tamaño de las matrices. Es decir, la frecuencia ω_{ex} requerida para colapsar 2 resonancias separadas

por una frecuencia δ (que pueden surgir por ejemplo de la interacción dipolar entre dos espines $S = 1/2$) es similar en magnitud a la necesaria para colapsar cuatro resonancias separadas entre sí por una frecuencia $\delta/3$ (que pueden surgir por ejemplos de la interacción hiperfina entre un spin $S = 1/2$ y un núcleo con $I = 3/2$). En cambio, el modelo “*b*” requiere para producir el colapso de N líneas equiespaciadas que en total abarcan una separación δ una frecuencia de intercambio ω_{ex} que aumenta aproximadamente con el cuadrado del número N de resonancias (Farach y col. 1970). Es decir, cuanto mayor número de resonancias se quisiera colapsar, mayor es el intercambio ω_{ex} que se necesitaría. En un sólido magnéticamente no diluido los espectros no están compuestos por una, dos, cuatro o un número pequeño de resonancias, sino por infinitas resonancias que surgen de las interacciones entre los espines. El modelo “*a*” requerirá de una constante de intercambio ω_{ex} que no varía en su orden de magnitud de acuerdo al número de resonancias que consideremos en el problema de colapso (por ejemplo si consideramos o no la estructura hiperfina en un sistema dimérico), pero el modelo “*b*” requerirá un intercambio mucho mayor cuantas más resonancias consideremos; es decir, cuanto más detalladamente describamos el sistema. Esta inconsistencia hace suponer que no hay un verdadero motivo físico para utilizar el modelo “*b*”, y por esta razón utilizaremos el modelo “*a*”. Recientemente hemos publicado un trabajo donde realizamos un análisis del efecto de ambos esquemas de colapso por intercambio en la estructura hiperfina de un compuesto de Cu(II) (Neuman y col. 2012).

El espectro de absorción se determina como la parte real de la transformada de Fourier de la función de correlación

$$I(\omega) \propto \text{Re} \left(\int_0^{\infty} \mathbf{w}^T \cdot \exp([i\{\boldsymbol{\omega} - (\omega - i\Gamma)\mathbf{E}\} + \boldsymbol{\pi}]t) \cdot \mathbf{1} \right)$$

Anderson en su trabajo diagonalizó la matriz y luego le aplicó la transformada de Fourier, enfoque que fue seguido por (Farach y col. 1970) en un trabajo en el que aplicaron el modelo de Anderson al problema de la señal de un spin 1/2 con estructura hiperfina surgida de la interacción con un núcleo con $I > 1/2$. Anteriormente fue señalado por Sack (Sack 1958) que la transformada de Fourier podía realizarse sin diagonalizar explícitamente la matriz \mathbf{A} , de manera que

$$I(\omega) \propto \text{Re}[\mathbf{w}^T \cdot \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{1}]$$

$$\mathbf{A} = i\{\boldsymbol{\omega} - (\omega - i\Gamma)\mathbf{E}\} + \boldsymbol{\pi}$$

Estas ecuaciones pueden resolverse analíticamente para matrices pequeñas, de dos o tres resonancias (las expresiones para cuatro resonancias ya son considerablemente complicadas), pero deben resolverse numéricamente para un mayor número de resonancias. El modelo de colapso por intercambio será utilizado para analizar los espectros del compuesto Cu(tda)phen en el Capítulo 4.

3.9 Cálculo de propiedades magnéticas.

Las propiedades magnéticas de un sólido son determinadas por las propiedades magnéticas de los átomos que lo componen y por las interacciones que existen entre esos átomos, algunas de las cuales ya hemos discutido en este capítulo. Cuando un material es situado en un campo magnético \mathbf{H} , este desarrolla un momento magnético \mathbf{M} dado por

$$\mathbf{M} = \chi(T, \mathbf{H})\mathbf{H}$$

donde χ se denomina susceptibilidad magnética y es una función del campo magnético externo aplicado, de la temperatura y, aunque no lo explicitamos en la ecuación, de la presión y de cualquier otra variable termodinámica relevante al problema. En general, para campos magnéticos pequeños, χ es constante respecto de \mathbf{H} .

Los materiales pueden ser clasificados en cinco categorías generales respecto de sus propiedades magnéticas, o cómo responden a un campo aplicado \mathbf{H} (Carlin 1986):

- *Diamagnéticos*. No poseen electrones desapareados; al ser colocados en un campo magnético externo \mathbf{H} desarrollan un momento magnético \mathbf{M} muy débil y opuesto a \mathbf{H} . El diamagnetismo es una propiedad intrínseca de los electrones y todos los materiales poseen esta característica, pero en los materiales que poseen electrones desapareados predominan los otros tipos de magnetismo.
- *Paramagnéticos*. Poseen electrones desapareados centrados en átomos o moléculas que presentan interacciones despreciables entre sí. Al ser colocados en un campo magnético \mathbf{H} desarrollan un momento magnético \mathbf{M} pequeño pero medible en la misma dirección que \mathbf{H} .
- *Ferromagnéticos*. Poseen centros magnéticos acoplados por interacciones que tienden a alinear los momentos magnéticos de los centros individuales, dando lugar a un momento magnético residual en ausencia de campo magnético. Cuando se los coloca en un campo \mathbf{H} desarrollan un momento \mathbf{M} muy grande en el sentido de \mathbf{H} .

- *Antiferromagnéticos*. Sus centros magnéticos se encuentran acoplados por interacciones que tienden a alinear antiparalelamente los momentos magnéticos individuales, dando lugar a un estado fundamental diamagnético. No poseen un momento magnético residual y en general desarrollan en un campo \mathbf{H} un momento \mathbf{M} más débil que los materiales paramagnéticos.
- *Ferrimagnéticos*. Poseen, como los materiales antiferromagnéticos, interacciones que tienden a cancelar los momentos magnéticos individuales, pero están compuestos por centros con distinto momento magnético individual o por centros anisotrópicos con ejes no alineados, por lo que esta cancelación no es total y poseen un momento magnético remanente.

Los últimos tres tipos por encima de una determinada temperatura se comportan como paramagnéticos. Los compuestos de metales de transición con ligandos diamagnéticos como los estudiados en esta Tesis son esencialmente paramagnéticos aunque poseen interacciones magnéticas débiles, por lo que a temperaturas suficientemente bajas pueden presentar ordenamiento magnético. En este tipo de compuestos el modelado de sus propiedades magnéticas generalmente se realiza considerándolos paramagnéticos, y añadiendo un término parcialmente fenomenológico que describe las interacciones entre centros, que deben ser pequeñas. Este término se denomina campo molecular o campo efectivo. Describiremos a continuación la teoría que describe las propiedades magnéticas de un sólido paramagnético.

Un sistema compuesto por N sitios que poseen cada uno un momento magnético $\mu_i(\mathbf{H}, T)$, posee un momento magnético total $\mathbf{M} = \sum_{i=1}^N \mu_i(\mathbf{H}, T)$. Si se considera que estos sitios no interactúan entre sí, como en un paramagneto, se obtiene

$$\mathbf{M} = N \langle \mu(\mathbf{H}, T) \rangle$$

donde las llaves angulares representan un promedio estadístico sobre los estados poblados de cada sitio. La termodinámica estadística nos dice que el valor promedio en equilibrio de cualquier magnitud termodinámica de un material se puede calcular a partir de la función de partición Z del sistema. Esta función representa la suma de las probabilidades de que el sistema se encuentre en los estados ψ_i con energía E_i , donde estas probabilidades se obtienen a partir de la distribución de Boltzmann

$$\frac{N_i}{N_0} = e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, N_i representa el número de sitios que se encuentran en el estado ψ_i , y N_0 es el número de sitios que se encuentran en el estado fundamental, con $E_0 = 0$. La función de partición es

$$Z = \sum_{i=1}^{N_E} N_i = N_0 \sum_{i=1}^{N_E} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}$$

donde la suma se realiza sobre los N_E estados totales del sistema. La probabilidad normalizada de ocupar el estado ψ_i es entonces

$$p_i = \frac{N_0 e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{N_0 \sum_{i=1}^{N_E} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_{i=1}^{N_E} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}$$

El valor medio de una variable termodinámica es

$$\langle U \rangle = \sum_{i=1}^{N_E} U_i p_i$$

Cuando un momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ es situado en un campo magnético \mathbf{H} , su energía magnética está dada por

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$$

Como el momento magnético inducido \mathbf{M} de una muestra es paralelo a \mathbf{H} , se puede definir el valor absoluto de $\boldsymbol{\mu}$ como

$$\mu = -\frac{dE}{dH}$$

Introduciendo esta definición en la expresión del valor medio de una magnitud, obtenemos

$$\mathbf{M} = \frac{\sum_{i=1}^{N_E} -\left(\frac{dE_i}{dH}\right) e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_{i=1}^{N_E} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}$$

Finalmente, si se considera que los sitios son independientes, esta suma se puede descomponer en una suma sobre N sitios aislados y otra sobre los n estados de cada sitio, obteniéndose

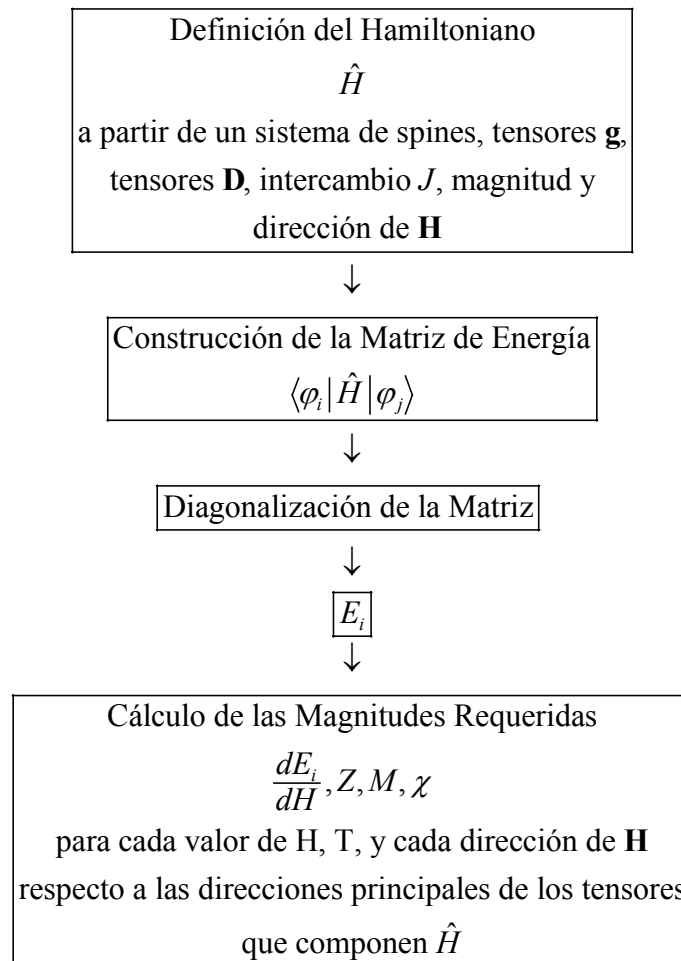
$$\mathbf{M} = N \langle \boldsymbol{\mu} \rangle = N \frac{\sum_{i=1}^n -\left(\frac{dE_i}{dH}\right) e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_{i=1}^n e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}$$

A partir de esta expresión pueden obtenerse fórmulas analíticas para la magnetización \mathbf{M} y la susceptibilidad magnética χ para cualquier sistema descrito por

un Hamiltoniano con un número finito de estados. Es conveniente re-exresar la ecuación anterior de la siguiente forma

$$\begin{aligned} \mathbf{M} = N \langle \boldsymbol{\mu} \rangle &= N k_B T \frac{d \left(\sum_{i=1}^n e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \right)}{dH} \\ &= N k_B T \frac{d \ln Z}{dH} \end{aligned}$$

En esta Tesis utilizamos un esquema numérico para el cálculo de estas propiedades, basado en el siguiente diagrama



Todos los cálculos de propiedades magnéticas utilizados para simular y ajustar los resultados experimentales que se describirán más adelante fueron realizados numéricamente mediante programas de Matlab. Estos programas calculan funciones $M(\{x_k\}, H, T)$ o $\chi(\{x_k\}, H, T)$, donde $\{x_k\}$ representa un conjunto de parámetros

ajustables, H_i representa el vector de valores de campo magnético para los cuales se midió la magnetización a la temperatura T , y T_j representa el vector de temperaturas a las cuales se midió la susceptibilidad magnética para el valor H de campo magnético. Estas funciones fueron insertadas dentro de programas de ajuste que proveen un conjunto inicial de parámetros $\{x_k\}$, calculan M o χ para cada valor experimental de H o T , y luego minimizan la desviación estándar entre la función calculada y los datos experimentales.

Apéndice 3A

3A.1 Ión Co(II) en un campo cristalino octahédrico.

Cuando el ión Co(II) se encuentra en un campo de ligandos de simetría octahédrica, el estado 4F se desdobra en tres términos: ${}^4T_{1g}$, ${}^4T_{2g}$ y ${}^4A_{2g}$, y el 4P permanece degenerado con simetría ${}^4T_{1g}$. El potencial octahédrico produce además una mezcla de las configuraciones ${}^4T_{1g}({}^4F)$ y ${}^4T_{1g}({}^4P)$, la cual es necesario tener en cuenta para describir correctamente las propiedades magnéticas del ión Co(II).

Para el ión Co(II) el potencial octahédrico tiene asociado el siguiente operador equivalente

$$\hat{V}_{Oct} = \sum_{i=1}^3 (Dq/12) \{ \hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4 \} \quad (3.16)$$

Su efecto en las funciones (l, m_l) es:

$$\begin{aligned} \langle (2, \pm 2) | \hat{V}_{Oct} | (2, \pm 2) \rangle &= Dq \\ \langle (2, \pm 2) | \hat{V}_{Oct} | (2, \mp 2) \rangle &= 5Dq \\ \langle (2, \pm 1) | \hat{V}_{Oct} | (2, \pm 1) \rangle &= -4Dq \\ \langle (2, 0) | \hat{V}_{Oct} | (2, 0) \rangle &= 6Dq \end{aligned}$$

Los elementos de matriz de \hat{V}_{Oct} entre funciones de tres electrones son la suma de los elementos de matriz de un electrón que se encuentran en la diagonal de cada determinante de Slater. Por ejemplo

$$\begin{aligned} \langle 3, +3 | \hat{V}_{Oct} | 3, +3 \rangle &= \left\langle \frac{|(2, +2)_1 \ (2, +1)_2 \ (2, 0)_3|}{\sqrt{6}} \middle| \sum_{k=1}^3 \hat{V}_{Oct}^k \middle| \frac{|(2, +2)_1 \ (2, +1)_2 \ (2, 0)_3|}{\sqrt{6}} \right\rangle \\ &= \langle (2, +2) | \hat{V}_{Oct} | (2, +2) \rangle + \langle (2, +1) | \hat{V}_{Oct} | (2, +1) \rangle + \langle (2, 0) | \hat{V}_{Oct} | (2, 0) \rangle \\ &= Dq - 4Dq + 6Dq = 3Dq \end{aligned}$$

Un elemento que debe ser calculado cuidadosamente es $\langle 3, +3 | \hat{V}_{Oct} | 3, -1 \rangle$, ya que los determinantes que aparecen no son idénticos, y es un buen ejemplo para chequear otros elementos similares

$$\begin{aligned}
\langle 3,+3|\hat{V}_{Oct}|3,-1\rangle &= \left\langle \frac{|+2_1 +1_2 0_3\rangle}{\sqrt{6}} \left| \sum_{k=1}^3 \hat{V}_{Oct}^k \left| \frac{\sqrt{15}}{5} \left(\frac{|+1_1 0_2 -2_3\rangle}{\sqrt{6}} \right) + \frac{\sqrt{10}}{5} \left(\frac{|+2_1 -1_2 -2_3\rangle}{\sqrt{6}} \right) \right. \right\rangle \\
&= \left\langle \frac{|+2_1 +1_2 0_3\rangle}{\sqrt{6}} \left| \sum_{k=1}^3 \hat{V}_{Oct}^k \left| \frac{\sqrt{15}}{5} \left(\frac{|+1_1 0_2 -2_3\rangle}{\sqrt{6}} \right) \right. \right\rangle \\
&= + \left\langle \frac{|+2_1 +1_2 0_3\rangle}{\sqrt{6}} \left| \sum_{k=1}^3 \hat{V}_{Oct}^k \left| \frac{\sqrt{15}}{5} \left(\frac{|-2_1 +1_2 0_3\rangle}{\sqrt{6}} \right) \right. \right\rangle \\
&= \frac{\sqrt{15}}{5} \left(\langle +2|\hat{V}_{Oct}|-2\rangle \langle +1|+1\rangle \langle 0|0\rangle + \langle +2|-2\rangle \langle +1|\hat{V}_{Oct}|+1\rangle \langle 0|0\rangle \right) \\
&\quad + \langle +2|-2\rangle \langle +1|+1\rangle \langle 0|\hat{V}_{Oct}|0\rangle \\
&= \frac{\sqrt{15}}{5} \langle +2|\hat{V}_{Oct}|-2\rangle \langle +1|+1\rangle \langle 0|0\rangle + 0 + 0 \\
&= \frac{\sqrt{15}}{5} 5Dq = \sqrt{15}Dq
\end{aligned}$$

Repetiendo estos cálculos para todos los elementos de matriz $\langle L, M_L | \hat{V}_{Oct} | L', M'_L \rangle$ en el espacio ${}^4F \oplus {}^4P$, hallamos que los elementos $\langle L, M_L | \hat{V}_{Oct} | L', M'_L \rangle$ distintos de cero son

$$\begin{aligned}
\langle 3, \pm 3 | \hat{V}_{Oct} | 3, \pm 3 \rangle &= 3Dq \\
\langle 3, \pm 2 | \hat{V}_{Oct} | 3, \pm 2 \rangle &= -7Dq \\
\langle 3, \pm 1 | \hat{V}_{Oct} | 3, \pm 1 \rangle &= Dq \\
\langle 3, 0 | \hat{V}_{Oct} | 3, 0 \rangle &= 6Dq \\
\langle 3, \pm 3 | \hat{V}_{Oct} | 3, \mp 1 \rangle &= \sqrt{15}Dq \\
\langle 3, +2 | \hat{V}_{Oct} | 3, -2 \rangle &= 5Dq \\
\langle 3, \pm 1 | \hat{V}_{Oct} | 1, \pm 1 \rangle &= \sqrt{6}Dq \\
\langle 3, 0 | \hat{V}_{Oct} | 1, 0 \rangle &= -4Dq \\
\langle 3, \pm 3 | \hat{V}_{Oct} | 1, \mp 1 \rangle &= \sqrt{10}Dq
\end{aligned}$$

Tomando la energía del término 4F como cero y llamando $E({}^4P)$ a la energía del término 4P escribimos la matriz de energía asociada a los operadores de repulsión interelectrónica y de potencial octahédrico en la base ${}^4F \oplus {}^4P$, ordenando los estados de manera que la matriz sea diagonal en bloques

$$\begin{array}{cccccccccc}
 & |3,+3\rangle & |3,-1\rangle & |1,-1\rangle & |3,-3\rangle & |3,+1\rangle & |1,+1\rangle & |3,+2\rangle & |3,-2\rangle & |3,0\rangle & |1,0\rangle \\
 \langle 3,+3| & 3Dq & \sqrt{15}Dq & \sqrt{10}Dq & & & & & & & \\
 \langle 3,-1| & \sqrt{15}Dq & Dq & \sqrt{6}Dq & & & & & & & \\
 \langle 1,-1| & \sqrt{10}Dq & \sqrt{6}Dq & E(^4P) & & & & & & & \\
 \langle 3,-3| & & & & 3Dq & \sqrt{15}Dq & \sqrt{10}Dq & & & & \\
 \langle 3,+1| & & & & \sqrt{15}Dq & Dq & \sqrt{6}Dq & & & & \\
 \langle 1,+1| & & & & \sqrt{10}Dq & \sqrt{6}Dq & E(^4P) & & & & \\
 \langle 3,+2| & & & & & & & -7Dq & 5Dq & & \\
 \langle 3,-2| & & & & & & & 5Dq & -7Dq & & \\
 \langle 3,0| & & & & & & & & & 6Dq & -4Dq \\
 \langle 1,0| & & & & & & & & & -4Dq & E(^4P)
 \end{array}$$

Los primeros dos bloques, que llamaremos *MatOctA*, son isomorfos. Los siguientes dos bloques los llamaremos respectivamente *MatOctB* y *MatOctC*. Para obtener los autovalores y autovectores de *MatOctA* conviene primero realizar un cambio de base, basado en la simetría de las funciones de onda. Una combinación lineal de $|3,\pm 3\rangle$ y $|3,\mp 1\rangle$ transforma como ${}^4T_{1g}(\Gamma_4)$ en simetría octahédrica (Abragam y Bleaney 1970), mientras que la otra transforma como ${}^4T_{2g}(\Gamma_5)$. La primera por lo tanto se mezclará con $|1,\mp 1\rangle$, que también transforma como ${}^4T_{1g}$, mientras que la segunda no. En la nueva base se simplifica el cálculo de los autovalores y autovectores de *MatOctA*.

Diagonalizamos entonces primero

$$\begin{array}{cc}
 & |3,\pm 3\rangle & |3,\mp 1\rangle \\
 \langle 3,\pm 3| & 3Dq & \sqrt{15}Dq \\
 \langle 3,\mp 1| & \sqrt{15}Dq & Dq
 \end{array}$$

obteniendo como resultado

$$\begin{array}{ll}
 E_1^{A'} = -2Dq & |V_1^{A'}\rangle = -\frac{\sqrt{6}}{4}|3,\pm 3\rangle + \frac{\sqrt{10}}{4}|3,\mp 1\rangle \\
 E_2^{A'} = 6Dq & |V_2^{A'}\rangle = \frac{\sqrt{10}}{4}|3,\pm 3\rangle + \frac{\sqrt{6}}{4}|3,\mp 1\rangle
 \end{array}$$

donde A' indica la matriz *MatOctA* en la base $\{|3,\pm 3\rangle, |3,\mp 1\rangle, |1,\mp 1\rangle\}$, previo cambio a la nueva base $\{|V_1^{A'}\rangle, |V_2^{A'}\rangle, |1,\mp 1\rangle\}$. En esta nueva base los elementos de matriz $\langle V_i^{A'} | \hat{V}_{Oct} | 1,\mp 1 \rangle$, ($i = 1, 2$) son

$$\begin{aligned}
\langle V_1^{A'} | \hat{V}_{Oct} | 1, \mp 1 \rangle &= -\frac{\sqrt{6}}{4} \langle 3, \pm 3 | \hat{V}_{Oct} | 1, \mp 1 \rangle + \frac{\sqrt{10}}{4} \langle 3, \mp 1 | \hat{V}_{Oct} | 1, \mp 1 \rangle \\
&= -\frac{\sqrt{6}}{4} (\sqrt{10} Dq) + \frac{\sqrt{10}}{4} (\sqrt{6} Dq) \\
&= 0
\end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}
\langle V_2^{A'} | \hat{V}_{Oct} | 1, \mp 1 \rangle &= \frac{\sqrt{10}}{4} \langle 3, \pm 3 | \hat{V}_{Oct} | 1, \mp 1 \rangle + \frac{\sqrt{6}}{4} \langle 3, \mp 1 | \hat{V}_{Oct} | 1, \mp 1 \rangle \\
&= \frac{\sqrt{10}}{4} (\sqrt{10} Dq) + \frac{\sqrt{6}}{4} (\sqrt{6} Dq) \\
&= \frac{10}{4} Dq + \frac{6}{4} Dq \\
&= 4Dq
\end{aligned}$$

y la matriz $MatOctA$ se reescribe como

$$\begin{array}{cccc}
& |V_1^{A'}\rangle & |V_2^{A'}\rangle & |1, \mp 1\rangle \\
\langle V_1^{A'} | & -2Dq & 0 & 0 \\
\langle V_2^{A'} | & 0 & 6Dq & 4Dq \\
\langle 1, \mp 1 | & 0 & 4Dq & E(^4P)
\end{array}$$

Esta matriz es diagonal en bloques, y el bloque de 2×2 es isomorfo al de $MatOctC$; la diferencia de signo en los elementos no diagonales $\pm 4Dq$ es consecuencia de la elección global de fase para las funciones $|1, \mp 1\rangle$ y $|1, 0\rangle$. Ambas matrices tienen la misma ecuación secular y los mismos autovalores, mientras que sus autovectores difieren en el signo de uno de sus componentes, como se ve a continuación

$$\begin{aligned}
\frac{E^{A_2, C_1}}{E(^4P)} &= \frac{1}{2} + 3Dq' - \frac{(100 \cdot Dq'^2 - 12 \cdot Dq' + 1)^{1/2}}{2} \\
\frac{E^{A_3, C_2}}{E(^4P)} &= \frac{1}{2} + 3Dq' + \frac{(100 \cdot Dq'^2 - 12 \cdot Dq' + 1)^{1/2}}{2} \\
|V_2^A\rangle &= \frac{1}{\sqrt{\alpha_2^2 + 1}} (-\alpha_2 |V_2^{A'}\rangle + |1, \mp 1\rangle) & |V_1^C\rangle &= \frac{1}{\sqrt{\alpha_2^2 + 1}} (\alpha_2 |3, 0\rangle + |1, 0\rangle) \\
|V_3^A\rangle &= \frac{1}{\sqrt{\alpha_3^2 + 1}} (-\alpha_3 |V_2^{A'}\rangle + |1, \mp 1\rangle) & |V_2^C\rangle &= \frac{1}{\sqrt{\alpha_3^2 + 1}} (\alpha_3 |3, 0\rangle + |1, 0\rangle)
\end{aligned}$$

donde $Dq' = Dq/E(^4P)$. Los superíndices en las expresiones de las energías indican que $E^{A_2, C_1}/E(^4P)$ corresponde al segundo autovalor de $MatOctA$ y al primer autovalor de

$MatOctC$, mientras que $E^{A_3, C_2}/E({}^4P)$ corresponde al tercer autovalor de $MatOctA$ y al segundo autovalor de $MatOctC$; los coeficientes α_2 y α_3 tienen las siguientes expresiones

$$\alpha_2 = \frac{1}{4} \left(\frac{1 - (E^{A_2, C_1}/E({}^4P))}{Dq'} \right)$$

$$\alpha_3 = \frac{1}{4} \left(\frac{1 - (E^{A_3, C_2}/E({}^4P))}{Dq'} \right)$$

En la Tabla 3A.1 se muestran algunos valores de α_2 y α_3 calculados a partir de distintos valores de Dq' . Los factores α_2 y α_3 están relacionados por $\alpha_2 \cdot \alpha_3 = -1$.

Tabla 3A.1. Valores de α_2 y α_3 calculados a partir de distintos valores de Dq' mediante diagonalización de las matrices $MatOctA$ y $MatOctC$.

Dq'	α_2	α_3
-0.20	-3.075	0.325
-0.15	-3.456	0.289
-0.10	-4.236	0.236
-0.05	-6.650	0.150
0.00	∞	0
0.05	3.766	-0.266
0.10	1.618	-0.618
0.15	1.087	-0.920
0.20	0.883	-1.133

Habiendo diagonalizado las matrices $MatOctA$ y $MatOctC$, nos queda la matriz $MatOctB$

$$\begin{array}{cc} & |3, +2\rangle \quad |3, -2\rangle \\ \langle 3, +2| & -7Dq \quad 5Dq \\ \langle 3, -2| & 5Dq \quad -7Dq \end{array}$$

cuyos autovalores y autovectores son

$$E_1^B = -12Dq \quad |V_1^B\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-|3, +2\rangle + |3, -2\rangle)$$

$$E_2^B = -2Dq \quad |V_2^B\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|3, +2\rangle + |3, -2\rangle)$$

Ahora conocemos las energías de todos los estados del espacio ${}^4F \oplus {}^4P$ del ión Co(II) cuando éste se sitúa en un campo cristalino octahédrico, sin tener en cuenta el acoplamiento spin-órbita; se debe notar que hay dos estados A_i ($i = 1, 2, 3$) ya que hay dos matrices $MatOctA$ isomorfas. A continuación en la Figura 3A.1 graficamos estas energías en función del cociente $Dq/E({}^4P)$.

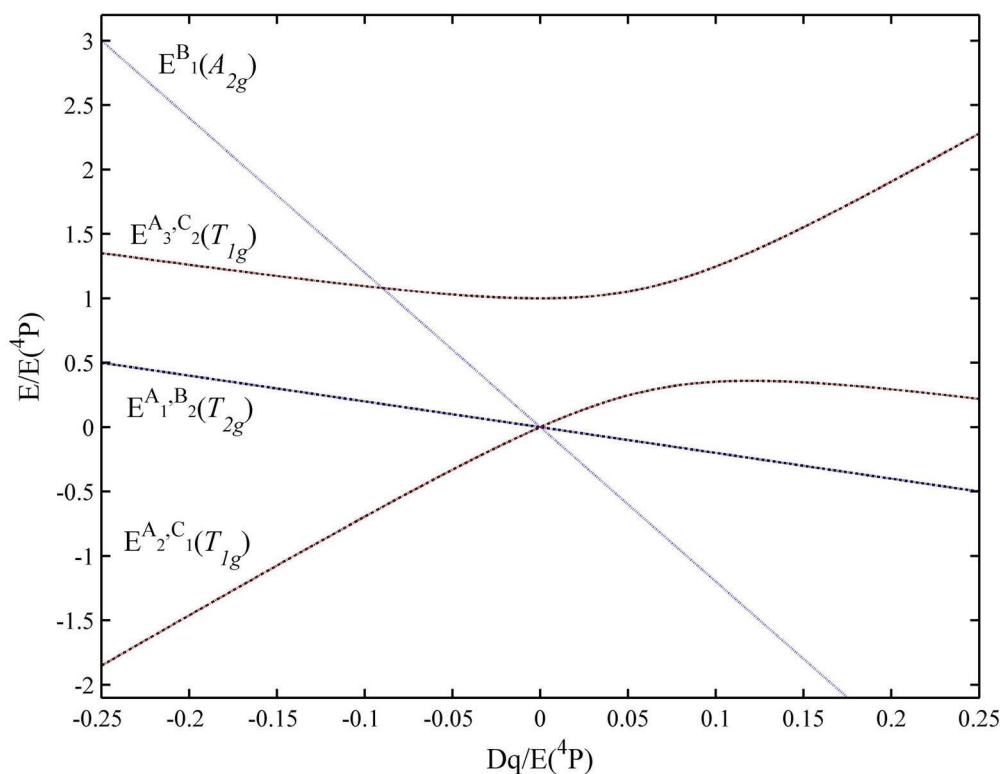


Figura 3A.1. Niveles de energía en unidades de $E({}^4P)$ provenientes de los términos 4F y 4P del ión Co(II) en un entorno de simetría octahédrica ($Dq < 0$) o tetrahédrica ($Dq > 0$), en función del cociente $Dq/E({}^4P)$.

Como se mencionó anteriormente, para un ión Co(II) de alto spin en un entorno octahédrico hay que utilizar valores negativos de Dq , debido al uso de huecos en vez de electrones. El lado positivo corresponde a un ión Co(II) en coordinación tetrahédrica (o a un ión Cr(III) ($3d^3$) en coordinación octahédrica).

A continuación se resumen los autovalores y autovectores del potencial octahédrico \hat{V}_{Oct} más la repulsión interelectrónica \hat{V}_{ee}

$E_1^{A'} = -2Dq$	$ V_1^{A'}\rangle = -\frac{\sqrt{6}}{4} 3, \pm 3\rangle + \frac{\sqrt{10}}{4} 3, \mp 1\rangle$	
$\frac{E^{A_2, C_1}}{E(^4P)} = \frac{1}{2} + 3Dq'$	$ V_2^A\rangle = \frac{1}{\sqrt{\alpha_2^2 + 1}}(-\alpha_2 V_2^{A'}\rangle + 1, \mp 1\rangle)$	$ V_2^{A'}\rangle = \frac{\sqrt{10}}{4} 3, \pm 3\rangle + \frac{\sqrt{6}}{4} 3, \mp 1\rangle$
$\frac{(100 \cdot Dq'^2 - 12 \cdot Dq' + 1)^{1/2}}{2}$	$ V_1^C\rangle = \frac{1}{\sqrt{\alpha_2^2 + 1}}(\alpha_2 3, 0\rangle + 1, 0\rangle)$	$\alpha_2 = \frac{1}{4} \left(\frac{1 - (E^{A_2, C_1} / E(^4P))}{Dq'} \right)$
$\frac{E^{A_3, C_2}}{E(^4P)} = \frac{1}{2} + 3Dq'$	$ V_3^A\rangle = \frac{1}{\sqrt{\alpha_3^2 + 1}}(-\alpha_3 V_2^{A'}\rangle + 1, \mp 1\rangle)$	$\alpha_3 = \frac{1}{4} \left(\frac{1 - (E^{A_3, C_2} / E(^4P))}{Dq'} \right)$
$+\frac{(100 \cdot Dq'^2 - 12 \cdot Dq' + 1)^{1/2}}{2}$	$ V_2^C\rangle = \frac{1}{\sqrt{\alpha_3^2 + 1}}(\alpha_3 3, 0\rangle + 1, 0\rangle)$	
$E_1^B = -12Dq$	$ V_1^B\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(- 3, +2\rangle + 3, -2\rangle)$	
$E_2^B = -2Dq$	$ V_2^B\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(3, +2\rangle + 3, -2\rangle)$	

El estado fundamental, para $Dq' < 0$ es triplemente degenerado, y está compuesto por los estados $2|V_2^A\rangle$ y $|V_1^C\rangle$, los cuales son una mezcla de los términos ${}^4T_{1g}({}^4F)$ y ${}^4T_{1g}({}^4P)$ en la que predomina el término ${}^4T_{1g}({}^4F)$ debido a que $|\alpha_2| > 1$.

Apéndice 3B

3B.1 Ión Co(II) en un campo cristalino tetragonal.

El potencial asociado a la distorsión tetragonal tiene la forma

$$\hat{V}_{Tet} = \sum_{i=1}^3 \left\{ (Ds/3) \hat{O}_2^0 - (Dt/12) \hat{O}_4^0 \right\}_i \quad (3.17)$$

y sus elementos de matriz de \hat{V}_{Tet} entre las funciones de un electrón (l, m_l) son

$$\begin{aligned} \langle (2, \pm 2) | \hat{V}_{Tet} | (2, \pm 2) \rangle &= 2Ds - Dt \\ \langle (2, \pm 1) | \hat{V}_{Tet} | (2, \pm 1) \rangle &= -Ds + 4Dt \\ \langle (2, 0) | \hat{V}_{Tet} | (2, 0) \rangle &= -2Ds - 6Dt \end{aligned}$$

Los elementos de matriz $\langle L, M_L | \hat{V}_{Tet} | L', M'_L \rangle$ entre funciones de tres electrones, calculados de la misma forma que para el potencial octahédrico, son

$$\begin{aligned} \langle 3, \pm 3 | \hat{V}_{Tet} | 3, \pm 3 \rangle &= -Ds - 3Dt \\ \langle 3, \pm 2 | \hat{V}_{Tet} | 3, \pm 2 \rangle &= 7Dt \\ \langle 3, \pm 1 | \hat{V}_{Tet} | 3, \pm 1 \rangle &= \frac{3}{5}Ds - Dt \\ \langle 1, \pm 1 | \hat{V}_{Tet} | 1, \pm 1 \rangle &= \frac{7}{5}Ds \\ \langle 3, \pm 1 | \hat{V}_{Tet} | 1, \pm 1 \rangle &= -\frac{4\sqrt{6}}{5}Ds - \sqrt{6}Dt \\ \langle 3, 0 | \hat{V}_{Tet} | 3, 0 \rangle &= \frac{4}{5}Ds - 6Dt \\ \langle 1, 0 | \hat{V}_{Tet} | 1, 0 \rangle &= -\frac{14}{5}Ds \\ \langle 3, 0 | \hat{V}_{Tet} | 1, 0 \rangle &= -\frac{12}{5}Ds + 4Dt \end{aligned}$$

La matriz de energía, tanto en la base $|L, M_L\rangle$ como en la base de autoestados de $\hat{V}_{Oct} + \hat{V}_{ee}$, conserva los mismos bloques

$$\begin{array}{ccc}
& |3, \pm 3\rangle & |3, \mp 1\rangle & |1, \mp 1\rangle \\
\langle 3, \pm 3| & -Ds - 3Dt & 0 & 0 \\
\langle 3, \mp 1| & 0 & \frac{3}{5}Ds - Dt & -\frac{4\sqrt{6}}{5}Ds - \sqrt{6}Dt \\
\langle 1, \mp 1| & 0 & -\frac{4\sqrt{6}}{5}Ds - \sqrt{6}Dt & \frac{7}{5}Ds
\end{array}$$

$$\begin{array}{cc}
& |3, +2\rangle & |3, -2\rangle \\
\langle 3, +2| & 7Dt & 0 \\
\langle 3, -2| & 0 & 7Dt
\end{array}$$

$$\begin{array}{cc}
& |3, 0\rangle & |1, 0\rangle \\
\langle 3, 0| & \frac{4}{5}Ds - 6Dt & -\frac{12}{5}Ds + 4Dt \\
\langle 1, 0| & -\frac{12}{5}Ds + 4Dt & -\frac{14}{5}Ds
\end{array}$$

3B.2 Inclusión del acoplamiento spin-órbita y la interacción Zeeman.

Para calcular las magnitudes de los parámetros magnéticos como el tensor \mathbf{g} o el ZFS es necesario introducir el efecto del acoplamiento spin-órbita. Las matrices de \hat{L}_z , \hat{L}_+ y \hat{L}_- asociadas a este acoplamiento mezclan los bloques que permanecían independientes frente al efecto del campo cristalino. Los elementos de matriz no nulos de \hat{L}_z , \hat{L}_+ y \hat{L}_- en la base ${}^4F \oplus {}^4P$ son

$$\begin{aligned}
\langle 3, \pm 3 | \hat{L}_\pm | 3, \pm 2 \rangle &= \langle 3, \mp 2 | \hat{L}_\pm | 3, \mp 3 \rangle = \sqrt{6} \\
\langle 3, \pm 2 | \hat{L}_\pm | 3, \pm 1 \rangle &= \langle 3, \mp 1 | \hat{L}_\pm | 3, \mp 2 \rangle = \sqrt{10} \\
\langle 3, \pm 1 | \hat{L}_\pm | 3, 0 \rangle &= \langle 3, 0 | \hat{L}_\pm | 3, \mp 1 \rangle = \sqrt{12}
\end{aligned}$$

$$\langle 1, \pm 1 | \hat{L}_\pm | 1, 0 \rangle = \langle 1, 0 | \hat{L}_\pm | 1, \mp 1 \rangle = \sqrt{2}$$

$$\begin{aligned}
\langle 3, \pm 3 | \hat{L}_z | 3, \pm 3 \rangle &= \pm 3 \\
\langle 3, \pm 2 | \hat{L}_z | 3, \pm 2 \rangle &= \pm 2 \\
\langle 3, \pm 1 | \hat{L}_z | 3, \pm 1 \rangle &= \pm 1 \\
\langle 3, 0 | \hat{L}_z | 3, 0 \rangle &= 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\langle 1, \pm 1 | \hat{L}_z | 1, \pm 1 \rangle &= \pm 1 \\
\langle 1, 0 | \hat{L}_z | 1, 0 \rangle &= 0
\end{aligned}$$

Las matrices de \hat{L}_z , \hat{L}_+ y \hat{L}_- en la base ${}^4F \oplus {}^4P$ se escriben juntas para ahorrar espacio, utilizando respectivamente los colores rojo, negro y azul.

$$\begin{array}{cccccccccccc}
 & |3,+3\rangle & |3,-1\rangle & |1,-1\rangle & |3,-3\rangle & |3,+1\rangle & |1,+1\rangle & |3,+2\rangle & |3,-2\rangle & |3,0\rangle & |1,0\rangle \\
 \langle 3,+3| & +3 & & & & & & \sqrt{6} & & & \\
 \langle 3,-1| & & -1 & & & & & & \sqrt{10} & \sqrt{12} & \\
 \langle 1,-1| & & & -1 & & & & & & & \sqrt{2} \\
 \langle 3,-3| & & & & -3 & & & & \sqrt{6} & & \\
 \langle 3,+1| & & & & & +1 & & \sqrt{10} & & \sqrt{12} & \\
 \langle 1,+1| & & & & & & +1 & & & & \sqrt{2} \\
 \langle 3,+2| & \sqrt{6} & & & & \sqrt{10} & & +2 & & & \\
 \langle 3,-2| & & \sqrt{10} & & \sqrt{6} & & & & -2 & & \\
 \langle 3,0| & & \sqrt{12} & & & \sqrt{12} & & & & 0 & \\
 \langle 1,0| & & & \sqrt{2} & & & \sqrt{2} & & & & 0
 \end{array}$$

Se puede ver que el acoplamiento spin-órbita mezcla todos los bloques, por lo que la utilidad de diagonalizar previamente los potenciales octahédrico y tetragonal es muy relativa. Las matrices de spin asociadas a los operadores \hat{S}_z , \hat{S}_+ y \hat{S}_- en la base $|S, M_S\rangle = \{|3/2, +3/2\rangle, |3/2, +1/2\rangle, |3/2, -1/2\rangle, |3/2, -3/2\rangle\}$ se pueden calcular a partir de las ecuaciones (Weil y Bolton 2007)

$$\begin{aligned}
 \hat{S}_z |S, M_S\rangle &= M_S |S, M_S\rangle \\
 \hat{S}_\pm |S, M_S\rangle &= (S(S+1) - M_S(M_S \pm 1))^{1/2} |S, M_S \pm 1\rangle
 \end{aligned}$$

y son

$$\begin{aligned}
 \bar{S}_z &= \begin{pmatrix} +3/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3/2 \end{pmatrix} \\
 \bar{S}_+ &= \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 \bar{S}_- &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

Finalmente, con las matrices de $\hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Oct} + \hat{V}_{Tet}$ y las de \hat{L}_z , \hat{L}_+ y \hat{L}_- más las matrices de spin \hat{S}_z , \hat{S}_+ y \hat{S}_- en la base $S = 3/2$, se pueden calcular todos los niveles de energía, a partir de los cuales se pueden derivar los parámetros magnéticos. El método utilizado es diagonalizar la matriz de energía de 40×40 que surge de la aplicación del Hamiltoniano

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Oct} + \hat{V}_{Tet} + \hat{H}_{SO} + \hat{H}_{Zee} \\ &= \sum_{i>j}^3 K \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^3 (Dq/12) \{ \hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4 \}_i + \sum_{i=1}^3 (Ds/3) \hat{O}_2^0 - (Dt/12) \hat{O}_4^0_i \\ &\quad + \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \mu_B (\hat{\mathbf{L}} + g_e \hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} \end{aligned} \quad (3.18)$$

a la base de funciones que son producto directo $({}^4F \oplus {}^4P) \otimes \{S, M_S\}$ de las funciones orbitales y de las de spin $S = 3/2$. Las simulaciones de los niveles de energía y el cálculo de los parámetros magnéticos se realizarán en el Capítulo 5.

Capítulo 4

Cu(tda)phen y Zn(Cu)(tda)phen

Capítulo 4

Cu(tda)phen y Zn(Cu)(tda)phen

4.1 Identificación de los compuestos Zn(tda)phen y Zn(Cu)(tda)phen.

4.1.1 Zn(tda)phen.

El compuesto $[\text{Zn}_2(\text{tda})_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{tda}$ (tda = tiodiacetato, phen = 1,10-fenantrolina) (Zn(tda)phen) fue identificado por difracción de rayos X en un monocristal. Los datos cristalográficos de Zn(tda)phen se presentan en la Tabla 4.1. El refinamiento de los parámetros de celda y la reducción de los datos fueron realizados con el programa *CrysAlis PRO* versión 171.33.48, de Oxford Diffraction. El programa utilizado para resolver la estructura fue SHELXS97 (Sheldrick 2008) y los programas utilizados para refinar la estructura fueron SHELXL97 y SHELXTL (Sheldrick 2008).

Tabla 4.1. Datos Cristalográficos para $[\text{Zn}_2(\text{tda})_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{tda}$ y parámetros de adquisición y refinamiento de la estructura.

<i>Datos Cristalográficos para $[\text{Zn}_2(\text{tda})_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{tda}$</i>	
Fórmula Química: $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Zn}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_3$	
$M_r = 929.86$	$V = 3703.07 (17) \text{ \AA}^3$
Monoclínico, $C2/c$	$Z = 4$
$a = 19.6524 (6) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 14.4247 (3) \text{ \AA}$	$\beta = 106.958 (4)^\circ$
$c = 13.6567 (4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Radiación Mo $K\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	
$\mu = 1.39 \text{ mm}^{-1}$	
$T = 293 \text{ K}$	
Dimensiones del Cristal: $0.40 \times 0.20 \times 0.12 \text{ mm}$	
<i>Colección de Datos</i>	
Difractómetro Oxford Diffraction Gemini CCD S Ultra	4302 reflexiones independientes
Corrección de Absorción: multi-scan <i>CrysAlis PRO</i> (versión 171.33.48) de Oxford Diffraction	3194 reflexiones con $I > 2\sigma(I)$
$T_{\min} = 0.72$, $T_{\max} = 0.85$	$R_{\text{int}} = 0.031$
8941 reflexiones medidas	
<i>Refinamiento</i>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.043$	1 restricción
$wR(F^2) = 0.134$	átomos de H tratados por una mezcla de refinamiento independiente y restringido
$S = 0.88$	$\Delta\rho_{\max} = 0.44 \text{ e \AA}^{-3}$
4302 reflexiones	$\Delta\rho_{\min} = -0.36 \text{ e \AA}^{-3}$
283 parámetros	

4.1.2 Zn(Cu)(tda)phen.

Los cristales de Zn(Cu)(tda)phen utilizados en las mediciones de EPR fueron identificados por su morfología, mediante la medición de ángulos entre caras cristalinas. Su forma es idéntica tanto a la de Cu(tda)phen como a la de Zn(tda)phen.

4.2 Estructura de Cu(tda)phen y Zn(Cu)(tda)phen.

Para poder analizar los resultados de EPR y relacionar las distintas interacciones magnéticas con características estructurales es necesario primero analizar brevemente la estructura de Cu(tda)phen y Zn(Cu)(tda)phen.

4.2.1 Cu(tda)phen.

El compuesto $[\text{Cu}_2(\text{tda})_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{tda}$ (tda = tiodiacetato, phen = 1,10-fenantrolina), (código de la Base de Datos Cristalográfica de Cambridge: BEBQII, (Baggio y col. 1999)) de ahora en adelante denominado Cu(tda)phen, cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial $C2/c$, y posee cuatro unidades diméricas centrosimétricas de $\text{Cu}_2(\text{tda})_2(\text{phen})_2$ por celda unitaria, en las cuales los iones Cu(II) en cada dímero se encuentran a 3.342 Å de distancia. Cada ión Cu(II) se encuentra en un entorno de coordinación octahédrico distorsionado, del tipo $\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$, en el cual las posiciones ecuatoriales están ocupadas por dos átomos de N (N1 y N2) provenientes de la molécula de 1,10-fenantrolina y dos átomos de O (O2 y O4) provenientes del ión tiodiacetato, y las posiciones axiales están ocupadas por el S1 del mismo ión tiodiacetato, y por el O2 del otro ión tiodiacetato que compone el dímero. En la Figura 4.1 se muestra un esquema de la unidad dimérica con algunos átomos relevantes etiquetados y en la Tabla 4.2 se presenta información estructural del compuesto Cu(tda)phen, incluyendo algunas distancias y ángulos de enlace relevantes.

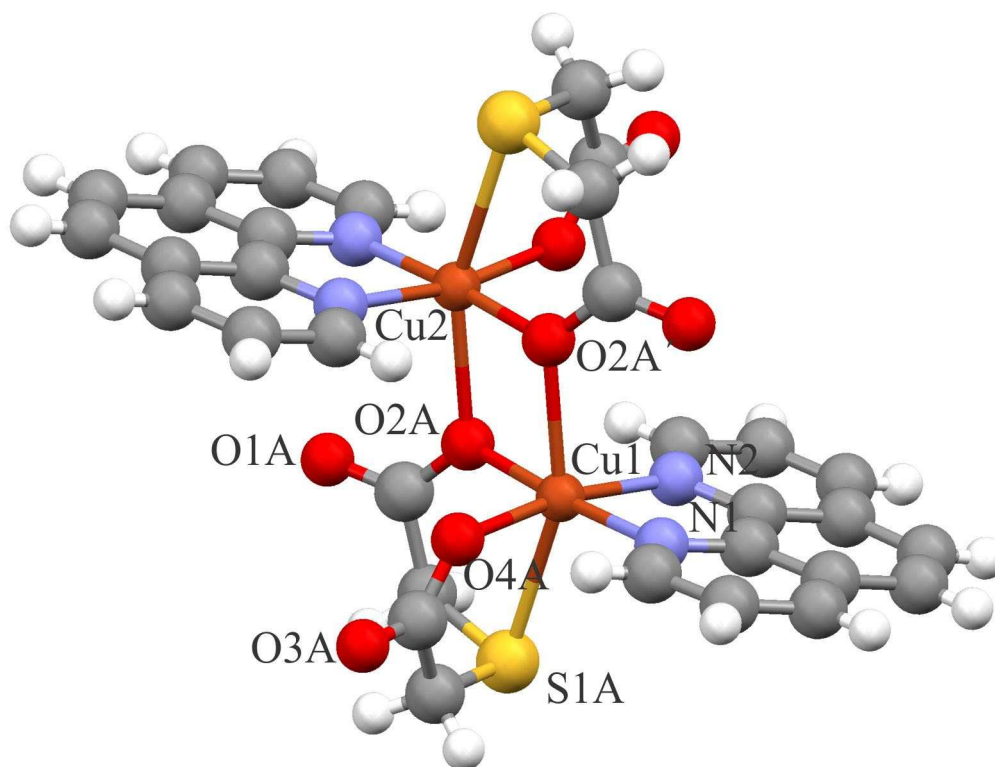


Figura 4.1. Ilustración hecha con el programa Mercury[®] de la unidad dimérica centrosimétrica $\text{Cu}_2(\text{tda})_2(\text{phen})_2$, con etiquetas en sus átomos más relevantes.

Tabla 4.2. Fórmula química, nombre común, parámetros de celda y distancias y ángulos de enlace seleccionados para $\text{Cu}(\text{tda})\text{phen}$.

Compuesto	$[\text{Cu}_2(\text{tda})_2(\text{phen})_2] \cdot \text{H}_2\text{tda}$
Fórmula Química	$\text{C}_{36} \text{H}_{30} \text{Cu}_2 \text{N}_4 \text{O}_{12} \text{S}_3$
Grupo espacial	$C 2/c$ (nro. 15)

Parámetros de Celda

a (Å)	19.269	α	90°
b (Å)	14.441	β	107.49°
c (Å)	13.813	γ	90°

Distancias de Enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)			
Cu(1)-O(2A)	1.974(2)	O(2A)-Cu(1)-O(4A)	92.18	O(2A)-Cu(1)-N(1)	175.8
Cu(1)-N(1)	2.016(3)	O(4A)-Cu(1)-N(1)	91.43	O(2A)-Cu(1)-N(2)	95.16
Cu(1)-O(2A)'	2.320(3)	O(4A)-Cu(1)-N(2)	169.3	N(1)-Cu(1)-N(2)	81.55
Cu(1)-O(4A)	1.976(3)	O(2A)-Cu(1)-O(2A)'	78.09	O(4A)-Cu(1)-O(2A)'	92.38
Cu(1)-N(2)	2.029(3)	N(1)-Cu(1)-O(2A)'	99.71	N(2)-Cu(1)-O(2A)'	96.70
Cu(1)-S(1A)	2.7242(13)	O(2A)-Cu(1)-S(1A)	80.84	O(4A)-Cu(1)-S(1A)	80.63
Cu(1)-Cu(2)	3.342	N(1)-Cu(1)-S(1A)	101.8	N(2)-Cu(1)-S(1A)	92.89
		O(2A)'-Cu(1)-S(1A)	157.5		

Las cuatro unidades diméricas de una celda unitaria son químicamente idénticas, y están relacionadas por las operaciones de simetría del grupo espacial $C2/c$. Los

dímeros relacionados por una traslación (tipo A(B)) son magnéticamente equivalentes. Los dímeros A y B están relacionados por una rotación de 180° (C_2) alrededor del eje b cristalino, más una traslación $(0, 0, 1/2)$, y por lo tanto son magnéticamente no equivalentes. Los planos de las moléculas de fenantrolina de dos dímeros adyacentes del mismo tipo (A–A o B–B) son paralelos y se encuentran a una distancia de 3.341 Å, mientras que los planos de las fenantrolinas de distintos tipos de dímeros (A–B) forman un ángulo de 4.32° , con la distancia más pequeña entre ellos siendo 3.482 Å. Estas distancias sugieren una interacción π – π entre los electrones deslocalizados de cada fenantrolina (π -stacking), las cuales son capaces de transmitir interacciones magnéticas (Brondino y col. 1997; Venegas-Yazigi y col. 2011). En la Figura 4.2 se muestra un dímero (tipo A) con sus cuatro primeros vecinos (dos tipo A y dos tipo B), y las distancias entre sus centros de inversión. Las distancias entre los iones Cu(II) conectados a través de interacciones π -stacking son 9.100 Å (Cu1A–Cu2A') y 9.556 Å (Cu1A–Cu2B').

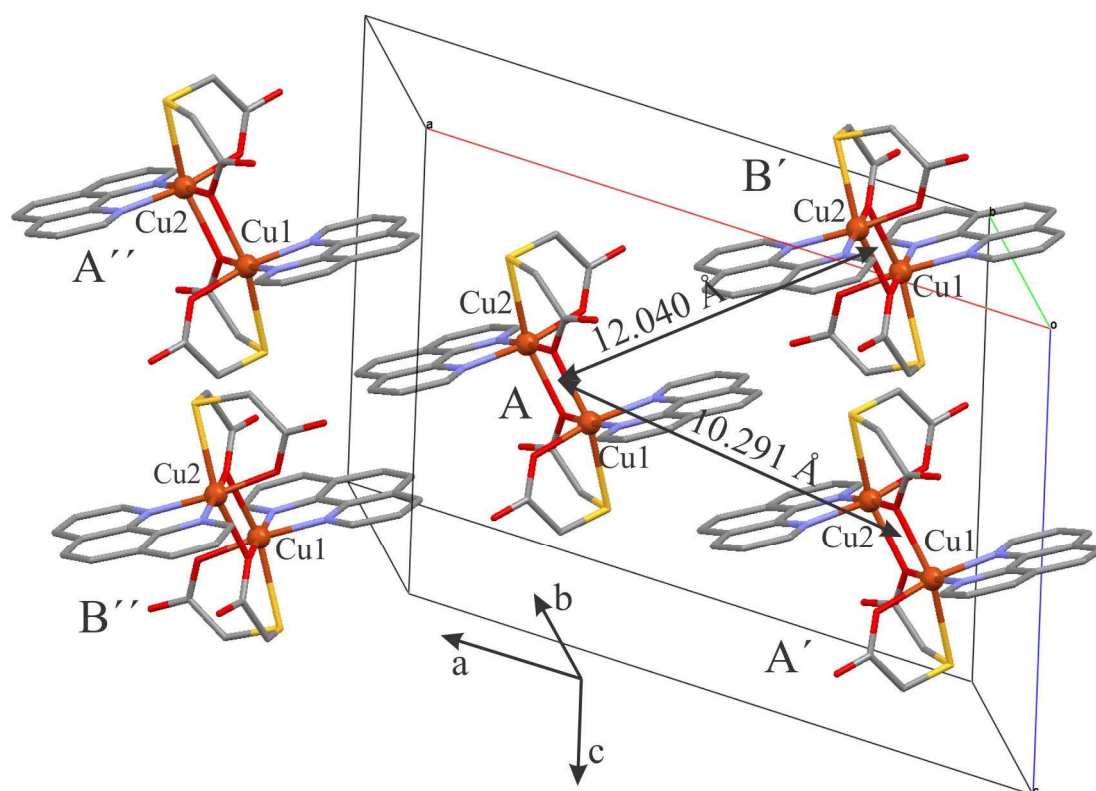


Figura 4.2. Ilustración de un dímero con sus cuatro primeros vecinos, indicando las distancias entre los centros de inversión de dímeros equivalentes (A–A) y no equivalentes (A–B).

Cada dímero tipo A(B) interactúa por medio de los anillos de fenantrolina con dos dímeros tipo A(B) y dos dímeros tipo B(A), siendo las distancias entre ellos, medidas entre sus centros de inversión, 10.291 Å y 12.040 Å para dímeros equivalentes

(A–A(B–B)) e inequivalentes (A–B), respectivamente. Existe un camino químico que conecta dímeros tipo A con dímeros tipo B, no adyacentes, y que involucra una molécula de ácido tiodiacético extra-dimérico, que forma puentes de H con los O3 de los iones tiodiacéticos de cada dímero. Este camino químico está compuesto por 15 átomos diamagnéticos, principalmente conectados por enlaces simples, y dos puentes de H (distancia O–H···O = 2.58(6) Å), y conecta iones Cu(II) a una distancia de 19.321 Å, por lo que consideramos que no contribuye a transmitir interacciones magnéticas apreciables.

4.2.2 Zn(Cu)(tda)phen.

El compuesto Zn(tda)phen puro y los dopados con Cu(II) en relaciones Cu:Zn 1:10 y 1:20 son isoestructurales con Cu(tda)phen. Durante el refinamiento de la estructura se reveló un desorden en el S tioéter de las moléculas libres de ácido tiodiacético que se encuentran en los espacios entre los dímeros, el cual a los fines de nuestro estudio de las propiedades magnéticas no resulta relevante. En la Figura 4.3 se muestra el dímero $Zn_2(tda)_2phen_2$ con las etiquetas de los átomos correspondientes.

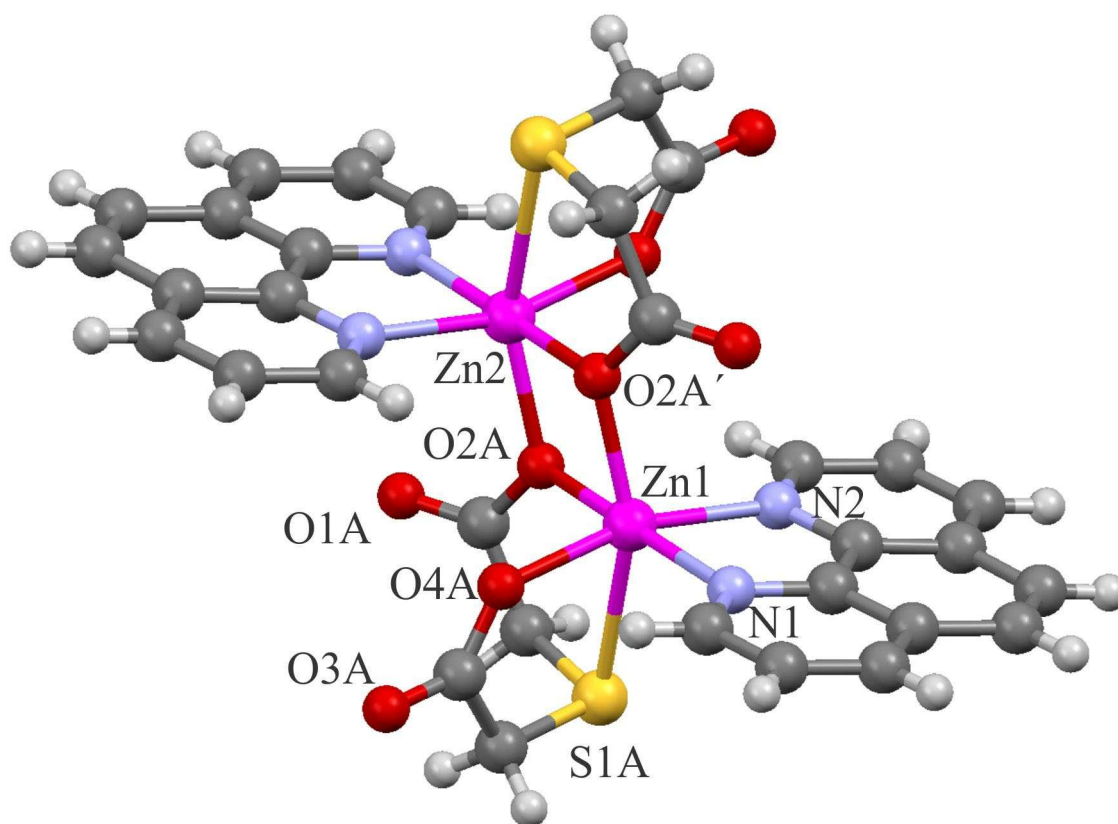


Figura 4.3. Ilustración hecha con el programa Mercury[®] de la unidad dimérica centrosimétrica $Zn_2(tda)_2(phen)_2$, con etiquetas en sus átomos más relevantes.

En la Tabla 4.3, se incluye la fórmula química, composición elemental, parámetros de celda y distancias y ángulos de enlaces seleccionados correspondientes al dímero $Zn_2(tda)_2phen_2$.

Tabla 4.3. Fórmula química, nombre común, parámetros de celda y distancias y ángulos de enlace seleccionados para Cu(tda)phen.

Compuesto	[Zn ₂ (tda) ₂ (phen) ₂] · H ₂ tda				
Fórmula Química	C ₃₆ H ₃₀ Zn ₂ N ₄ O ₁₂ S ₃				
Grupo espacial	C 2/c (nro. 15)				
Parámetros de Celda					
a (Å)	19.6524	α	90°		
b (Å)	14.4247	β	106.958°		
c (Å)	13.6567	γ	90°		
Distancias de Enlace (Å)		Ángulos de enlace (°)			
Zn(1)-O(2A)	2.127(3)	O(2A)-Zn(1)-O(4A)	92.49	O(2A)-Zn(1)-N(1)	172.96
Zn(1)-N(1)	2.108(3)	O(4A)-Zn(1)-N(1)	92.42	O(2A)-Zn(1)-N(2)	94.91
Zn(1)-O(2A)'	2.046(3)	O(4A)-Zn(1)-N(2)	163.8	N(1)-Zn(1)-N(2)	79.09
Zn(1)-O(4A)	2.034(2)	O(2A)-Zn(1)-O(2A)'	78.53	O(4A)-Zn(1)-O(2A)'	93.35
Zn(1)-N(2)	2.127(2)	N(1)-Zn(1)-O(2A)'	106.2	N(2)-Zn(1)-O(2A)'	102.25
Zn(1)-S(1A)	2.683(1)	O(2A)-Zn(1)-S(1A)	78.19	O(4A)-Zn(1)-S(1A)	78.89
Zn(1)-Zn(2)	3.231	N(1)-Zn(1)-S(1A)	97.84	N(2)-Zn(1)-S(1A)	88.51
		O(2A)'-Zn(1)-S(1A)	155.1		

4.3 Determinación de la morfología de los cristales.

Los cristales de Cu(tda)phen, Zn(tda)phen y Zn(Cu)(tda)phen en cualquier relación Cu:Zn son morfológicamente idénticos. Poseen una forma prismática alargada con una sección transversal con forma de paralelogramo. Las mediciones de ángulos entre las caras cristalinas, y su comparación con ángulos entre planos de Miller, calculados a partir de la estructura cristalina BEBQII de Cu(tda)phen, junto con la observación de la simetría en la variación angular de los espectros de EPR, permitieron identificar claramente las mencionadas caras. El eje alargado del cristal corresponde al eje cristalográfico c , y su sección transversal al plano a^*b ($\hat{a}^* = -(\hat{b} \times \hat{c})$, con los sombreros indicando los versores en la dirección de los ejes). En la Figura 4.4 se muestra un fotomontaje de tres fotografías de un cristal de Zn(Cu)(tda)phen montado sobre un cubo de KCl, montado a su vez sobre una cuña diseñada especialmente. Las fotografías fueron enfocadas respectivamente en el cristal de Zn(Cu)(tda)phen, en el

cubo de KCl y en la cuña, debido a la baja profundidad de campo del microscopio para el aumento de 100x utilizado.

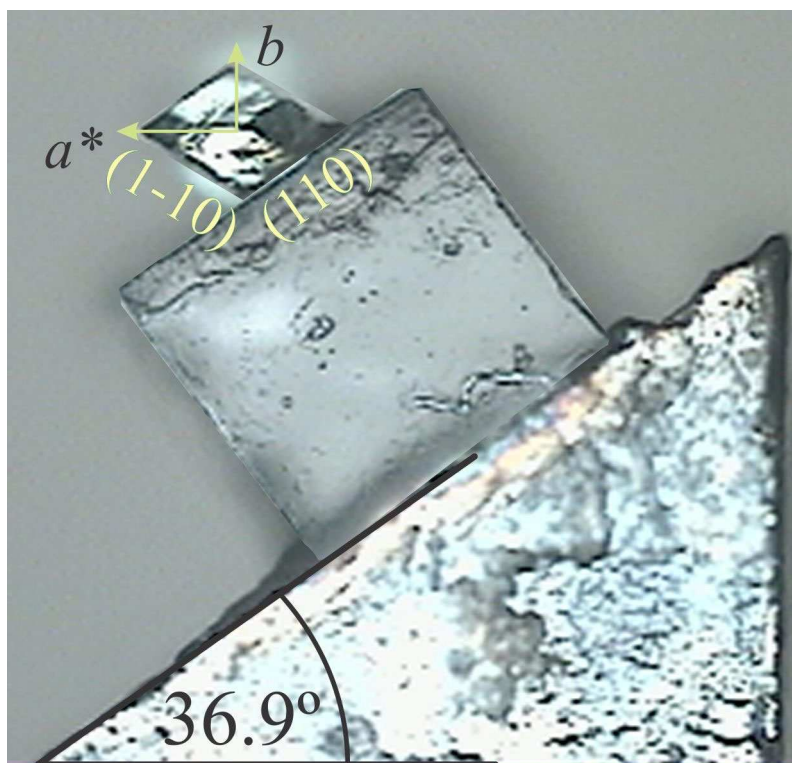


Figura 4.4. Fotomontaje de tres fotografías realizadas con un microscopio Carl Zeiss equipado con una cámara fotográfica, de un cristal de Zn(Cu)(tda)phen montado sobre un cubo de KCl, montado a su vez sobre una cuña de Rexolite construida con un ángulo de 36.9° . Se indican las caras cristalinas laterales y la orientación de los ejes a^* y b en la sección transversal del cristal (el eje c apunta hacia afuera de la página).

Las caras laterales principales del cristal son paralelas al eje c , y poseen índices de Miller (110) y $(1-10)$. El plano ca forma un ángulo de 36.9° con la cara (110) , por lo que fue necesario construir una cuña con este ángulo para poder realizar mediciones de EPR en el sistema de coordenadas $xyz = a^*bc$, siendo $a^* = -(\hat{b} \times \hat{c})$.

4.4 Resultados de espectroscopía de EPR.

4.4.1 Mediciones de EPR en muestras policristalinas.

En la Figura 4.5 se presentan espectros de EPR de polvo de Zn(Cu)tdaphen 1:30, 1:10, 1:8 y 1:5 y de Cu(tda)phen adquiridos en Banda X a temperatura ambiente. Los espectros fueron adquiridos a una frecuencia $\nu = 9.452$ GHz, una potencia de microondas de 20 mW y con un campo de modulación de 1 mT.

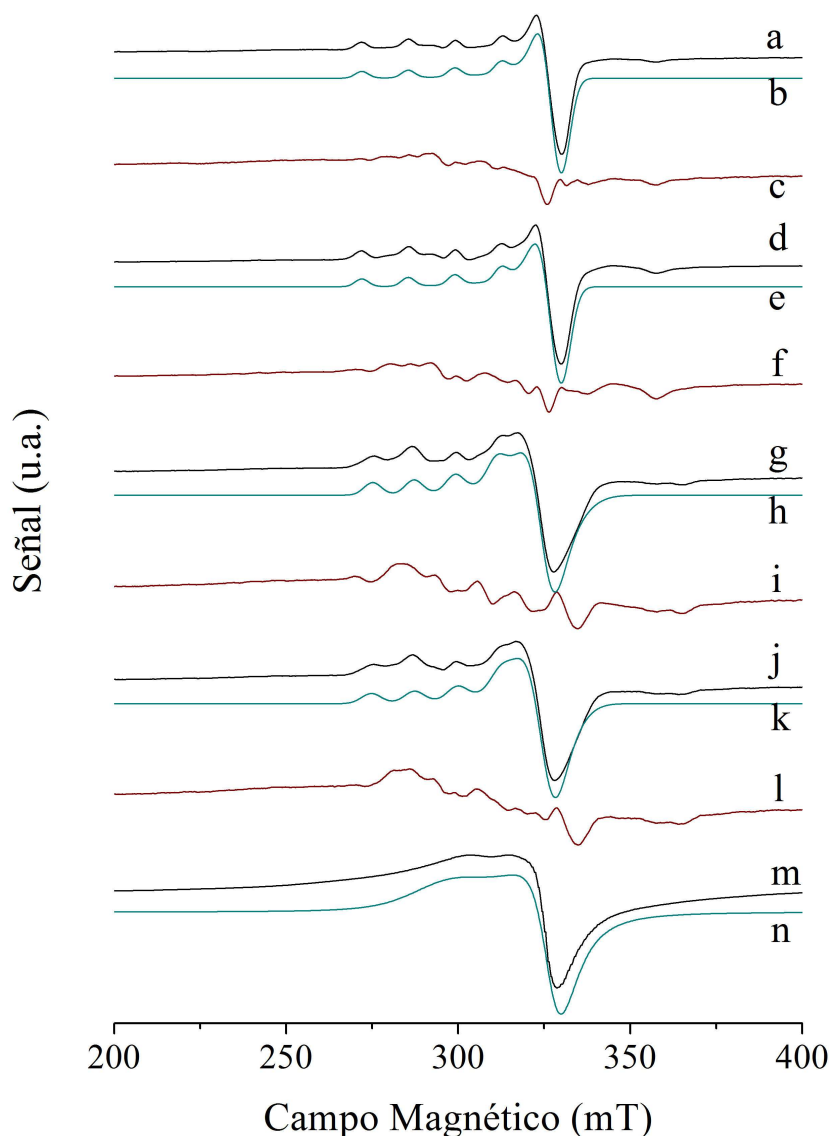


Figura 4.5. Espectros de EPR de polvo a $\nu = 9.45$ GHz de Zn(Cu)(tda)phen 1:30 (a), 1:10 (d), 1:8 (g), 1:5 (j) y Cu(tda)phen (m) con sus respectivas simulaciones (b, e, h, k y n). Para los compuestos dopados se muestran las diferencias entre los espectros experimentales y los simulados (c, f, i y l).

Los espectros experimentales de Zn(Cu)(tda)phen 1:30 (a), 1:10 (d), 1:8 (g) y 1:5 (j), presentan un ensanchamiento a medida que aumenta la concentración de Cu(II), lo cual es esperable debido al aumento de las interacciones magnéticas cuando aumenta el número de vecinos paramagnéticos. Estos espectros también poseen una asimetría en las intensidades de las resonancias hiperfinas en la zona de g_{\parallel} , que se acentúa al aumentar la concentración. Este hecho, junto con la resonancia observada en el rango 360-370 mT, sugiere que los espectros consisten en una suma de una señal causada por una especie monomérica de Cu(II), el heterodímero CuZn(tda)₂phen₂, y otra especie que

con seguridad corresponde al dímero $\text{Cu}_2(\text{tda})_2\text{phen}_2$. Los espectros experimentales fueron simulados a partir del Hamiltoniano

$$\hat{H} = \mu_B \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{I}}$$

en la base $S = 1/2$, $I = 3/2$, asumiendo tensores \mathbf{g} y \mathbf{A} coaxiales. Para los sistemas diluidos se asumió una forma de línea gaussiana (ΔB en MHz) y para el compuesto puro fue necesario considerar contribuciones gaussianas y lorentzianas (LWpp = ancho de línea pico a pico, en mT, $\Delta B(\text{MHz}) = \text{LWpp}(\text{mT}) \cdot g(\mu_B/h)$). Los parámetros de las simulaciones fueron ajustados mediante búsqueda manual de los parámetros, ya que debido a la presencia de dos especies, y al alto número de parámetros, las rutinas de ajuste de EasySpin no convergieron adecuadamente. Los errores, estimados por variación de los parámetros e inspección de los espectros simulados, pueden considerarse alrededor de 0.005 para g_x y g_y , 0.002 para g_z , 0.2 mT para A_z y un error relativo del 5-10 % para las componentes del ancho de línea gaussiana. En la Tabla 4.4 se muestran los parámetros óptimos de cada ajuste.

Tabla 4.4. Parámetros del Hamiltoniano de spin y anchos de línea utilizadas en las simulaciones de los espectros experimentales de la Figura 4.5

Espectro	g_x	g_y	g_z	A_x (mT)	A_y (mT)	A_z (mT)	ΔB_x (MHz)	ΔB_y (MHz)	ΔB_z (MHz)	LWpp (mT)
Zn(Cu)(tda)phen 1:30 (a)	2.067	2.069	2.311	0	0	13.5	180	170	150	0
Zn(Cu)(tda)phen 1:10 (d)	2.070	2.070	2.311	0	0	13.5	200	180	150	0
Zn(Cu)(tda)phen 1:8 (g)	2.070	2.085	2.302	0	0	12.0	500	200	190	0
Zn(Cu)(tda)phen 1:5 (j)	2.070	2.089	2.300	20	10	12.2	400	200	220	0
Cu(tda)phen puro (m)	2.066	2.066	2.28				0	0	600	9

Como se puede apreciar en esta Tabla los anchos de línea aumentan con la concentración y en todos los casos son predominante gaussianos, lo que sugiere que el incremento es debido a la interacción dipolar entre iones Cu(II). Una característica interesante de los espectros es que para las diluciones 1:8 y 1:5 el valor de A_z disminuye apreciablemente desde 13.5 mT hasta 12.0-12.2 mT, al tiempo que su ancho aumenta desde 150 MHz (~ 5 mT) hasta 220 MHz (~ 7 mT), comparado con las diluciones 1:10 y 1:30. Esta disminución de la separación hiperfina podría tener dos orígenes. El primero se basa en las diferencias estructurales entre los cristales de Cu(tda)phen y Zn(tda)phen (ver Tablas 4.2 y 4.3). El ión Zn(II) posee distancias entre el metal y los ligandos ecuatoriales ligeramente mayores y distancias al S y O apicales menores que el ión

Cu(II), lo cual es esperable considerando la tendencia del ión Cu(II) a sufrir una distorsión tetragonal debido al efecto Jahn-Teller (Ballhausen 1962). Es posible que el entorno de coordinación de los iones Cu(II) varíe ligeramente con la relación Cu:Zn.

El segundo podría ser el colapso parcial de la estructura hiperfina por intercambio débil Cu(II)-Cu(II), el cual podría tornarse relevante al aumentar la relación Cu:Zn.

Los espectros (c), (f), (i) y (l), que corresponden a las diferencias entre los respectivos espectros experimentales y sus simulaciones, sugieren la presencia de dímeros Cu₂(tda)₂phen₂ aislados.

4.4.2 Mediciones de EPR en monocristales orientados de Cu(tda)phen.

4.4.2.1 Determinación del tensor g cristalino y molecular.

En la Figura 4.6 se muestran los espectros de EPR de monocristal de Cu(tda)phen en los planos cristalinos ca^* (zx) (a) y cb (zy) (b). En el plano ca^* los dímeros son magnéticamente equivalentes, por lo que las resonancias que aparecen corresponden a un dímero individual.

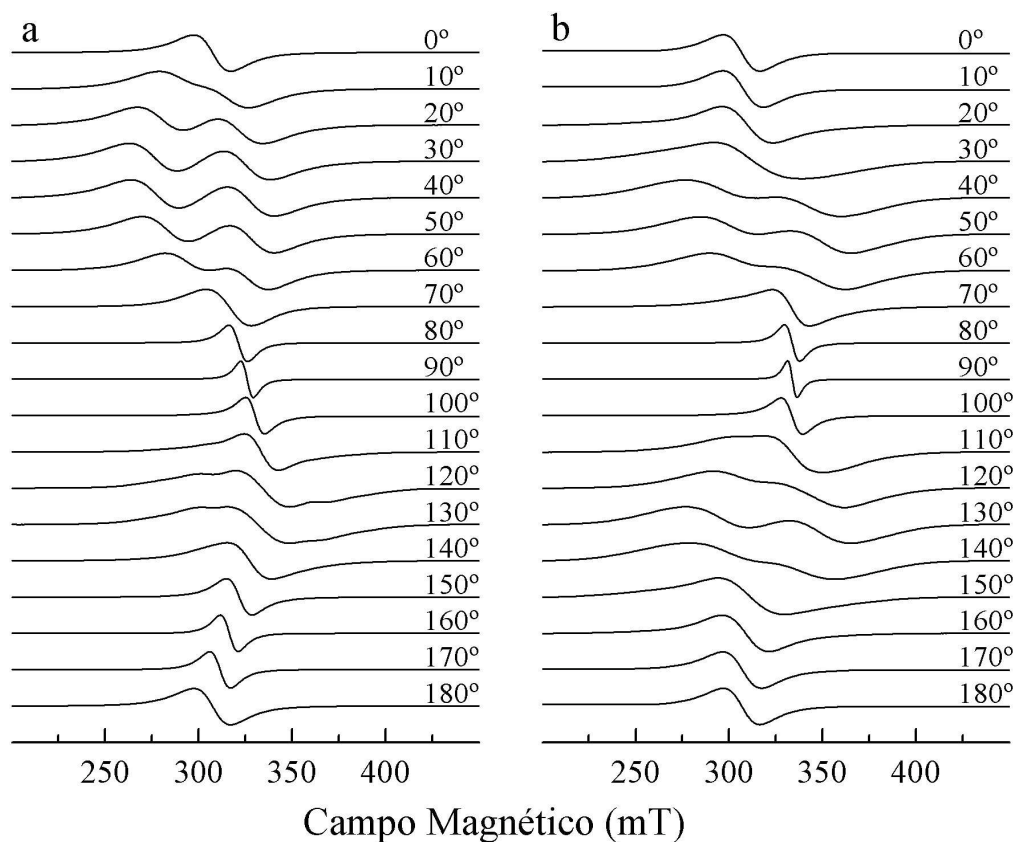


Figura 4.6. Espectros de EPR adquiridos en función de la orientación del cristal respecto al campo magnético \mathbf{B} en los planos ca^* (a) y cb (b).

Para un sistema dimérico de espines equivalentes son esperables dos resonancias debido al *ZFS*. Sin embargo, en este plano se observan tres tipos de espectros: el primero es de una resonancia cuyo ancho es mínimo cerca del eje a^* ; el segundo presenta dos resonancias de ancho relativamente constante alrededor de 20-25 mT; el tercer tipo de espectros ocurre en el rango de orientaciones entre 105° y 140° , en la zona de g_{\perp} , y presenta una resonancia central flanqueada por dos hombros cuya separación y ancho varían considerablemente en el rango y son máximos a 125° y 130° del eje c . En el plano cb se esperarían en general cuatro resonancias correspondientes a los dos dímeros no equivalentes pertenecientes a la celda unidad, relacionados por simetría, pero en cambio se observa una resonancia alrededor de los ejes c y b y dos resonancias de 20-30 mT de ancho aproximado, en las regiones intermedias. La variación angular de los espectros es simétrica respecto al eje b .

En la Figura 4.7 se muestra la variación angular de las posiciones de las líneas de resonancia experimentales (cuadrados negros). Para los ángulos comprendidos entre 105° y 140° en el plano ca^* se muestra solamente la posición de la línea central.

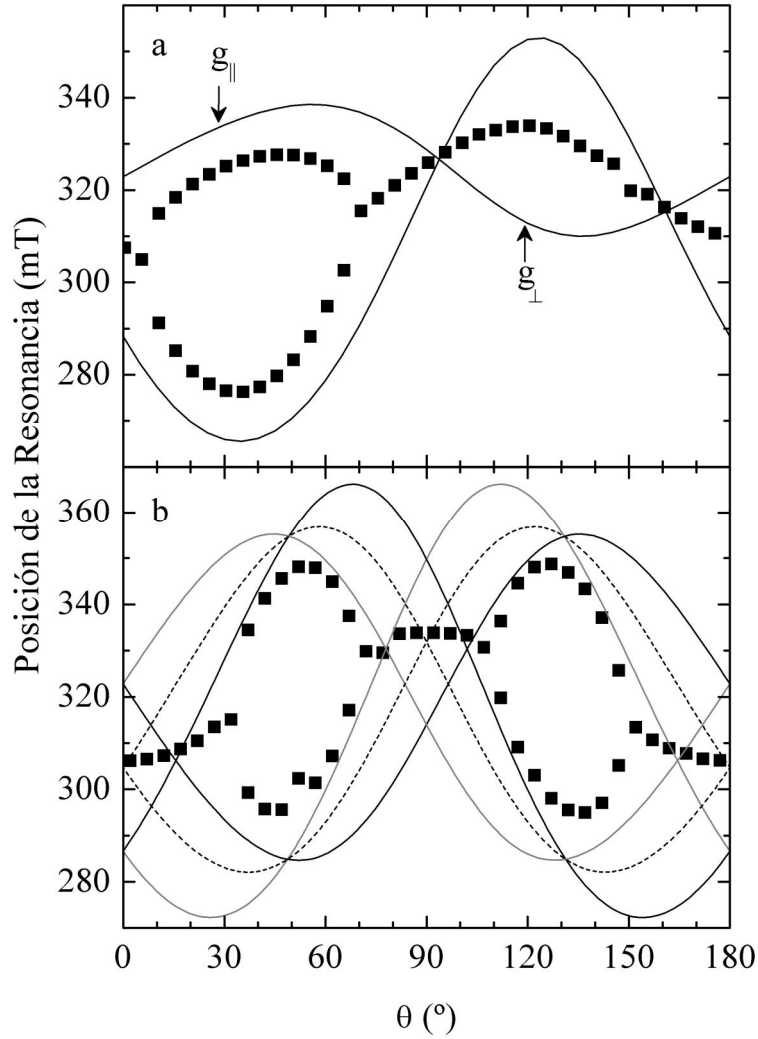


Figura 4.7. Variación angular de la posición de las resonancias en los planos ca^* y cb (cuadrados negros). Las líneas corresponden a simulaciones realizadas para un modelo dimérico con ZFS determinado puramente por la interacción dipolar puntual, utilizando la ecuación (4.2) y los datos de las Tablas 4.5 y 4.6. En el plano cb las líneas negras corresponden al dímero A, las grises al dímero B y las líneas punteadas al promedio de las resonancias de ambos dímeros.

La Figura 4.8 muestra la variación angular del factor g^2 cristalino del Cu(tda)phen en los tres planos medidos. Los símbolos representan los puntos experimentales correspondientes a la posición promedio de las resonancias observadas, con los cuales se obtuvo el tensor g^2 cristalino mediante ajuste por cuadrados mínimos de la ecuación (4.1) a los datos experimentales

$$g^2(\theta, \varphi) = g_{xx}^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + g_{yy}^2 \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + g_{zz}^2 \cos^2 \theta + 2g_{xy}^2 \sin^2 \theta \cos \varphi \sin \varphi \quad (4.1) \\ + 2g_{xz}^2 \sin \theta \cos \varphi \cos \theta + 2g_{yz}^2 \sin \theta \sin \varphi \cos \theta$$

donde θ y φ son el ángulo polar y azimutal, respectivamente, en el sistema de coordenadas $a^*bc = xyz$. Las componentes del tensor g^2 cristalino, sus autovalores y autovectores se encuentran en la Tabla 4.5, datos que fueron utilizados, junto con la ecuación (4.1) para obtener las líneas de la Figura 4.8.

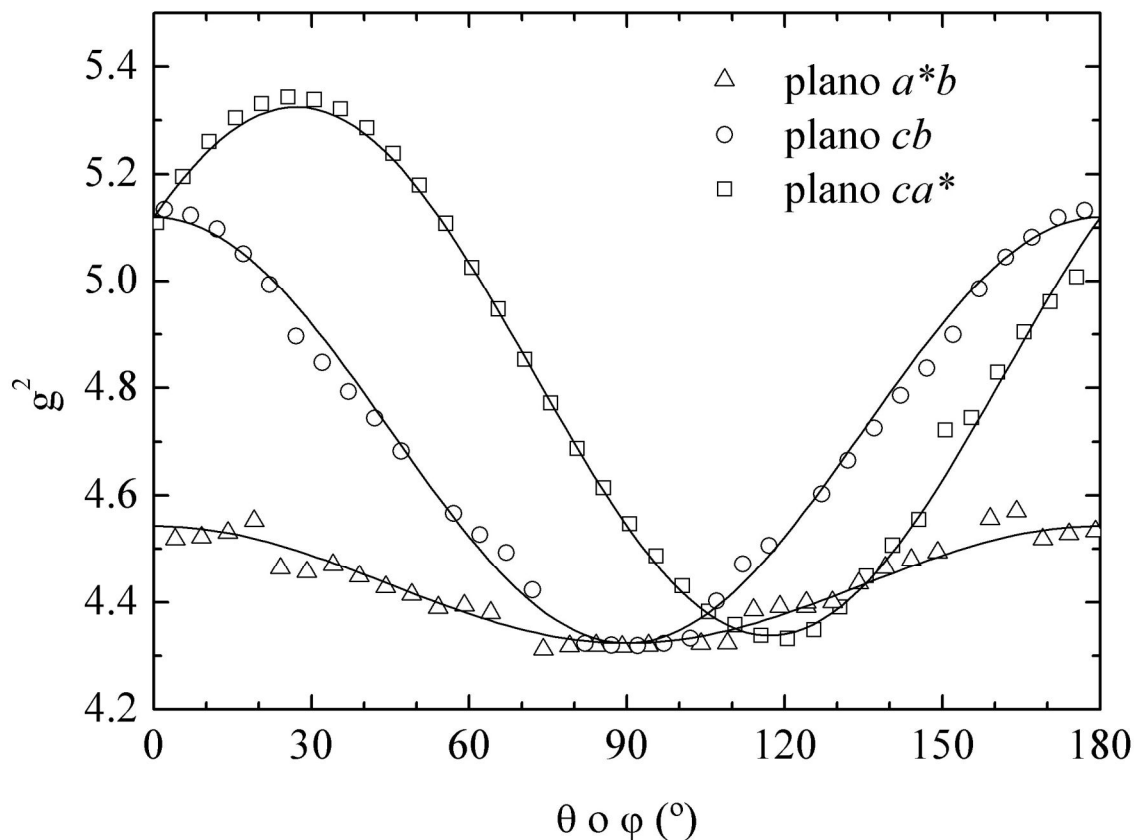


Figura 4.8. Variación angular del factor g^2 cristalino en los tres planos cristalinicos a^*b , ca^* y cb . Los puntos experimentales se designan con símbolos huecos, y las líneas representan la simulación de la ecuación (4.1) con los valores de la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Componentes, autovalores y autovectores del tensor g^2 cristalino y molecular de Cu(tda)phen en el sistema $a^*bc = xyz$.

$g_{xx}^2 = 4.543(6)$	
$g_{yy}^2 = 4.323(6)$	
$g_{zz}^2 = 5.119(6)$	
$g_{zx}^2 = 0.401(7)$	
$g_{xy}^2 = 0.000(7)$	
$g_{zy}^2 = 0.000(7)$	
$g_1^2 = 4.323(6)$	$a_1 = [0.89(6), 0.0(3), -0.46(3)]$
$g_2^2 = 4.338(8)$	$a_2 = [0.0(3), -0.99(7), -0.0(1)]$
$g_3^2 = 5.325(7)$	$a_3 = [0.456(5), 0.000(7), 0.890(2)]$
	$z_A = [0.4544, 0.086, 0.887]$
$g_{ } = 2.311(1)$	$z_B = [0.4544, -0.086, 0.887]$
$g_{\perp} = 2.079(1)$	

Las componentes g_{\parallel} y g_{\perp} del tensor \mathbf{g} molecular fueron obtenidas asumiendo que éste posee simetría axial, y utilizando el hecho de que los tensores \mathbf{g} moleculares de los dos tipos de sitio, A y B, poseen los mismos componentes, y sus autovectores están relacionados por la operación de simetría C_{2b} del sistema monoclinico al cual pertenece el cristal (Calvo y Mesa 1983). La suposición de simetría axial es una aproximación, necesaria para estimar el tensor \mathbf{g} molecular cuando las resonancias de los sitios no equivalentes no se encuentran resueltas, y se basa en la pseudo-simetría tetragonal del sitio en el que se encuentran los iones Cu(II). Es una aproximación habitualmente válida para muchos complejos de Cu(II) con este tipo de pseudo-simetría (Brondino y col. 1997; Sartoris y col. 1999; Rizzi y col. 2000). Los vectores z_A y z_B indican la orientación de la componente g_{\parallel} de cada sitio en el sistema a^*bc .

Como se observa en la Figura 4.8 y en la Tabla 4.5, el valor de g_{\parallel} se encuentra prácticamente contenido en el plano ca^* , formando un ángulo de 30° con el eje c , aproximadamente en la dirección normal al plano de ligando ecuatoriales.

4.4.2.2 Interacción dipolar magnética.

Las líneas llenas en la Figura 4.7 corresponden a las posiciones de las resonancias calculadas con el paquete EasySpin, a partir del Hamiltoniano

$$\mathbf{H}_{dim}^{aislado} = \sum_{\alpha} \left[\mu_B (\hat{\mathbf{S}}_{\alpha}^1 + \hat{\mathbf{S}}_{\alpha}^2) \cdot \mathbf{g}_{\alpha} \cdot \mathbf{B} + \hat{\mathbf{S}}_{\alpha}^1 \cdot (-J \mathbf{I} + \mathbf{D}_{\alpha}^{S=1/2}) \cdot \hat{\mathbf{S}}_{\alpha}^2 \right]$$

donde \mathbf{g}_{α} es el tensor \mathbf{g} de cada ión Cu(II) del dímero $\alpha = A, B$, J es el intercambio isotrópico del dímero α e \mathbf{I} es la matriz identidad, $\hat{\mathbf{S}}_{\alpha}^1$ y $\hat{\mathbf{S}}_{\alpha}^2$ son los operadores de spin correspondientes a cada ión Cu(II) ($S = 1/2$) del dímero α ($\alpha = A, A', B, B'$ corresponde a cada tipo de dímero en la celda unitaria), y los otros símbolos fueron definidos en la ecuación (3.1) del capítulo de Teoría. Debido a que la separación J entre el estado $S = 0$ (singlete) y el estado $S = 1$ (triplete) es mucho mayor que la energía de la microonda en Banda X y además, debido a que el dímero posee un centro de inversión y por lo tanto los tensores \mathbf{g} de ambos iones Cu(II) son idénticos, lo que implica que las transiciones singlete-triplete se encuentran prohibidas, es posible utilizar un Hamiltoniano que actúe sólo sobre el estado triplete

$$\mathbf{H}_{dim,S=1}^{aislado} = \sum_{\alpha} \left[\mu_B \hat{\mathbf{S}}_{\alpha} \cdot \mathbf{g}_{\alpha} \cdot \mathbf{B} + \hat{\mathbf{S}}_{\alpha} \cdot \mathbf{D}_{\alpha}^{S=1} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{\alpha} \right] \quad (4.2)$$

donde $\hat{\mathbf{S}}_\alpha = \hat{\mathbf{S}}_\alpha^1 + \hat{\mathbf{S}}_\alpha^2$ y $\mathbf{D}_\alpha^{S=1} = \mathbf{D}_\alpha^{S=1/2} / 2$. El beneficio de utilizar la base de estados triplete es reducir de 4 a 3 la dimensión de las matrices de energía y simplificar las expresiones de los Hamiltonianos.

Las líneas negras de la Figura 4.7 (b) corresponden a las resonancias del dímero tipo A, las grises a las resonancias del dímero tipo B, y las punteadas al promedio de las posiciones de las resonancias A y B, que correspondería a la simulación de un tensor $\mathbf{D} = (\mathbf{D}_A + \mathbf{D}_B) / 2$.

La separación entre las líneas calculadas para los dímeros $\alpha = A, B$ está dada por la ecuación

$$\Delta_{sim,\alpha} = \frac{\frac{3}{2}(\mathbf{z}_\alpha \cdot \mathbf{D}_\alpha \cdot \mathbf{z}_\alpha)}{g\mu_B} = \frac{3}{2} \frac{g\mu_B}{r^3} (1 - 3\cos^2 \theta)$$

donde $\mathbf{z}_\alpha = \mathbf{B}/B$ es el eje de cuantización a lo largo del campo magnético, r es la distancia Cu-Cu y θ es el ángulo entre el campo magnético \mathbf{B} y la dirección Cu-Cu. Como se puede ver en la Figura 4.7 (a), la separación Δ_{sim} entre las líneas simuladas y la separación Δ_{exp} entre las experimentales no coinciden en amplitud, pero sí en su variación angular. Es decir, las máximas separaciones experimentales y simuladas ocurren en las mismas orientaciones en ambos planos cristalinos (35° en el plano ca^* (Figura 4.7 (a)) y 50° y 130° en el plano cb (Figura 4.7 (b)), y las resonancias experimentales de menor ancho de línea (90° y 170° en la Figura 4.6 (a) y 0° y 90° en (b)) corresponden a las direcciones en las cuales las resonancias simuladas se cruzan (ángulos mágicos, en los cuales la proyección del tensor \mathbf{D} es cero). Es notoria la coincidencia en la variación angular de las simulaciones y las resonancias experimentales, lo que refuerza la suposición de que el tensor \mathbf{D} es originado sólo por la interacción dipolar magnética, y que no hay intercambio anisotrópico apreciable. La variación angular de las posiciones de las resonancias pudo ser reproducida teniendo en cuenta una desviación $\theta(\mathbf{z}_\alpha, \mathbf{r}^\alpha) = 7.2^\circ$ entre el eje principal del tensor $\mathbf{D}_\alpha^{S=1/2}$ y la dirección Cu-Cu (ver Tabla 4.6), la que puede originarse en efectos covalentes no considerados en la aproximación de dipolo puntual. La diferencia entre las separaciones Δ_{sim} y Δ_{exp} , siendo la primera siempre mayor, se debe a que las interacciones de intercambio interdímérico J' colapsan parcial o totalmente, según la dirección, las resonancias individuales de cada dímero.

Los parámetros utilizados en la simulación fueron las componentes del tensor \mathbf{g} que se encuentran en la Tabla 4.5 y las del tensor $\mathbf{D}_\alpha^{S=1/2}$ las cuales se encuentran en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6. Autovalores del tensor $\mathbf{D}^{S=1/2}$ y autovectores de los tensores $\mathbf{D}_A^{S=1/2}$ y $\mathbf{D}_B^{S=1/2}$ en el sistema cristalino a^*bc . Se indican además los vectores $\mathbf{r}_{\text{Cu-Cu}}$ y los ángulos $\theta(z_\alpha, \mathbf{r}^\alpha)$ entre ellos y la dirección principal de los tensores $\mathbf{D}^{S=1/2}$.

$$D_{xx} = 0.0536 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_{yy} = 0.0536 \text{ cm}^{-1}$$

$$D_{zz} = -0.1072 \text{ cm}^{-1}$$

$$x_A = [0.8255 \quad 0.4752 \quad 0.3047] \quad (\mathbf{r}_{\text{Cu-Cu}})^A = [-0.4785 \quad 0.6949 \quad 0.5368]$$

$$y_A = [-0.1068 \quad -0.5967 \quad 0.7953] \quad \theta(z_A, \mathbf{r}^A) = 7.184^\circ$$

$$z_A = [0.5644 \quad -0.6949 \quad -0.4456]$$

$$x_B = [0.8255 \quad -0.4752 \quad 0.3047] \quad (\mathbf{r}_{\text{Cu-Cu}})^B = [0.4785 \quad 0.6949 \quad -0.5368]$$

$$y_B = [-0.1068 \quad 0.5967 \quad 0.7953] \quad \theta(z_B, \mathbf{r}^B) = 7.184^\circ$$

$$z_B = [-0.5644 \quad -0.6949 \quad 0.4456]$$

4.4.2.3 Intercambio interdimérico.

Como se discutió previamente al analizar la estructura de Cu(tda)phen, los dímeros de $\text{Cu}_2(\text{tda})_2\text{phen}_2$ interaccionan con cuatro dímeros vecinos, dos equivalentes y dos no equivalentes, a través de π -stacking. Es conocido que estas interacciones son capaces de transmitir intercambio electrónico débil (Folgado y col. 1988; Brondino y col. 1997; Venegas-Yazigi y col. 2011).

La existencia de intercambio interdimérico es revelada por el hecho de que los espectros en los planos ca^* y cb muestran una única línea de resonancia en regiones angulares en las cuales la interacción dipolar predice dos líneas. Estas regiones van de 70° a 105° y de 150° a 5° (185°) en el plano ca^* , y de 75° a 105° y de 150° a 30° en el plano cb ; abarcan alrededor de 30° , excepto alrededor del eje c en el plano cb , donde el rango es 60° , y en todos los casos están centradas en los “ángulos mágicos” del tensor dipolar. A su vez alrededor de estos “ángulos mágicos” el ancho de línea cae abruptamente; ambos fenómenos son pruebas claras de colapso por intercambio, como ha sido ampliamente discutido por Calvo y col. (Calvo 2007; Calvo y col. 2011; Venegas-Yazigi y col. 2011). El intercambio interdimérico entre un dímero tipo A,

cuyos iones Cu(II) se designan A1 y A2, y sus vecinos tipo A y tipo B, es descrito por el siguiente Hamiltoniano en la base desacoplada $S_1 = 1/2, S_2 = 1/2$

$$\hat{H}_{\text{inter,A}}^{\text{exc}} = -J'_{AA} \hat{\mathbf{S}}_{A1} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{A'2} - J'_{AB} \hat{\mathbf{S}}_{A1} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{B'2} - J'_{AA} \hat{\mathbf{S}}_{A2} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{A'1} - J'_{AB} \hat{\mathbf{S}}_{A2} \cdot \hat{\mathbf{S}}_{B'1}$$

donde inicialmente se consideran diferentes los intercambios entre dímeros equivalentes (A-A) y entre dímeros no equivalentes (A-B). Debido a que los caminos químicos son muy similares, y que las orientaciones de los tensores \mathbf{g}_A y \mathbf{g}_B son casi idénticas (ver Tabla 4.5), asumimos $J'_{AA} \cong J'_{AB}$, lo cual simplifica el Hamiltoniano de intercambio interdimérico a:

$$\hat{H}_{\text{inter,A}}^{\text{exc}} = -J' \left[\hat{\mathbf{S}}_{A1} \cdot (\hat{\mathbf{S}}_{A'2} + \hat{\mathbf{S}}_{B'2}) + \hat{\mathbf{S}}_{A2} \cdot (\hat{\mathbf{S}}_{A'1} + \hat{\mathbf{S}}_{B'1}) \right]$$

Este Hamiltoniano actúa sobre un espacio de $4 \cdot 2^4 = 64$ estados de spin (el producto directo $(S_1 = 1/2) \otimes (S_2 = 1/2)$ resulta en 4 estados de spin para el dímero, el cual interactúa con 4 espines $S_i = 1/2$, que poseen dos estados). En realidad para describir apropiadamente el problema debería considerarse un espacio de $4 \cdot 4^4 = 1024$ estados, que corresponde a un dímero central rodeado de cuatro dímeros. Este problema es muy complejo de resolver aún para un sistema de cinco dímeros aislados, e imposible de resolver numéricamente para un sistema extendido de dímeros interactuantes. Por lo tanto se deben realizar aproximaciones que simplifiquen el problema. Como se dijo anteriormente, la primera es considerar iguales los intercambios entre dímeros equivalentes y no equivalentes ($J'_{AA} = J'_{AB} = J'$). La siguiente es reducir el espacio de estados de cada dímero, pasando de una base desacoplada a una acoplada donde los espacios corresponden a $S_S = 0$ (singlete) y $S_T = 1$ (tripleto), y quedarnos solo con el estado tripleto. Esta reducción del problema es válida porque el intercambio intradimérico J tiene una magnitud de 3.2 cm^{-1} ($\sim 90 \text{ GHz}$) (Baggio y col. 1999) y por lo tanto en Banda X (9.7 GHz) no se puede observar ninguna transición singlete-tripleto. A su vez es esperable que la magnitud J' del intercambio interdimérico sea mucho más débil que J debido a la naturaleza del camino químico, por lo que J' no puede producir una mezcla significativa de los estados singlete y tripleto en cada dímero.

El uso de una base acoplada permite entonces escribir la interacción interdimérica en la base de $S_A = 1$ y $S_B = 1$, de la siguiente manera

$$\hat{H}_{\text{inter}}^{\text{exc}} = -\frac{J'}{2} \hat{\mathbf{S}}_A \cdot \hat{\mathbf{S}}_B$$

donde el factor 1/2 surge del paso de la base desacoplada a la acoplada. Esta ecuación nos dice que el intercambio es cero si cualquiera de los dos dímeros se encuentra en un estado singlete. En la base de estados tripletes, el Hamiltoniano total del sistema es

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{dim}, S=1}^{\text{aislado}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \hat{H}_{\text{inter}, \alpha}^{\text{exc}}$$

donde el factor 1/2 corrige la doble suma de interacciones entre dímeros. Los cambios producidos en los espectros por el Hamiltoniano de intercambio interdimérico pueden ser interpretados mediante el modelo de colapso por intercambio desarrollado por Anderson (Anderson 1954) y extendido por Sack (Sack 1958) y por Abragam (Abragam 1961). Este modelo ya fue discutido en el capítulo teórico; como resumen, diremos que para un sistema compuesto por espines que pueden absorber energía a dos frecuencias ω_1 y ω_2 , con iguales probabilidades de transición, en el cual los espines pueden saltar de un estado al otro con una frecuencia $\omega_{ex} \approx zJ'/h$, donde J' es el intercambio de un dímero con sus vecinos y z es el número de vecinos, el espectro de absorción de EPR está dado por (Brondino y col. 1997)

$$I(\omega) = a \frac{(\omega - \omega_c)^2 (\Gamma_1 + \Gamma_2) + 2\delta(\omega - \omega_c)(\Gamma_1 - \Gamma_2) + [\delta^2 + \Gamma_1\Gamma_2 + \omega_{ex}(\Gamma_1 + \Gamma_2)](4\omega_{ex} + \Gamma_1 + \Gamma_2)}{[\delta^2 - (\omega - \omega_c)^2 + \Gamma_1\Gamma_2 + \omega_{ex}(\Gamma_1 + \Gamma_2)]^2 + [(2\omega_{ex} + \Gamma_1 + \Gamma_2)(\omega - \omega_c) + \delta(\Gamma_1 - \Gamma_2)]^2} \quad (4.3)$$

donde a es un factor de intensidad arbitrario, $\omega_c = (\omega_1 + \omega_2)/2$ es la posición promedio de las resonancias, $\delta = (\omega_2 - \omega_1)/2$ la semiseparación entre ellas, y Γ_1 y Γ_2 son los anchos intrínsecos de las líneas ω_1 y ω_2 . Si se asume que los anchos no dependen de la frecuencia y que la separación δ es mucho menor que ω_c , condición que se cumple para Cu(tda)phen, esta ecuación puede convertirse del dominio de frecuencias al dominio de campo B multiplicando todas las variables por $h/g\mu_B$, donde el valor de g es el que se calcula para cada espectro a partir de su centro de gravedad. En el caso de Cu(tda)phen, ω_1 , Γ_1 y ω_2 , Γ_2 son las posiciones y los anchos de línea de cada resonancia del estado triplete de un dímero cuando $\omega_{ex} = 0$, asumiendo que no existe estructura hiperfina con los núcleos de Cu. La separación entre estas resonancias en ausencia de intercambio es $\delta = \Delta/2 = 3/4(\mathbf{z} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{z})$, y está dada por la proyección del tensor \mathbf{D} en la dirección del campo \mathbf{B} en la cual se adquirió el espectro, que en el plano ca^* corresponde a las líneas simuladas en la Figura 4.7 (a), y en el plano cb (Figura 4.7 (b)) a las líneas punteadas.

Los espectros predichos por la ecuación (4.3) dependen del cociente δ/ω_{ex} ; para $\delta/\omega_{ex} < 1$ (intercambio fuerte), esta ecuación predice una línea de resonancia centrada en $\omega_c = (\omega_1 + \omega_2)/2$, con un ancho de línea dado por $(\Gamma_0^2 + M_2)/\omega_{ex}$, donde Γ_0 es el ancho

intrínseco de una línea de resonancia del ión Cu(II), que en algunos experimentos en sistemas diluïdos hemos observado que es de 3-5 mT y M_2 es el segundo momento de todas las interacciones que contribuyen al ancho, como por ejemplo interacción hiperfina no resuelta e interacción dipolar. En cambio, para $\delta/\omega_{ex} > 1$ la ecuación (4.3) predice dos líneas, originalmente centradas en ω_1 y ω_2 , pero corridas hacia el centro ω_c . Cuanto más grande ω_{ex} , mayor es el corrimiento, y en este caso la frecuencia de intercambio ω_{ex} produce ensanchamiento y no angostamiento.

4.4.2.4 Espectros de EPR en la región de g_{\parallel} del plano ca^* .

Para estimar la frecuencia de intercambio ω_e ajustamos los espectros del plano ca^* en la región 0° - 70° con la ecuación (4.3), fijando las posiciones de resonancia ω_1 y ω_2 para cada espectro a partir de los valores simulados con EasySpin utilizando el modelo de dipolo puntual (líneas llenas en la Figura 4.7 (a)) Se permitieron variar los anchos Γ_1 y Γ_2 y la frecuencia de intercambio ω_{ex} . Los espectros simulados se observan en la Figura 4.9. Las líneas llenas corresponden a los espectros experimentales y las líneas punteadas a las simulaciones, utilizando la ecuación (4.3).

El promedio de los valores de ω_{ex} obtenidos en el rango 0° - 60° fue $0.021(1) \text{ cm}^{-1}$ (~ 20 mT). Los anchos de línea Γ_1 y Γ_2 dieron 1-5 mT, valores que se encuentran en el orden de magnitud de las interacciones dipolares. En la Figura 4.9 se ve que el ajuste es muy bueno, especialmente teniendo en cuenta que las posiciones originales ω_1 y ω_2 fueron fijadas a partir de un modelo de interacción dipolar dentro de una aproximación de dipolo puntual, y todos los espectros fueron ajustados con valores de frecuencia de intercambio muy parecidos, entre 0.020 y 0.023 cm^{-1} . Solo los espectros correspondientes a 65° y 70° dieron valores de ω_{ex} ligeramente mayores (0.0246 y 0.0251 cm^{-1} , respectivamente).

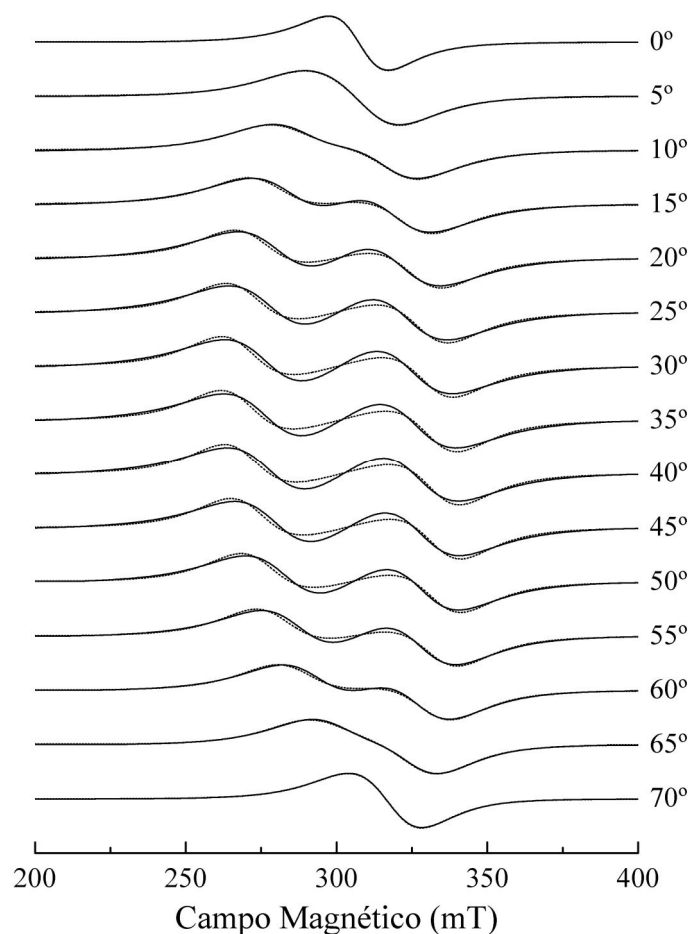


Figura 4.9. Espectros experimentales en la región de 0° a 70° del plano ca^* (líneas negras) y ajustes de cuadrados mínimos (líneas grises) de la ecuación (4.3). Las resonancias ω_1 y ω_2 son las correspondientes a la Figura 4.7 (a), y se ajustó el parámetro ω_{ex} independientemente para cada espectro.

Para determinar el intercambio interdimérico hay que determinar el número de vecinos con los cuales interactúa cada dímero. Cada dímero está conectado con dos dímeros equivalentes y dos dímeros no equivalentes mediante caminos que consideramos idénticos, como ya hemos discutido en la Sección 4.2.1. Por lo tanto estructuralmente cada dímero tiene 4 vecinos, pero como cada uno de estos dímeros puede estar en un estado singlete S o uno triplete T, y hemos demostrado antes que el intercambio interdimérico, cuando uno de los dímeros está en estado singlete, es cero, el número de vecinos magnéticos depende del estado de spin total en el que se encuentren. Por lo tanto podemos escribir el número de vecinos de un dímero dado como $z' = z\rho(J,T)$, donde $z = 4$, el número estructural de vecinos, y $\rho(J,T)$ es la probabilidad de que un dímero se encuentre en estado triplete, la cual depende de la población térmica de los estados singlete y triplete (Chesnut y Phillips 1961; Jones y Chesnut 1963; Valentine y col. 1974; Hoffmann y col. 1985a), y por lo tanto de J y la temperatura T . Esta densidad

de tripletes está dada por $\rho(J,T) = (1 + e^{-J/kT}/3)^{-1}$, teniendo en cuenta que hay tres estados triplete y uno singlete, y despreciando los efectos del ZFS (tensor dipolar) y la interacción Zeeman, ya que J es mucho mayor. Debido a que la separación singlete-triplete es $J = +3.2 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 4.5 \text{ K}$), a temperatura ambiente todos los estados están igualmente poblados, y al haber tres estados que componen el triplete y uno que compone el singlete, la probabilidad ρ es 0.75. Con este valor se ve que en promedio, cada dímero tiene tres vecinos en estado triplete, y el valor del intercambio calculado a partir de los espectros del plano ca^* en el rango 0° - 70° es $J' = (0.0070 \pm 0.0003) \text{ cm}^{-1}$.

4.4.2.5 Espectros de EPR en el plano cb .

En el plano cb la situación es un poco más complicada ya que existen dos sitios no equivalentes, A y B, cada uno con una variación angular propia de las resonancias (líneas negras y grises en la Figura 4.7 (b)). Debido a que se observan solo una o dos líneas en todos los espectros del plano, esto indica que el intercambio interdímero es suficientemente fuerte para colapsar las resonancias individuales de cada sitio. Por lo tanto, los espectros experimentales deben ser ajustados con la ecuación (4.3), utilizando como posiciones originales ω_1 y ω_2 el promedio de lo que serían las posiciones simuladas para cada dímero; es decir $\omega_1 = (\omega_{1A} + \omega_{1B})/2$, y $\omega_2 = (\omega_{2A} + \omega_{2B})/2$.

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que para el plano ca^* , obteniéndose un valor promedio $\omega_{ex} = 0.017(1) \text{ cm}^{-1}$ a partir de los espectros de los ángulos 40° - 70° y 110° - 140° , en los cuales se observan dos líneas. Este valor es similar al obtenido del análisis del plano ca^* . Como en este último plano los dímeros son equivalentes y su análisis es más simple, consideramos que el valor de $\omega_{ex} = 0.021(1) \text{ cm}^{-1}$ es más confiable.

4.4.2.6 Espectros de EPR en la región de g_\perp del plano ca^* .

Como se dijo anteriormente, los espectros en la zona de g_\perp del plano ca^* presentan una resonancia central con dos hombros con un ancho máximo de aproximadamente 60 mT. Con el objetivo de analizar el origen de estas resonancias debemos considerar primero las interacciones que contribuyen al ancho de línea, y posteriormente el efecto esperado del colapso por intercambio descrito en las secciones anteriores.

En ausencia de intercambio interdimérico, el ancho de la línea de EPR está determinado por la raíz cuadrada de la suma de las siguientes contribuciones:

- El segundo momento de la interacción dipolar, M_{2Dip}
- El segundo momento de la interacción hiperfina con el núcleo de $^{63,65}Cu$, M_{2A} , si es que no está resuelta.
- El ancho intrínseco de la línea de EPR del ión Cu(II), Γ_0 , que puede estar determinado por su tiempo de relajación y por la dependencia de los parámetros del Hamiltoniano de spin con parámetros estructurales que fluctúen debido a las vibraciones de la red cristalina
- La interacción superhiperfina no resuelta con los átomos de N de la fenantrolina

Las dos últimas fuentes de ancho de línea son muy pequeñas comparadas con las dos primeras, y pueden explicar el ancho de línea en un compuesto magnéticamente diluido. En el compuesto Zn(Cu)(tda)phen hemos observado anchos de línea de 4-5 mT, al igual que en el compuesto Zn(Cu)(glu) (Brondino y col. 1993). La interacción hiperfina puede ser estimada, ya que para el ión Cu(II) $A_{||}$ cae en el rango 13 a 18 mT y A_{\perp} suele ser 0-2 mT. El segundo momento de la interacción dipolar que ensancha la señal de un ión Cu(II) puede calcularse sumando el cuadrado de la interacción de dipolo puntual que depende de la distancia entre este ión y todos los iones Cu(II) que se encuentren dentro de un número dado de celdas unitarias, exceptuando el otro ión Cu(II) del mismo dímero. Esta suma ha sido realizada utilizando un programa propio desarrollado en Matlab y el resultado, que es la variación angular de la raíz cuadrada del segundo momento de la interacción dipolar, M_{2Dip} , se muestra en la Figura 4.10 para los tres planos cristalinos de Cu(tda)phen

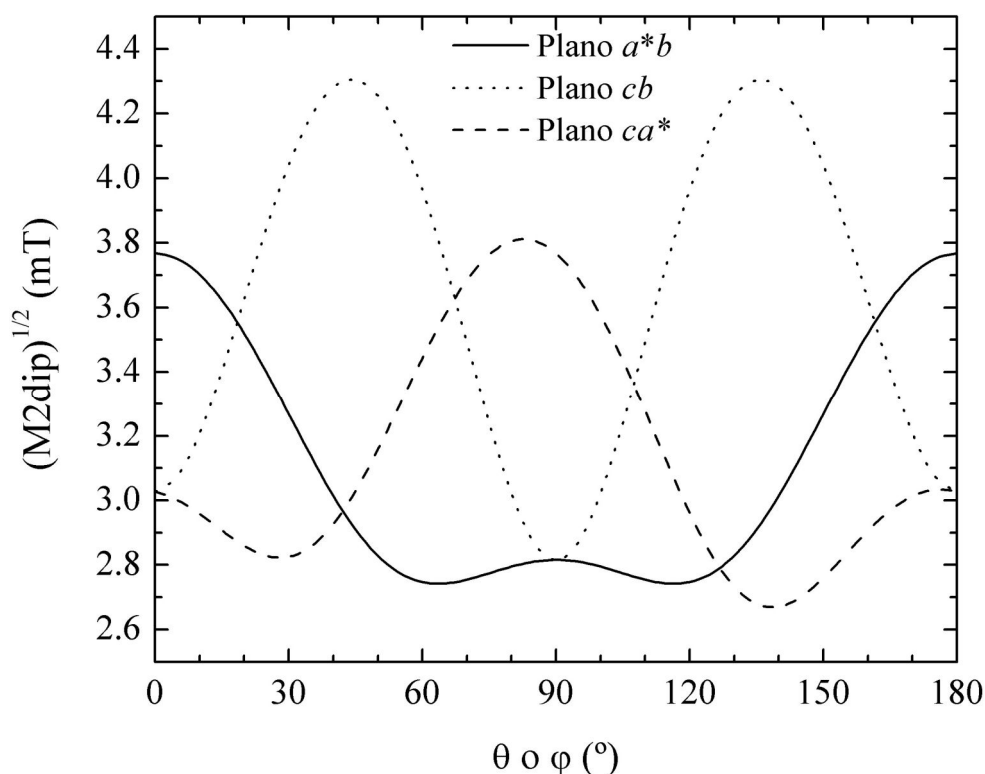


Figura 4.10. Variación angular de la contribución de la interacción dipolar no resuelta al ancho de línea en los tres planos cristalinicos de Cu(tda)phen, calculada asumiendo una interacción dipolar puntual entre los iones Cu(II), sin considerar la interacción Cu-Cu en un mismo dímero, la cual da origen a la estructura fina observada en los espectros pero no contribuye al ancho de línea. La suma de las interacciones Cu-Cu fue realizada considerando un cubo de 11 celdas unitarias de lado.

Como se ve en esta figura, la raíz cuadrada del segundo momento de la interacción dipolar varía entre 2.7 mT y 4.3 mT en todos los planos cristalinicos, lo cual es congruente con el hecho de que la distancia media entre dímeros es 10 Å. En el plano ca^* , en la región 110°-150°, donde el valor de g es cercano a $g_{\perp} = 2.079$, la interacción hiperfina es mínima, en el orden de 0-2 mT. En esta región el ancho proveniente de la interacción dipolar interdimérica es aproximadamente 3 mT. Sin embargo los espectros presentan líneas mucho más anchas.

En la Figura 4.11 se muestran los anchos de línea pico a pico obtenidos ajustando los espectros del plano ca^* con una función suma de dos derivadas de lorentzianas, pese a que algunos espectros presentaban una o tres resonancias. El ajuste aproximado busca mostrar cualitativamente el comportamiento de los anchos de línea.

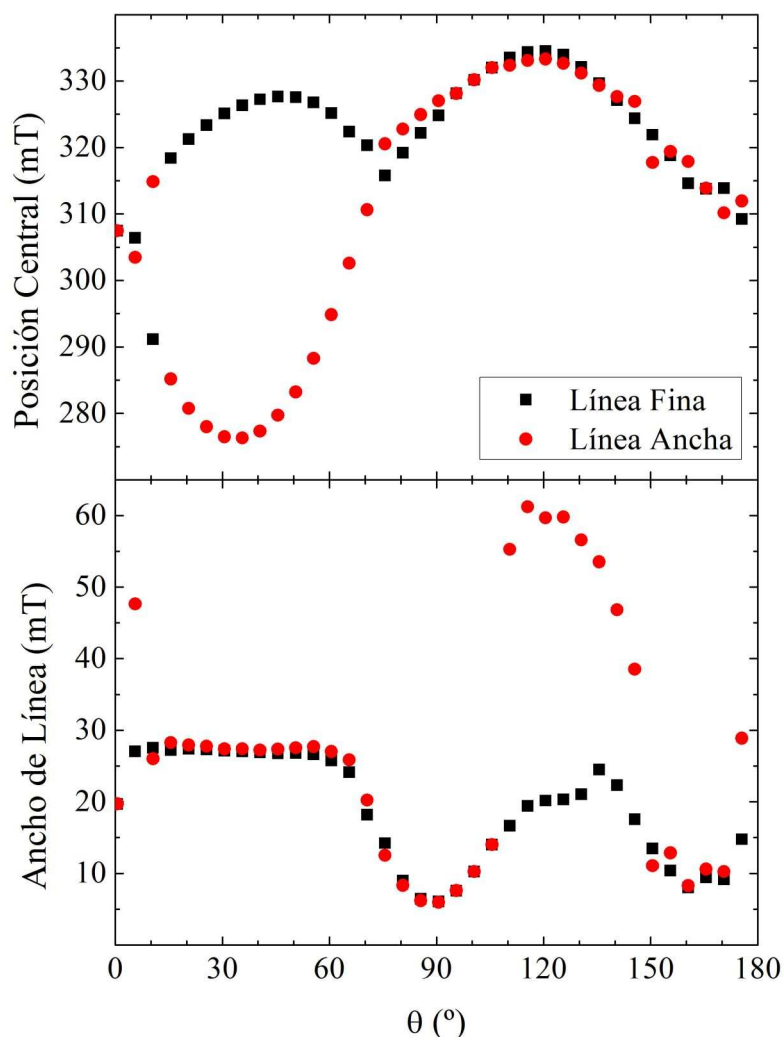


Figura 4.11. Variación angular de las posiciones y anchos de las resonancias en el plano ca^* , obtenidas mediante ajustes de los espectros experimentales con funciones compuestas por la suma de dos derivadas de lorentzianas. Los espectros en los intervalos 70° - 105° y 150° - 5° presentaban en realidad una única resonancia, y los espectros en el rango 110° - 145° presentaban tres resonancias.

En la zona entre 10° y 65° , donde se observan dos líneas de resonancia (ver Figura 4.7 (a)), ambas tienen el mismo ancho, que es aproximadamente 27 mT. En las regiones entre 70° y 105° y entre 150° y 180° , aunque se observa una sola línea de resonancia, ésta fue ajustada con la suma de dos lorentzianas, que lógicamente dieron la misma posición central y ancho pico a pico. En la región entre 110° y 145° , el ajuste dio dos resonancias con prácticamente la misma posición central, pero con anchos radicalmente distintos. Los cuadrados negros corresponden a la línea central que se observa en la Figura 4.6 (a), y los círculos rojos corresponden a la línea mucho más ancha que daría lugar a los hombros que se observan en esos mismos espectros. Claramente el ancho de línea en esta región es mucho mayor que el esperado si se

considera solo el efecto de la interacción hiperfina y el segundo momento de la interacción dipolar interdímica.

En la región alrededor de g_{\perp} la máxima separación Δ_{sim} entre las resonancias del dímero es 40 mT ($\theta = 130^{\circ}$), similar a la separación calculada para $\theta = 5^{\circ}$ y $\theta = 75^{\circ}$, direcciones en las cuales se observa una sola resonancia, con un ancho aproximado de 20 mT. Lo que se observa en la región de g_{\perp} es una resonancia central con un ancho semejante al de las resonancias correspondientes a $\theta = 5^{\circ}$ y $\theta = 75^{\circ}$, pero con dos hombros que abarcan una separación pico a pico total de 60 mT. Una resonancia central como la que se observa en estos espectros sería esperable si los espectros se encontraran en el régimen de intercambio fuerte ($\delta/\omega_{ex} < 1$), pero los hombros sugieren resonancias que no han colapsado totalmente, lo cual implica un régimen de intercambio débil ($\delta/\omega_{ex} > 1$). El hecho de que en un mismo espectro se observen características de diferentes regímenes nos llevó a suponer que estos espectros resultan de una suma de señales que corresponden a dímeros en distintas situaciones de colapso. Como discutimos anteriormente, la frecuencia de intercambio utilizada en el modelo de Anderson es el producto entre el intercambio interdímérico J' y el número de vecinos z con los cuales está conectado un dímero particular; es decir, $\omega_{ex} \approx zJ'/h$. A su vez, como solo existe intercambio entre dímeros cuando ambos están en estado triplete, el número de tripletes vecinos es $z' = z\rho(J, T)$, donde $\rho(J, T) = (1 + e^{-J/kT}/3)^{-1} \approx 0.75$ a temperatura ambiente. El hecho de que en promedio, un dímero (que está en estado triplete, ya que sino no detectaríamos su espectro) esté rodeado por tres tripletes, implica que en un instante dado existen dímeros, en estado triplete, que pueden estar rodeados por cero, uno, dos, tres o cuatro dímeros en estado triplete. Si la probabilidad de que un dímero se encuentre como triplete es $\rho \approx 0.75$, entonces la probabilidad P_n de que un dímero esté rodeado por n dímeros en estado triplete está dada por la distribución binomial

$$P_n = \frac{4!}{(4-n)!n!} \rho^n (1-\rho)^{4-n}$$

De acuerdo con esta ecuación, el 31.6 % de los dímeros están rodeados por cuatro tripletes ($n = 4$), el 42.2 % por tres tripletes ($n = 3$), 21% por dos tripletes ($n = 2$), 5 % por un triplete ($n = 1$) y un 0.1 % por ningún triplete. Estas poblaciones de dímeros con diferentes entornos instantáneos experimentan una frecuencia de intercambio ω_e que depende del número de tripletes vecinos; es decir, $\omega_{ex,n} = nJ'/h$, y por lo tanto el

espectro total en unidades de frecuencia, $I(\omega)$, se puede calcular como la suma pesada de las contribuciones de cada población de dímeros. Es decir

$$I(\omega) = \sum_n P_n I(\omega, \omega_{ex,n}) \quad (4.4)$$

donde $I(\omega, \omega_{ex,n})$ es la ecuación (4.3) evaluada para cada $\omega_{ex,n}$. En la Figura 4.12, se muestran los espectros del plano ca^* y sus simulaciones con el modelo descrito por las ecuaciones (4.3) y (4.4).

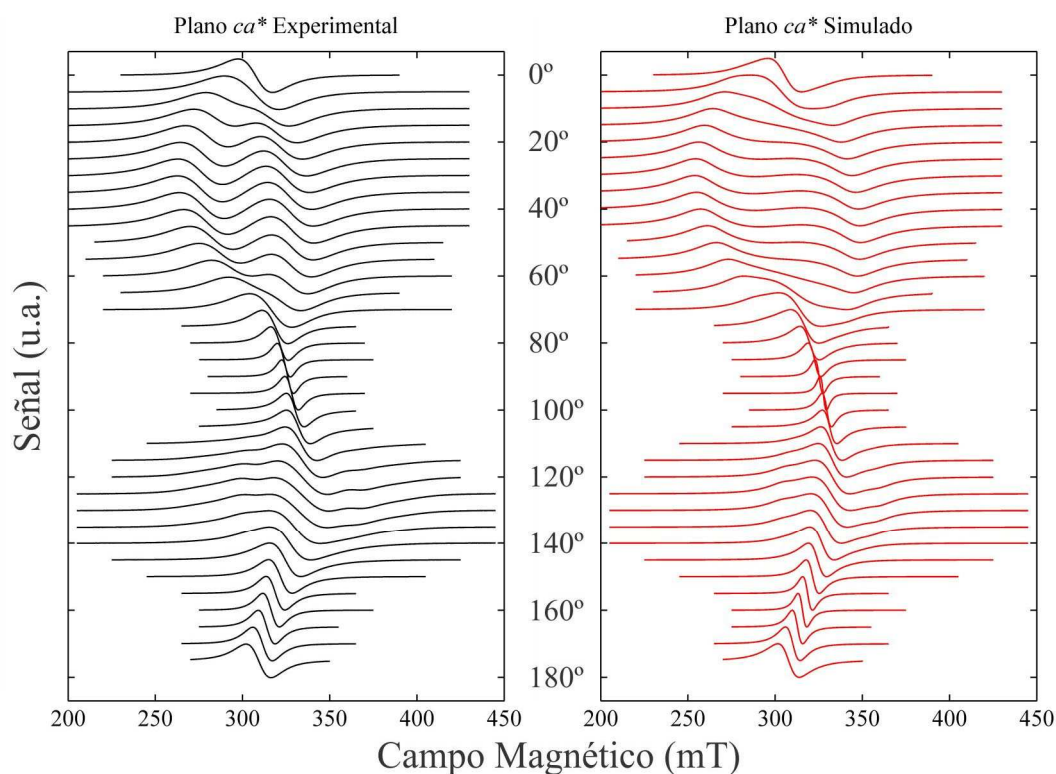


Figura 4.12. Izquierda: espectros de EPR experimentales de Cu(tda)phen, adquiridos en el plano ca^* . Derecha: Simulaciones de estos espectros utilizando la ecuación (4.4), con los parámetros $J' = 6.5$ mT (0.0065 cm $^{-1}$), $a_1 = 3$ mT y $a_2 = 5$ mT.

Es necesario señalar que, dado que el número de parámetros involucrados en el modelo es muy grande y algunos parámetros, como el ancho de línea intrínseco, son muy difíciles de evaluar para los dímeros con distinto número n de tripletes vecinos, se realizaron algunas aproximaciones que se describen a continuación.

- Se utilizó un mismo valor de J' para todas las funciones $I(\omega, \omega_{ex,n})$, y para cada una $\omega_{ex,n} = nJ'$.

- Las posiciones centrales ω_1 y ω_2 fueron fijadas a partir de las resonancias simuladas con EasySpin utilizando la aproximación de dipolo puntual.
- Los anchos de línea Γ_1 y Γ_2 fueron fijados para cada espectro, iguales entre sí e iguales para todos los valores de n , y fueron calculados fenomenológicamente con la fórmula $\Gamma_1 = \Gamma_2 = a_1 + a_2 \cdot \cos^2(\theta - 30^\circ)$. a_1 es un ancho en el orden de magnitud de la interacción dipolar interdimerica, y a_2 tiene en cuenta la variación angular de la interacción hiperfina no resuelta, que se asume coincidente con el tensor \mathbf{g} molecular.
- Los pesos estadísticos fueron fijados a partir de la distribución binomial ya descripta.

Bajo estas aproximaciones se simularon todos los espectros del plano ca^* variando el intercambio J' y los anchos a_1 y a_2 y fijando los demás parámetros de la ecuación (4.4). Se probaron manualmente diferentes valores de estos parámetros, reproduciendo satisfactoriamente los espectros experimentales con $J' = 0.0065 \text{ cm}^{-1}$ (6.5 mT), $a_1 = 3 \text{ mT}$ y $a_2 = 5 \text{ mT}$. El valor hallado de J' es muy similar al obtenido anteriormente con el modelo más simplificado ($J' = (0.0070 \pm 0.0003) \text{ cm}^{-1}$), que utilizaba un número promedio de 3 tripletes vecinos. Estos resultados, que permitieron determinar la magnitud del intercambio interdimerico en Cu(tda)phen mediante el modelo de colapso por intercambio e interpretar la forma de los espectros considerando una distribución estadística de números de vecinos en estado triplete han sido publicados (Neuman y col. 2010).

4.4.3 Mediciones de EPR en monocristales orientados de Zn(Cu)(tda)phen.

4.4.3.1 Determinación de los tensores \mathbf{g} y \mathbf{A} del heterodímero CuZn(tda)₂phen₂.

Con el fin de observar y analizar las señales provenientes de dímeros aislados, sintetizamos y cristalizamos el compuesto Zn(tda)phen dopado con Cu(II) en relaciones Cu:Zn 1:5, 1:8, 1:10 y 1:30. En esta parte del trabajo presentaremos los resultados de mediciones de monocristal del compuesto Zn(Cu)(tda)phen dopado en proporción Cu:Zn 1:5.

Los espectros de EPR son característicos de un sistema magnéticamente diluido, ya que se resuelve claramente la estructura hiperfina, tanto en los espectros de polvo (ver Figura 4.5) como de monocristal. A su vez se puede ver claramente que predominan en ambos experimentos las señales provenientes de especies monoméricas

de Cu(II), que asignamos en el estado sólido a los heterodímeros Zn(II)Cu(II)(tda)₂(phen)₂, y en menor medida aparecen señales de tipo dimérico que corresponden a los homodímeros Cu(II)₂(tda)₂(phen)₂.

En la Figura 4.13 se pueden observar los espectros de EPR adquiridos en los planos ca^* , a^*b y cb de un monocristal de Zn(Cu)(tda)phen dopado en proporción 1:5. En los tres planos predomina la señal del heterodímero, que posee en general 4 resonancias aproximadamente iguales en intensidad y ancho, las cuales colapsan en una sola línea en las orientaciones que poseen valores mínimos de g (campos más altos). La separación entre estas resonancias, que corresponde a la interacción hiperfina, es máxima cuando g es máximo, lo que indica una coincidencia aproximada de los tensores g y A .

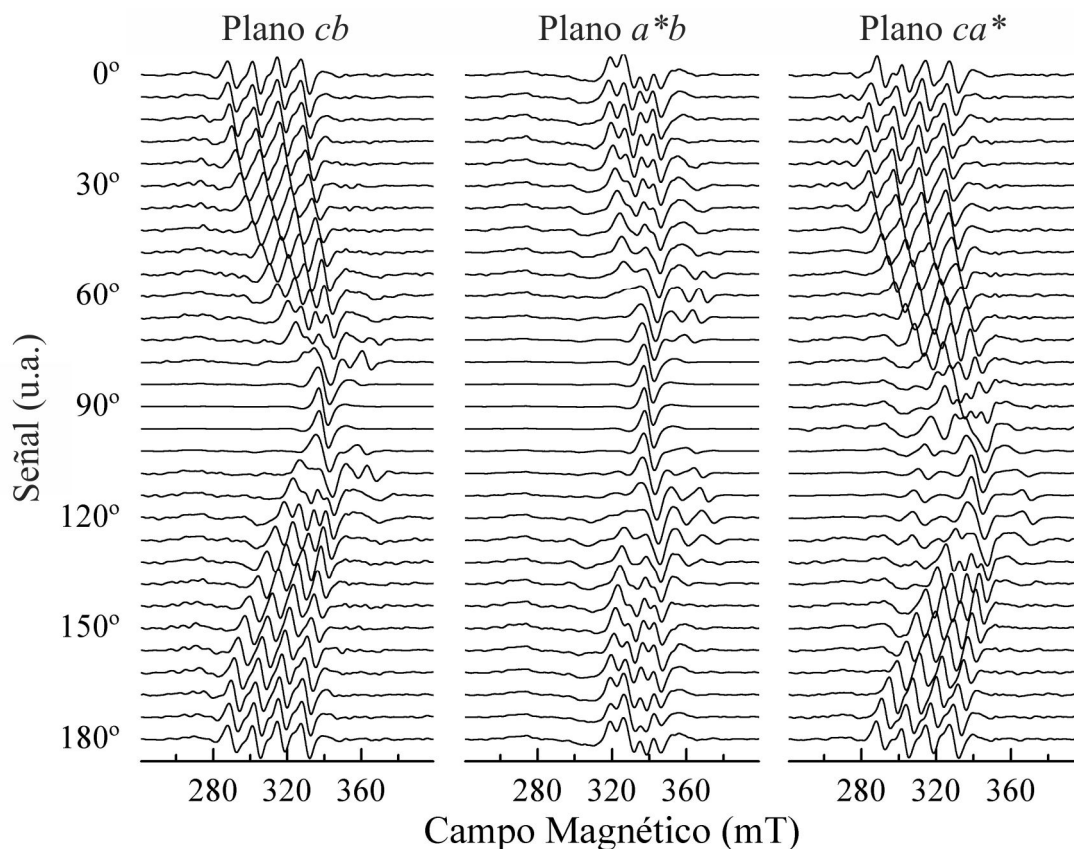


Figura 4.13. Variación angular de los espectros de EPR en un monocristal orientado de Zn(Cu)(tda)phen, adquiridos en los planos cristalinos cb (izquierda), a^*b (centro) y ca^* (derecha), a una frecuencia de 9.4 GHz.

Como se puede observar en la mayoría de los espectros, a ambos lados de las resonancias del heterodímero CuZn(tda)₂phen₂ se ven claramente señales satélites. Éstas son características de un sistema dimérico y serán analizadas posteriormente. Las cuatro resonancias principales, que en cierto rango de orientaciones coalescen en una sola

resonancia, corresponden a una especie monomérica de Cu(II). La determinación de las posiciones centrales de estas resonancias se realizó derivando los espectros, para obtener un espectro de segunda derivada, en el cual los mínimos locales indican las posiciones de las resonancias; luego estos mínimos fueron detectados automáticamente utilizando la función *findpeaks* de Matlab, dentro de un algoritmo propio diseñado para cargar y derivar todos los espectros, filtrar apropiadamente el ruido y fijar los límites de tolerancia que requiere la función *findpeaks* para diferenciar un pico de algo considerado ruido. Las posiciones centrales de las resonancias del heterodímero CuZn(tda)₂phen₂ en los planos cristalinos *cb*, *ca** y *a*b* se muestran en la Figura 4.14. Debido al procedimiento automático utilizado, en las regiones en las que no se distinguen claramente cuatro resonancias no se pudieron determinar precisamente las posiciones de las resonancias individuales, lo que da lugar a la variación angular con algunas anomalías en la zona de g_{\perp} en los tres planos medidos.

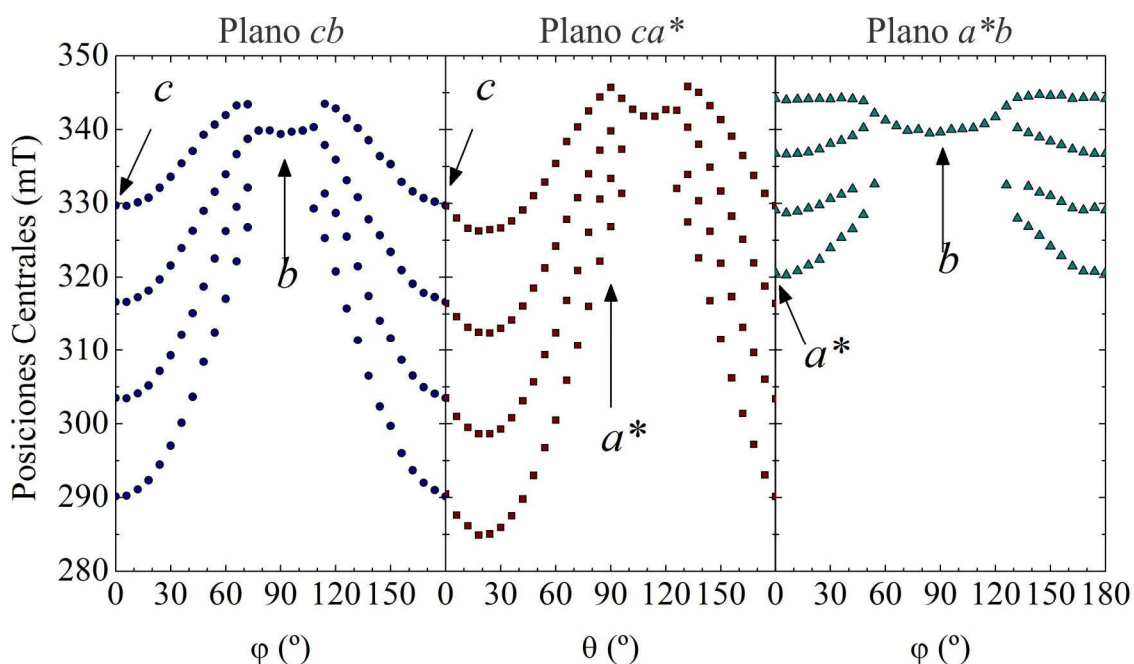


Figura 4.14. Posiciones de las líneas de resonancia correspondientes a los heterodímeros CuZn(tda)₂phen₂ en los planos *cb* (izquierda), *ca** (centro) y *a*b* (derecha), obtenidas a partir de los espectros experimentales presentados en la Figura 4.13.

Los datos presentados en la Figura 4.14 fueron analizados a partir del Hamiltoniano

$$\hat{H} = g\mu_B\hat{S}_zB + \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{I}}$$

donde todos los parámetros tienen su significado habitual, *g* está dado por la ecuación (4.1), *S* = 1/2 e *I* = 3/2. Cuando la interacción hiperfina es mucho menor en magnitud que el término Zeeman, como ocurre en este caso, es posible expresar analíticamente

mediante teoría de perturbaciones de primer orden las posiciones de las resonancias utilizando la ecuación (Weil y Bolton 2007)

$$h\nu = g\mu_B B_{m_l} + Km_l$$

donde

$$K^2 = \frac{\mathbf{h}^T \mathbf{g} \mathbf{A}^T \mathbf{A} \mathbf{g}^T \mathbf{h}}{g^2}$$

$\mathbf{h} = \mathbf{B}/B$, \mathbf{A} es el tensor hiperfino, \mathbf{g} el tensor-g y g^2 está dado por la ecuación (4.1). El valor $g(\theta, \varphi)$ se obtiene del promedio de las posiciones de las resonancias mostradas en la Figura 4.14, y el valor de $K(\theta, \varphi)$ se calculó utilizando la fórmula $(B_l - B_{-l})g\mu_B/2I$. La variación angular del producto $g^2 K^2$ corresponde a una magnitud tensorial y por lo tanto puede ser ajustada con una ecuación equivalente a (4.1). El resultado son las componentes $(g^2 K^2)_{kl}$ ($k, l = x, y, z$) de un tensor de segundo orden correspondiente al producto matricial $\mathbf{g} \cdot \mathbf{A}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{g}^T$. Habiendo determinado previamente el tensor \mathbf{g} , se puede encontrar la matriz $\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{A}$ mediante la fórmula

$$\mathbf{g}^{-1} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{A}^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{g}^T \cdot \mathbf{g}^{-1}$$

La inversa de la matriz \mathbf{g} fue calculada utilizando Matlab, y una vez obtenida la matriz $\mathbf{A}^T \cdot \mathbf{A}$ se obtuvieron sus autovalores y autovectores con el mismo programa.

En la Figura 4.15 se muestra la variación angular de g^2 y en la Figura 4.16 se muestra la variación angular de $g^2 K^2$ en los tres planos cristalinos. Las líneas de ambas figuras fueron calculadas utilizando la ecuación (4.1) y los parámetros que se muestran en la Tabla 4.7.

Una comparación de las Figuras 4.15 y 4.16 muestra claramente que los tensores \mathbf{g} y \mathbf{A} son prácticamente coincidentes y correspondientes en la magnitud de sus autovalores, resultado que es esperable para un ión Cu(II) en un entorno aproximadamente tetragonal. Los autovalores g_1 y g_2 poseen autovectores con un error relativo muy grande en dos de sus componentes, lo que es razonable si se tiene en cuenta la simetría axial del tensor \mathbf{g} molecular, que implicaría que sólo se puede definir un plano perpendicular al autovector asociado a $g_{||}$, en el cual los autovectores asociados al autovalor degenerado g_{\perp} pueden tener cualquier dirección, mientras sean perpendiculares.

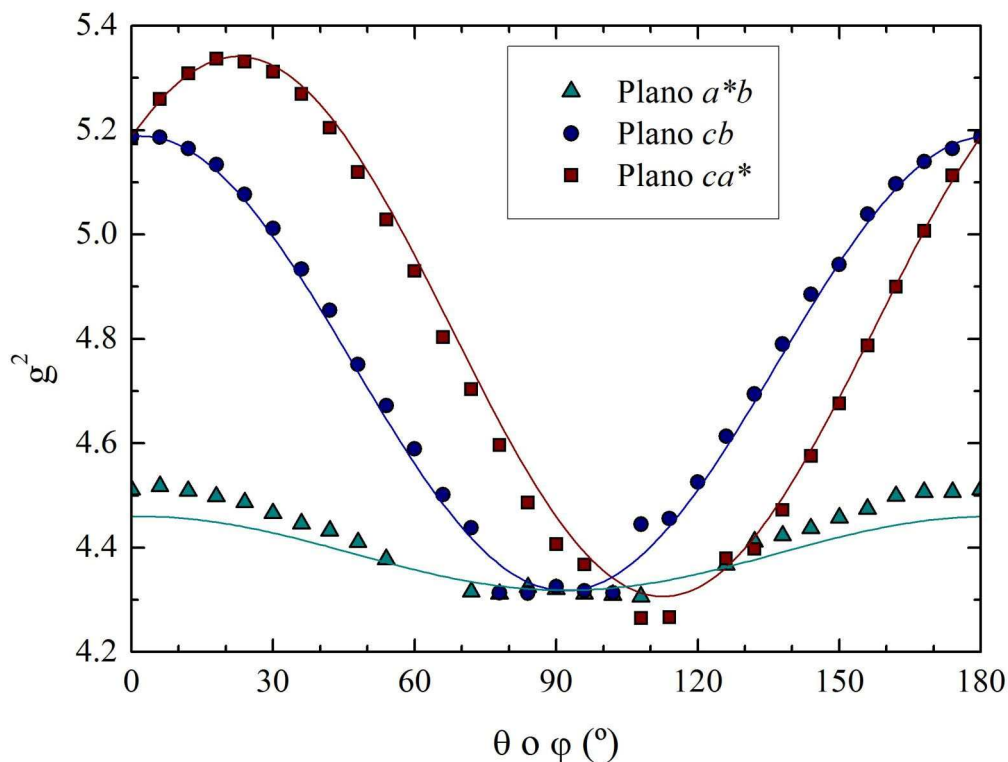


Figura 4.15. Variación angular del factor g^2 en los tres planos cristalinos de Zn(Cu)(tda)phen. Los puntos experimentales se designan con símbolos, y las líneas representan la simulación de la ecuación (4.1) con los valores de la Tabla 4.7.

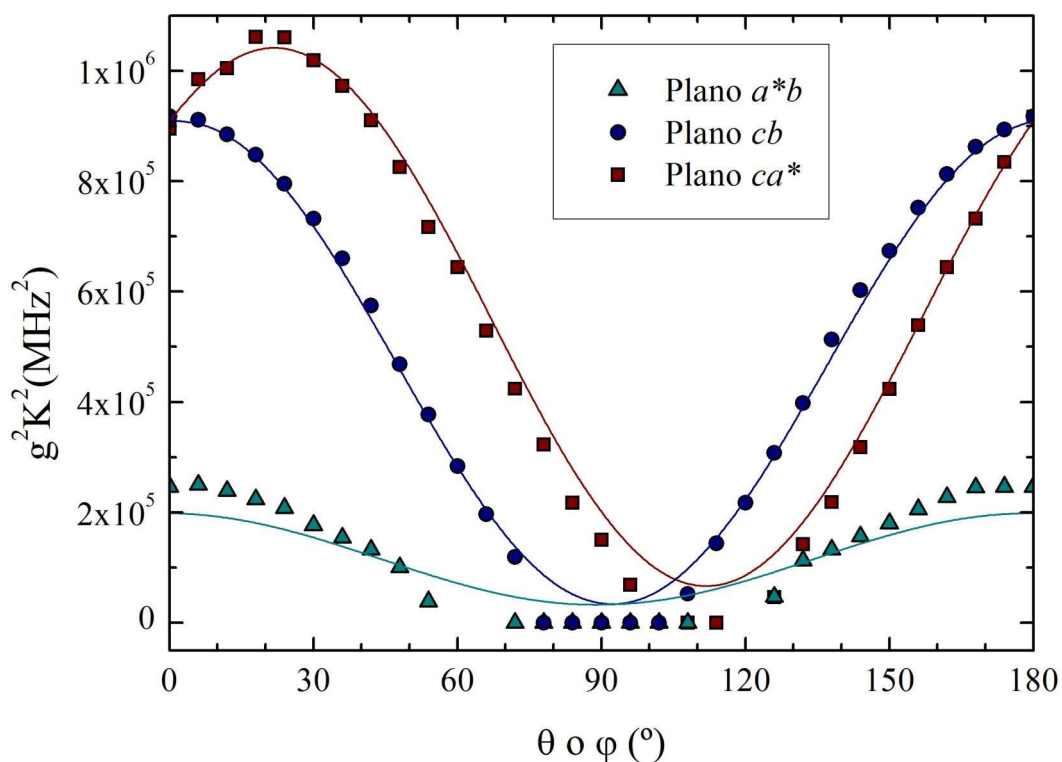


Figura 4.16. Variación angular del factor g^2K^2 en los tres planos cristalinos de Zn(Cu)(tda)phen. Los puntos experimentales se designan con símbolos, y las líneas representan la simulación de la ecuación (4.1) con los valores de $(g^2K^2)_{kl}$ ($k, l = x, y, z$) de la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Componentes, autovalores y autovectores de los tensores \mathbf{g}^2 , $\mathbf{g}^2\mathbf{K}^2$ y \mathbf{A} , cristalinos y moleculares de los heterodímeros CuZn(tda)₂phen₂ en Zn(Cu)(tda)phen.

Tensores \mathbf{g}^2 y \mathbf{g}	Tensores $\mathbf{g}^2\mathbf{K}^2$ (MHz ²) y \mathbf{A} (MHz, mT)
$g_{xx}^2 = 4.459(7)$	$(\mathbf{g}^2\mathbf{K}^2)_{xx} = 199(7)\times 10^3$
$g_{yy}^2 = 4.318(7)$	$(\mathbf{g}^2\mathbf{K}^2)_{yy} = 32(10)\times 10^3$
$g_{zz}^2 = 5.188(7)$	$(\mathbf{g}^2\mathbf{K}^2)_{zz} = 909(6)\times 10^3$
$g_{zx}^2 = 0.367(9)$	$(\mathbf{g}^2\mathbf{K}^2)_{zx} = 339(8)\times 10^3$
$g_{xy}^2 = 0.005(9)$	$(\mathbf{g}^2\mathbf{K}^2)_{xy} = -2(9)\times 10^3$
$g_{zy}^2 = 0.028(9)$	$(\mathbf{g}^2\mathbf{K}^2)_{zy} = 34(8)\times 10^3$
$g_1^2 = 4.303(8)$ $v_1 = [0.8(1), 0.4(4), -0.35(4)]$	$A_1 = 122$ MHz (4.2 mT) $a_1 = [0.83, 0.42, -0.37]$
$g_2^2 = 4.321(8)$ $v_2 = [0.4(4), -0.9(1), -0.1(1)]$	$A_2 = 75$ MHz (2.6 mT) $a_2 = [0.37, -0.9, -0.21]$
$g_3^2 = 5.342(9)$ $v_3 = [0.384(5), 0.027(7), 0.92(2)]$	$A_3 = 468$ MHz (14.4 mT) $a_3 = [0.426, 0.037, 0.904]$
$g_{ } = 2.311(1)$ $z_A = [0.384, 0.00, 0.92]$ $z_B = [0.384, -0.00, 0.92]$	
$g_{\perp} = 2.079(1)$	

Otro resultado claro que se desprende de la observación de los espectros en la Figura 4.13 es que, pese a que en un cristal monoclinico hay dos sitios no equivalentes, relacionados por una rotación de 180° alrededor del eje de simetría (*b* en el caso de Cu(tda)phen y Zn(Cu)(tda)phen), en ninguna orientación se observan más de 4 resonancias correspondientes a los heterodímeros. Esto indica que los tensores \mathbf{g} y los tensores \mathbf{A} de los sitios no equivalentes A y B son idénticos dentro de la resolución experimental. Este resultado confirma la suposición que habíamos realizado en el análisis del compuesto puro Cu(tda)phen, basada en la coplanaridad de los planos de ligandos N₂O₂ ecuatoriales correspondientes a los iones Cu(II) no equivalentes. A su vez se observa que el componente $g_{||}$ está orientado a 24° del eje *c* en la dirección entre el eje *c* y el eje *a**, dirección prácticamente coincidente con el vector normal al plano de ajuste que incluye al ión Cu(II) y sus cuatro ligandos ecuatoriales. Este resultado es esperable para un ión Cu(II) en un entorno de alta simetría, e indica que la distorsión angular de los enlaces Cu-S y Cu-O apical (Ángulo O(2A)-Cu(1)-S(1A) = 157.5°, ver Tabla 4.2) no afecta en gran medida la simetría de los tensores \mathbf{g} y \mathbf{A} .

Los valores de g_{\parallel} y g_{\perp} encontrados en el heterodímero $\text{CuZn}(\text{tda})_2\text{phen}_2$, así como los autovectores asociados, son prácticamente idénticos a los de $\text{Cu}(\text{tda})\text{phen}$ puro. Esto indica que la estructura del heterodímero es muy similar a la del homodímero, y que la sustitución de un ión $\text{Cu}(\text{II})$ por $\text{Zn}(\text{II})$ no altera considerablemente la geometría de la unidad dimérica.

Los valores de $A_3 = 14.4$ mT y $g_{\parallel} = 2.311$ se encuentran en el rango normal para compuestos con ligandos ecuatoriales N y O (Pilbrow 1990; Brondino y col. 1993) y por lo tanto estos valores no serán analizados más profundamente.

La axialidad del tensor \mathbf{g} indica (ver Tabla 3.1) que el orbital magnético es esencialmente $3d_{x^2-y^2}$, con una pequeña mezcla del orbital $3d_{xy}$ y en menor medida los orbitales $3d_{xz}$ y $3d_{yz}$ a través del acoplamiento spin-órbita.

4.4.3.2 Espectros de EPR del homodímero $\text{Cu}_2(\text{tda})_2\text{phen}_2$ aislado.

Para analizar las resonancias satélites observadas en los espectros de monocristal de $\text{Zn}(\text{Cu})(\text{tda})\text{phen}$ se realizaron simulaciones de un dímero aislado en estado triplete con estructura hiperfina de dos núcleos equivalentes de $\text{Cu}(\text{II})$. El Hamiltoniano utilizado fue

$$\hat{H} = \mu_B \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \hat{\mathbf{S}} \cdot \left(\frac{\mathbf{A}_1}{2} \cdot \hat{\mathbf{I}}_1 + \frac{\mathbf{A}_2}{2} \cdot \hat{\mathbf{I}}_2 \right) + \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{D}^{S=1} \cdot \hat{\mathbf{S}} \quad (4.5)$$

utilizando $S = 1$ y $I_1 = I_2 = 3/2$; los tensores \mathbf{g} y \mathbf{A}_i ($i = 1, 2$) fueron los determinados para el heterodímero $\text{CuZn}(\text{tda})_2\text{phen}_2$, cuyos componentes se encuentran en la Tabla 4.7. El tensor $\mathbf{D}^{S=1} = \mathbf{D}^{S=1/2}/2$ fue estimado a partir de la aproximación de dipolo puntual (Weil y Bolton 2007)

$$\mathbf{D}^{S=1/2} = \frac{\mu_0}{4\pi} \mu_B^2 \left(\frac{\mathbf{g}_1 \cdot \mathbf{g}_2^T - 3(\mathbf{g}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\hat{\mathbf{r}}^T \cdot \mathbf{g}_2^T)}{r_{12}^3} \right)$$

donde μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío, $\mathbf{g}_1 = \mathbf{g}_2$ es el tensor \mathbf{g} de cada ión $\text{Cu}(\text{II})$, r_{12} es la distancia $\text{Cu1-Cu2} = 3.342$ Å para $\text{Cu}(\text{tda})\text{phen}$, y $\hat{\mathbf{r}}$ es el vector unitario en la dirección Cu1-Cu2 . Las componentes del tensor $\mathbf{D}^{S=1/2}$ se encuentran en la Tabla 4.6.

Esta aproximación reprodujo bastante bien las resonancias satélites observadas en la región de g_{\parallel} , pero produjo resonancias menos separadas que las experimentales en la región de g_{\perp} . Por ejemplo, la separación experimental entre las resonancias satélites para $\theta = 114^\circ$ es de 57 mT, y las resonancias simuladas se encontraron separadas por 40

mT. Se probaron otras alternativas que consistieron en utilizar un modelo de dipolo distribuido, que tenía en cuenta la delocalización del spin electrónico sobre los ligandos (Riplinger y col. 2009) y la consideración de intercambio anisotrópico. La inclusión de estas interacciones en la simulación de las resonancias de los homodímeros $\text{Cu}_2(\text{tda})_2\text{phen}_2$ no produjo mejoras en la reproducción de las resonancias experimentales.

A continuación se muestran en la Figura 4.17 los espectros de EPR experimentales en el plano ca^* (panel izquierdo) y los simulados (panel derecho) y en la Figura 4.18 se muestran superpuestos algunos espectros simulados y experimentales. Se puede apreciar que la aproximación de dipolo puntual reproduce razonablemente las resonancias de los dímeros $\text{Cu}_2(\text{tda})_2\text{phen}_2$ aislados, aunque existen pequeñas discrepancias cuyo análisis requerirá nuevas mediciones en cristales con mayor proporción de homodímeros y preferiblemente mayor tamaño.

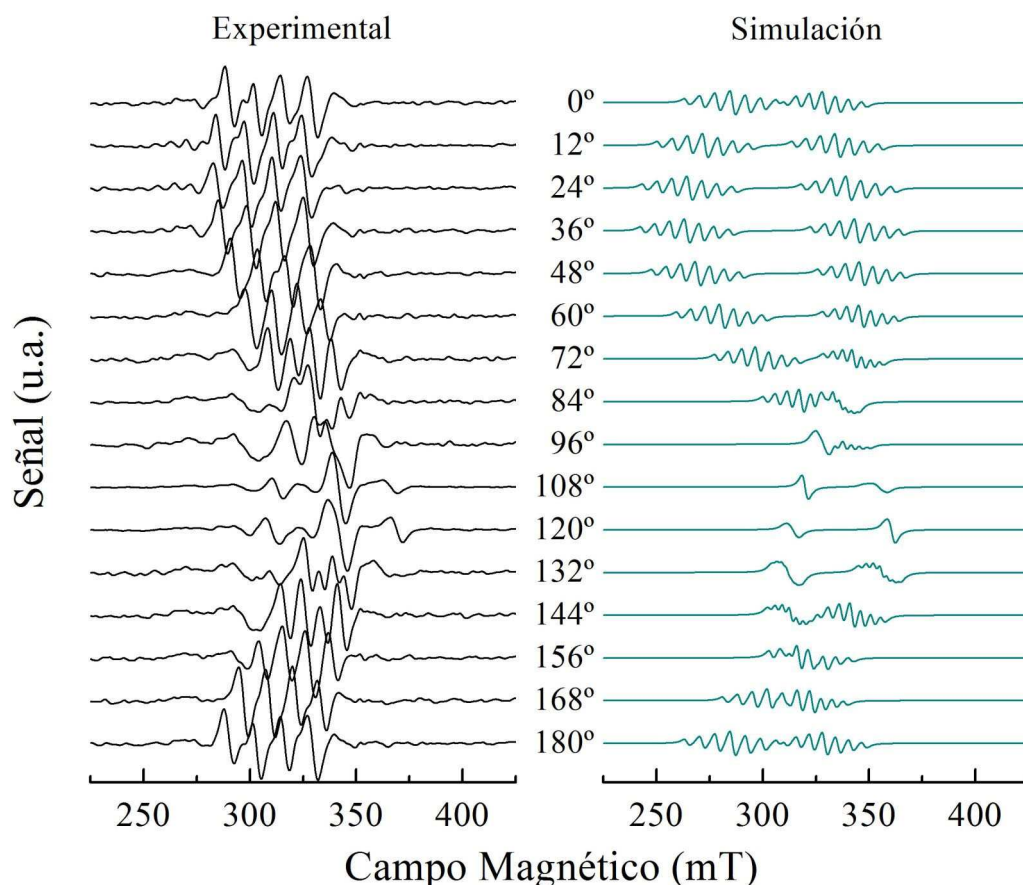


Figura 4.17. Espectros de EPR de monocristal en Banda X adquiridos para el plano ca^* de $\text{Zn}(\text{Cu})(\text{tda})\text{phen}$ 1:5 (izquierda) junto con simulaciones realizadas a partir del Hamiltoniano (4.5) en el plano ca^* (derecha).

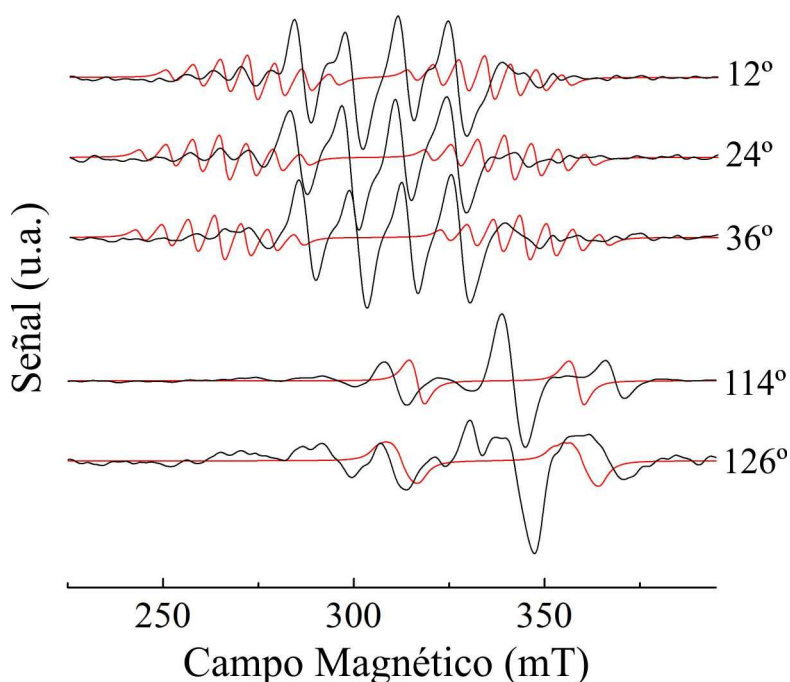


Figura 4.18. Espectros experimentales (negro) y simulados (rojo) de Zn(Cu)(tda)phen, ampliados para algunas orientaciones en el plano ca^* .

4.4.3.3 Efecto de las interacciones interdiméricas sobre las señales de los homodímeros $\text{Cu}_2(\text{tda})_2\text{phen}_2$.

Uno de los objetivos de estudiar el compuesto magnéticamente diluido Zn(Cu)(tda)phen era conocer las verdaderas posiciones de las resonancias de los dímeros $\text{Cu}_2(\text{tda})_2\text{phen}_2$ aislados, para poder verificar las suposiciones realizadas en las simulaciones de los espectros del compuesto concentrado. La suposición de que la variación angular de las resonancias de los dímeros podía ser reproducida mediante la aproximación de dipolo puntual ha sido satisfactoriamente verificada. Esto no quiere decir que no exista un pequeño grado de delocalización del spin a los ligandos, o incluso una contribución pequeña de intercambio anisotrópico, pero claramente la aproximación de dipolo puntual explica satisfactoriamente la variación angular de las resonancias de los dímeros. Las simulaciones realizadas permiten estimar con un cierto grado de confianza las posiciones de las 14 resonancias del dímero $\text{Cu}_2(\text{tda})_2\text{phen}_2$ en el plano ca^* . A partir de las posiciones centrales y las intensidades relativas de estas resonancias es posible utilizar el modelo de Anderson extendido para intentar reproducir los espectros del plano ca^* de Cu(tda)phen. Para esto es necesario extender el modelo de colapso de Anderson de 2 a 14 resonancias. Como hemos explicado en el Capítulo

Teórico, el espectro de absorción se determina como la parte real de la transformada de Fourier de la función de correlación

$$I(\omega) \propto \text{Re} \left(\int_0^{\infty} \mathbf{w}^T \cdot \exp([i\{\boldsymbol{\omega} - (\omega - i\Gamma)\mathbf{E}\} + \boldsymbol{\pi}]t) \cdot \mathbf{1} \right)$$

Anderson (Anderson 1954) diagonalizó la matriz $\exp([i\{\boldsymbol{\omega} + i\Gamma\mathbf{E}\} + \boldsymbol{\pi}]t)$ y luego le aplicó la transformada de Fourier. Posteriormente fue señalado por Sack (Sack 1958) que la transformada de Fourier podía realizarse sin diagonalizar explícitamente esta matriz, y que el espectro podía calcularse mediante la solución de las ecuaciones matriciales

$$I(\omega) \propto \text{Re}[\mathbf{w}^T \cdot \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{1}] \quad (4.6)$$

$$\mathbf{A} = i\{\boldsymbol{\omega} - (\omega - i\Gamma)\mathbf{E}\} + \boldsymbol{\pi}$$

A partir del modelo de Anderson reformulado por Sack podemos definir un esquema para calcular los espectros de Cu(tda)phen a partir de las resonancias calculadas con el Hamiltoniano (4.5), cuyas posiciones centrales son razonablemente similares a las observadas para los satélites de Zn(Cu)(tda)phen. Este esquema es el siguiente:

- Se simularon los espectros para cada orientación del campo magnético en el plano ca^* utilizando el Hamiltoniano (4.5), los parámetros de los tensores \mathbf{g} y \mathbf{A} de la Tabla 4.7 y el tensor \mathbf{D} calculado mediante la aproximación de dipolo puntual. En la simulación se utilizó un ancho de línea suficientemente pequeño para que todas las resonancias se encontraran resueltas, facilitando su detección automática.
- Se determinaron las posiciones centrales y las intensidades de las 14 líneas observadas mediante derivación de los espectros y detección automática de la posición y altura de los mínimos.
- Estas 14 posiciones centrales B_i e intensidades w_i fueron alimentadas a una función de Matlab que calculó el espectro de absorción $I_n(\omega) \propto \text{Re}[\mathbf{w}^T \cdot \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{1}]$ a partir de $\omega_i = g(\mu_B/h)B_i$, un ancho Γ pequeño (1 mT) y una frecuencia de intercambio $\omega_e = nJ'$, donde n es el número de primeros vecinos en estado triplete.
- Se calcularon los espectros para $I_n(\omega)$ para $n = 1, 2, 3, 4$, se sumaron en la proporción fija $I_T(\omega) = 0.316 \cdot I_4(\omega) + 0.422 \cdot I_3(\omega) + 0.21 \cdot I_2(\omega) + 0.046 \cdot I_1(\omega)$ y el espectro total fue derivado respecto al campo magnético B para obtener los

espectros de EPR. Los pesos de los distintos números de tripletes vecinos fueron los mismos que los utilizados en la simulación de la Figura 4.12.

Todos los parámetros del modelo se encuentran fijos excepto la constante de intercambio J' , que fue variada manualmente hasta obtener una buena simulación de los espectros en el plano ca^* de Cu(tda)phen. El valor óptimo encontrado fue $J' = (364 \pm 14)$ MHz = $(121 \pm 5) \cdot 10^{-4}$ cm $^{-1}$ que correspondería, para un valor promedio de $g = 2.15$, a unos 121 G. Las simulaciones realizadas previamente, en la Sección 4.4.2.6 arrojaron un valor de $J' = (65 \pm 5) \cdot 10^{-4}$ cm $^{-1}$. Consideramos que el valor de $J' = (121 \pm 5) \cdot 10^{-4}$ cm $^{-1}$ es más confiable que el obtenido previamente, debido a que la inclusión de la interacción hiperfina implica una descripción más completa de las señales de EPR correspondientes a los homodímeros Cu $_2$ (tda) $_2$ phen $_2$ aislados.

A continuación, en la Figura 4.19, se muestran los espectros experimentales de Cu(tda)phen en el plano ca^* junto con los simulados con este modelo.

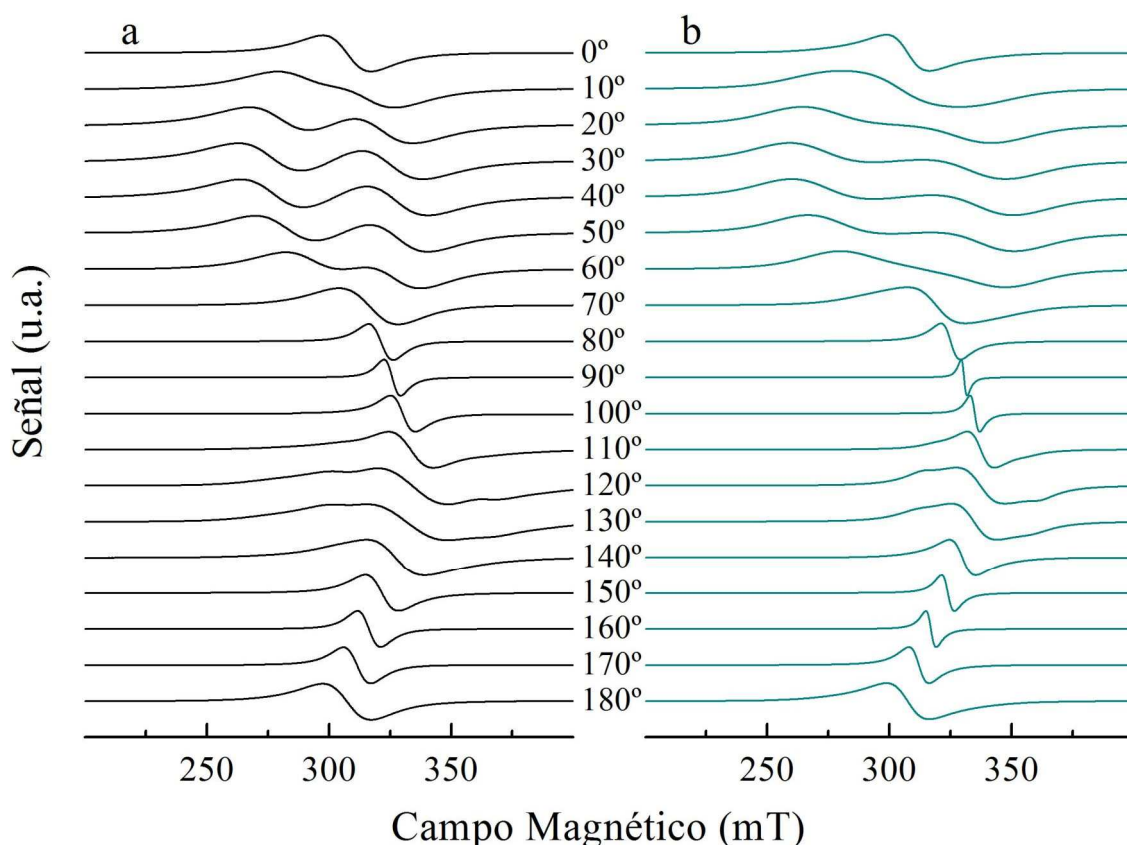


Figura 4.19. Izquierda: espectros de EPR experimentales de Cu(tda)phen, adquiridos en el plano ca^* . Derecha: Simulaciones de estos espectros utilizando la ecuación (4.4) en la cual los espectros individuales $I_i(\omega)$ fueron obtenidos mediante las ecuaciones (4.6) utilizando el enfoque descrito en el texto.

Como se puede ver el acuerdo entre los espectros simulados y los experimentales es realmente muy bueno, y el hecho de que todo el plano haya sido simulado fijando las posiciones de todas las resonancias de los dímeros aislados, los anchos, y las poblaciones de tripletes con distintos número de vecinos, y solamente se haya optimizado el valor de J' sugiere fuertemente que el modelo teórico es esencialmente correcto. Las mínimas discrepancias entre los espectros simulados y los experimentales se deben a la incertidumbre en la determinación del tensor \mathbf{D} del dímero aislado y en el uso de la aproximación de dipolo puntual.

Para reforzar las conclusiones alcanzadas, se utilizó el mismo procedimiento de simulación en el plano cb , con la salvedad de que al ser un plano de simetría, hubo que considerar los dos dímeros no equivalentes por celda unidad, y el número de resonancias aumentó a 28, lo cual solo incidió levemente en el tiempo de simulación.

A continuación, en la Figura 4.20 se muestran los espectros experimentales adquiridos para el plano cb (a) y simulados (b) a partir de los mismos parámetros que el plano ca^* , y particularmente con la misma constante de intercambio J' .

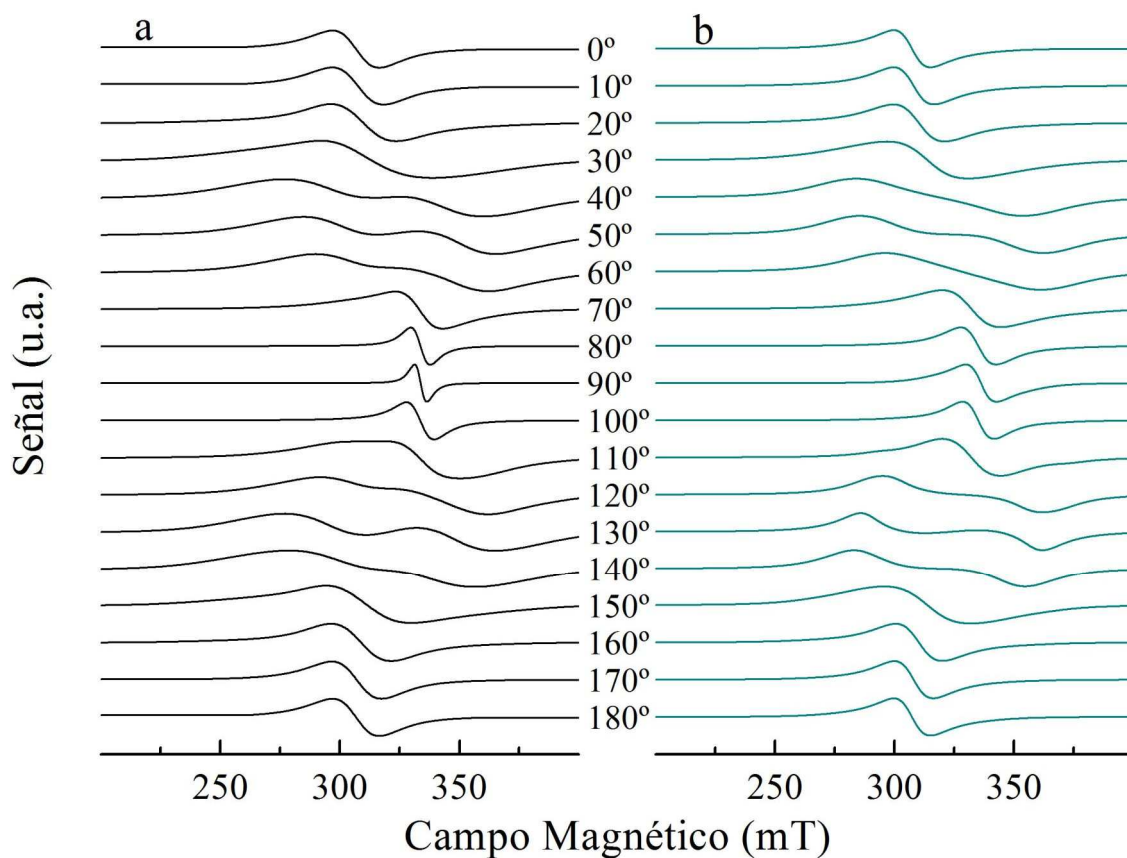


Figura 4.20. Izquierda: espectros de EPR experimentales de Cu(tda)phen, adquiridos en el plano cb . Derecha: Simulaciones de estos espectros utilizando la ecuación (4.4) en la cual los espectros individuales $I_n(\omega)$ fueron obtenidos utilizando el mismo enfoque que en el plano ca^* , pero a partir de las 28 resonancias calculadas para los dos dímeros magnéticamente no equivalentes.

El hecho de obtener simulaciones globales satisfactorias de los espectros en los planos ca^* y cb utilizando un modelo que considera el colapso de 14 o 28 resonancias, con posiciones e intensidades fijas por los tensores \mathbf{g} , \mathbf{A} y \mathbf{D} de los dímeros, determinados previamente, y teniendo en cuenta una distribución estadística de poblaciones de dímeros con distinto número de vecinos en estado triplete representa un resultado importante de esta Tesis, acerca de la influencia de interacciones interdiméricas débiles sobre los espectros de EPR de un dímero, un problema poco abordado por otros autores (Hoffmann y col. 1985b; Hilczer y col. 1995).

4.5 Conclusiones.

Los estudios de EPR de monocristal en Cu(tda)phen puro y Zn(Cu)(tda)phen preparado con una dilución 1:5 (Cu:Zn) permitieron determinar las propiedades magnéticas de los iones Cu(II) aislados en heterodímeros CuZn(tda)₂phen₂, de los dímeros Cu₂(tda)₂phen₂ aislados en el compuesto diluido y de los dímeros Cu₂(tda)₂phen₂ interactuantes en el compuesto magnéticamente concentrado. Los resultados obtenidos se resumen a continuación.

- Se determinaron las componentes del tensor \mathbf{g} asociado a los iones Cu(II) pertenecientes al dímero Cu₂(tda)₂phen₂ en el compuesto concentrado Cu(tda)phen. Los valores hallados fueron $g_{\perp} = 2.079$ y $g_{\parallel} = 2.311$, con el segundo autovalor contenido en el plano ca^* y formando un ángulo de 30° con el eje cristalográfico c , en dirección desde el eje c al eje a^* . Esta dirección es muy cercana a la dirección normal al plano de ligandos ecuatoriales del ión Cu(II), que forma un ángulo de 23° con el eje c en el mismo sentido que g_{\parallel} .
- También se determinaron las componentes de los tensores \mathbf{g} y \mathbf{A} asociados al ión Cu(II) del heterodímero CuZn(tda)₂phen₂ en el compuesto diluido Zn(Cu)(tda)phen. Los valores hallados fueron $g_{\perp} = 2.079$ y $g_{\parallel} = 2.311$, idénticos a los del compuesto concentrado, lo que indica que la coordinación del ión Cu(II) en el heterodímero CuZn(tda)₂phen₂ es muy similar a la del homodímero Cu₂(tda)₂phen₂. Las componentes del tensor hiperfino \mathbf{A} obtenidas fueron $A_1 = 4.2$ mT, $A_2 = 2.6$ mT, $A_3 = 14.4$ mT, con la dirección del autovector asociado a A_3 prácticamente coincidente a la de g_{\parallel} , que a su vez apunta en la dirección normal al plano ecuatorial de ligandos N₂O₂, hecho característico de compuestos con simetría tetragonal. Las magnitudes de las componentes de

ambos tensores son congruentes con un entorno de coordinación tetragonal con ligandos ecuatoriales tipo N y O y ligandos apicales coordinados más débilmente. Pese a la desviación de los ligandos apicales S y O respecto a la dirección normal al plano de ligandos ecuatoriales, la axialidad del tensor g y la coincidencia entre la dirección de g_{\parallel} y dicha normal indica que el estado fundamental del ión Cu(II) no es apreciablemente afectado por estas distorsiones estructurales. El orbital magnético es principalmente $3d_{x^2-y^2}$, con las direcciones x e y apuntando a lo largo de los enlaces ecuatoriales.

- La variación angular de las resonancias observadas en Cu(tda)phen pudo ser explicada satisfactoriamente considerando el estado $S = 1$ del dímero, con una interacción Cu-Cu dominada por la interacción dipolar magnética, sin incluir intercambio anisotrópico. Estas resonancias eran moduladas por interacciones magnéticas entre dímeros vecinos.
- La existencia de estas resonancias asociadas a dímeros Cu₂(tda)₂phen₂ fueron confirmadas por la observación de resonancias satélites en Zn(Cu)(tda)phen, las cuales poseían una variación angular muy similar a la propuesta mediante el modelo de interacción dipolar puntual. Estas resonancias presentaron un patrón hiperfino típico de un dímero, con una separación hiperfina de la mitad de la de los iones Cu(II) aislados e intensidades relativas 1:2:3:4:3:2:1, aunque en ningún espectro se resolvieron las dos o tres líneas interiores.
- El uso del modelo de colapso por intercambio de Anderson extendido para considerar las poblaciones de dímeros vecinos en estado triplete y singlete permitió reproducir razonablemente los espectros de Cu(tda)phen en el plano ca^* a partir de las resonancias calculadas del dímero, considerando una interacción dipolar puntual sin incluir la interacción hiperfina. El valor calculado de intercambio dímero-dímero fue $J' = 65 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.
- La observación de los satélites correspondientes a homodímeros Cu₂(tda)₂phen₂, así como la determinación del tensor hiperfino A asociado a los iones Cu(II) en ZnCu(tda)phen, permitió simular con una muy buena aproximación las resonancias de homodímeros Cu₂(tda)₂phen₂ aislados. Las posiciones de estas resonancias, junto con el modelo de colapso por intercambio de Anderson correspondiente a 14 o 28 líneas (para los planos ca^* y cb , respectivamente), extendido para considerar las poblaciones de dímeros vecinos en estados triplete

y singlete, fueron utilizadas para simular los espectros de Cu(tda)phen. La simulación global de todos los espectros de los planos ca^* y cb de Cu(tda)phen con este modelo, que posee una gran cantidad de parámetros fijados independientemente y solo un parámetro ajustable (J) reprodujo muy bien los espectros experimentales, lo que es un fuerte indicio de que nuestro modelo, hasta donde sabemos inédito, es esencialmente correcto. El valor obtenido para el intercambio interdimérico fue $J = (121 \pm 5) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

- El valor de intercambio J obtenido a partir del modelo de Anderson extendido considerando la estructura hiperfina del dímero es casi el doble que el obtenido sin considerarla. La inclusión de la interacción hiperfina corresponde a una descripción mucho más completa de las señales asociadas al dímero, y además las simulaciones obtenidas incluyéndola son a nuestro juicio mucho más similares a los espectros experimentales que en el caso en que no se la consideró.
- Debido a que el camino químico predominante entre dímeros de $\text{Cu}_2(\text{tda})_2\text{phen}_2$ corresponde a interacciones π - π entre los anillos aromáticos de 1,10-fenantrolina, podemos asociar el valor de J a este camino químico. Otros autores (Brondino y col. 1997; Voronkova y col. 2005; Calvo y col. 2011; Venegas-Yazigi y col. 2011) han reportado valores similares de intercambio, transmitidos a través de interacciones π - π entre ligandos 1,10-fenantrolina o 2,2'-bipiridina.

Capítulo 5

Co(II)Fumarato y Zn(II)Co(II)Fumarato

Capítulo 5

Co(II)Fumarato y Zn(II)Co(II)Fumarato

5.1 Identificación de los compuestos Co(II)Fumarato y Zn(II)Co(II)Fumarato.

5.1.1 Difracción de rayos X de polvo.

5.1.1.1 Co(II)Fumarato.

En la Figura 5.1 se muestra el difractograma de polvo de Co(II)Fumarato experimental, junto con los difractogramas simulados a partir de las estructuras reportadas en la base de datos cristalográfica de Cambridge (CCDC): UNAF0E01 (Zheng y Xie 2004), AFUMCO01 (Porollo y col. 1997) y EWEBEN (Zheng y Xie 2004). Se incluyeron solamente los compuestos reportados que poseían únicamente Co(II), ác. fumárico y H₂O, ya que estos eran los únicos componentes que habían sido utilizados en la preparación (además de los contraiones Na⁺ y NO₃⁻, que no aparecían en ninguna de las estructuras reportadas). Como se puede apreciar en esta figura el compuesto cristalizado corresponde a la estructura UNAF0E01.

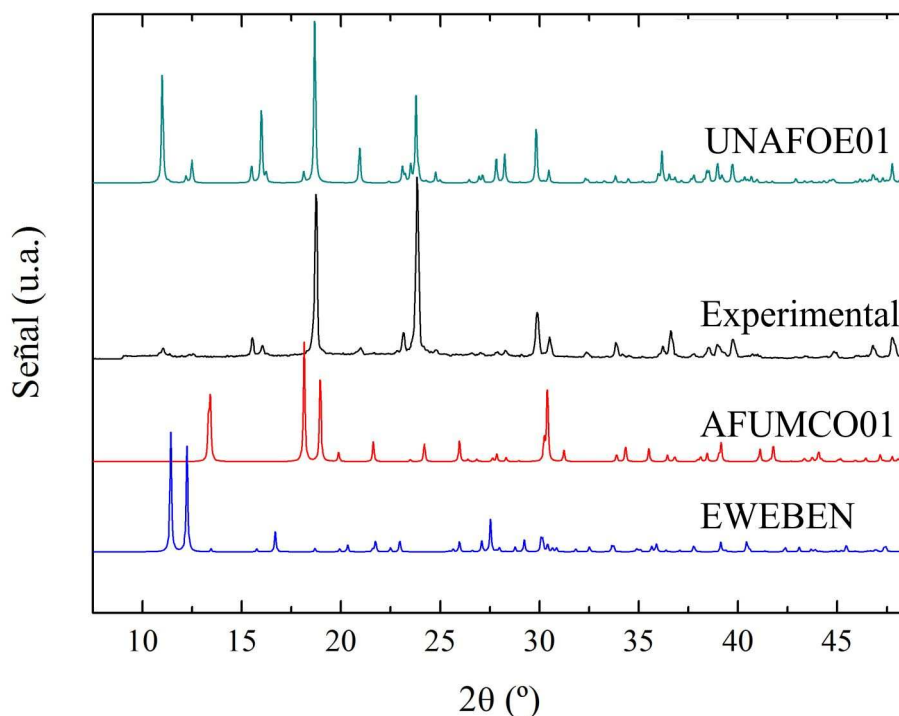


Figura 5.1. Difractogramas de rayos X de polvo experimental (negro) de Co(II)Fumarato y simulados para las estructuras denominadas AFUMCO01 (rojo), EWEBEN (azul) y UNAF0E01 (cian).

5.1.1.2 Zn(II)Co(II)Fumarato.

En la Figura 5.2 se pueden observar los difractogramas de polvo de Zn(II)Co(II)Fumarato 22 (1:30) y 33 (1:10) (los números son identificatorios y corresponden a los experimentos de cristalización a partir de los cuales se obtuvieron los cristales), junto con un difractograma simulado a partir de la estructura BURKEE01, (Xu y Zheng 2004) reportada en la base de datos de Cambridge. Esta es la única estructura reportada para Zn(II)Fumarato y es isoestructural a UNAF0E01. La comparación entre los difractogramas experimentales y el simulado permiten identificar claramente los compuestos cristalizados.

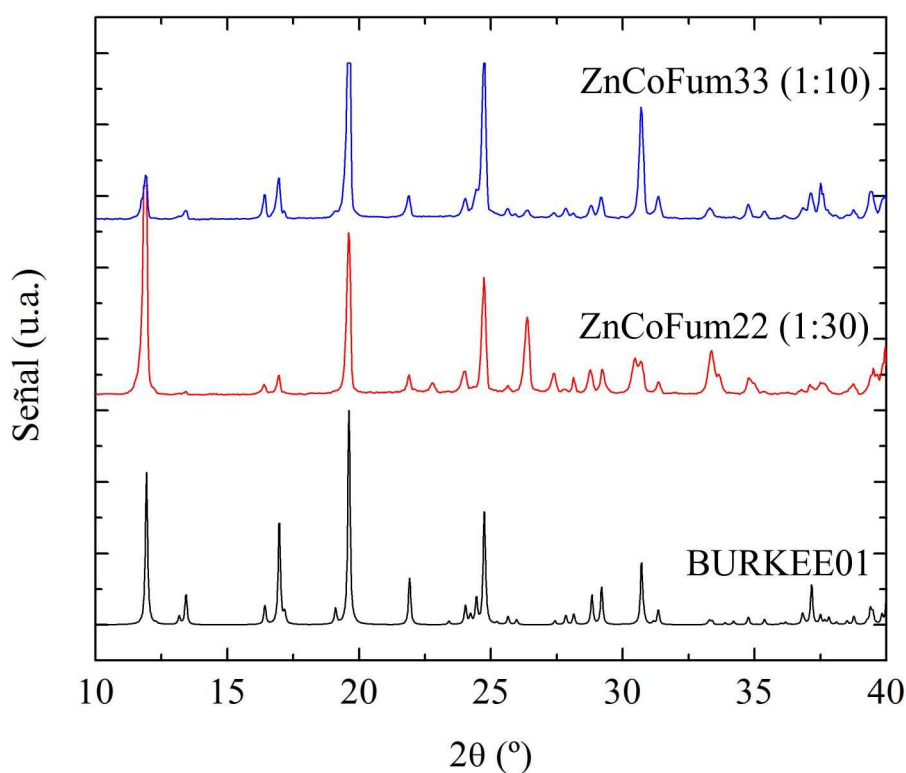


Figura 5.2. Difractograma de polvo de Zn(II)Co(II)Fumarato 22 (1:30) (rojo), 33 (1:10) (azul) y simulado a partir de la estructura BURKEE01 (negro).

5.2 Estructura de Co(II)Fumarato y Zn(II)Fumarato.

5.2.1 Estructura cristalina y molecular.

A continuación discutiremos brevemente la estructura cristalina y molecular de Co(II)Fumarato y Zn(II)Co(II)Fumarato, previamente a analizar los resultados espectroscópicos y magnéticos.

Los compuestos Co(II)Fumarato (código CCDC: UNAF0E01, (Zheng y Xie 2004) y código CCDC: UNAF0E, (Konar y col. 2003)) y Zn(II)Fumarato (código

CCDC: BURKEE01, (Xu y Zheng 2004)) son isoestructurales. El nombre, fórmula química y los parámetros de celda de cada compuesto, junto con las distancias y ángulos de enlace entre los iones Co(II) o Zn(II) y sus ligandos O, se listan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Fórmula química, nombre común, parámetros de celda y distancias y ángulos de enlace seleccionados para Co(II)Fumarato y Zn(II)Fumarato.

	Co(II)Fumarato			Zn(II)Fumarato			
Fórmula Química	$(C_4 H_{10} Co O_8)_n$			$(C_4 H_{10} O_8 Zn)_n$			
Nombre	catena-(trans-(μ_2 -Fumarato)-tetraaqua-cobalto(ii))			catena-(trans-(μ_2 -Fumarato)-tetra-aqua-zinc(ii))			
Grupo Espacial	P 2 ₁ /c			P 2 ₁ /c			
Parámetros de Celda							
a (Å)	7.493	α	90°	a (Å)	7.5170	α	90°
b (Å)	14.377	β	99.54°	b (Å)	14.378	β	99.74°
c (Å)	7.708	γ	90°	c (Å)	7.7040	γ	90°
Distancias de Enlace (Å)							
Co-O1(c)	2.103			Zn-O1(c)	2.094		
Co-O3(c)	2.094			Zn-O3(c)	2.092		
Co-O5(w)	2.075			Zn-O5(w)	2.070		
Co-O6(w)	2.093			Zn-O6(w)	2.109		
Co-O7(w)	2.103			Zn-O7(w)	2.112		
Co-O8(w)	2.124			Zn-O8(w)	2.140		
Ángulos de enlace							
O1-Co-O6	92.06°			O1-Zn-O6	91.74°		
O6-Co-O3	84.53°			O6-Zn-O3	84.15°		
O3-Co-O8	93.74°			O3-Zn-O8	94.01°		
O8-Co-O1	89.53°			O8-Zn-O1	89.90°		
O1-Co-O5	90.62°			O1-Zn-O5	91.78°		
O6-Co-O5	89.80°			O6-Zn-O5	90.57°		
O3-Co-O5	92.82°			O3-Zn-O5	92.93°		
O8-Co-O5	92.35°			O8-Zn-O5	91.88°		
O1-Co-O7	88.77°			O1-Zn-O7	87.57°		
O6-Co-O7	91.65°			O6-Zn-O7	91.50°		
O3-Co-O7	87.77°			O3-Zn-O7	87.87°		
O8-Co-O7	86.22°			O8-Zn-O7	86.07°		

El compuesto Co(II)Fumarato cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial P 2₁/c, y consiste en cadenas poliméricas de $-Co(H_2O)_4-Fumarato-Co(H_2O)_4-$, con los O de los carboxilatos en configuración *trans*. Hay cuatro tipos de cadenas químicamente idénticas A, B, A' y B', agrupadas en dos pares magnéticamente no equivalentes, denominados A y B, relacionadas por las operaciones de simetría del

grupo. El par A se relaciona con el par B mediante una rotación C_2 alrededor del eje b , y las cadenas A(B) y A'(B') están relacionadas por una inversión, por lo que son magnéticamente equivalentes. Las cadenas $-\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{-Fumarato-Co}(\text{H}_2\text{O})_4-$ se extienden a lo largo de la dirección [101] (que biseca los ejes a y c) y se apilan a lo largo del eje b en capas paralelas al plano ca , en el orden A, A', B', B. Las cadenas de una capa se encuentran relacionadas por traslaciones. En la Figura 5.3 se muestra una proyección de la celda unitaria de Co(II)Fumarato aproximadamente a lo largo de la dirección [101], que permite observar la dirección de las cadenas. Se indican las distancias Co-Co entre un ión Co(II) central denominado A y sus primeros vecinos.

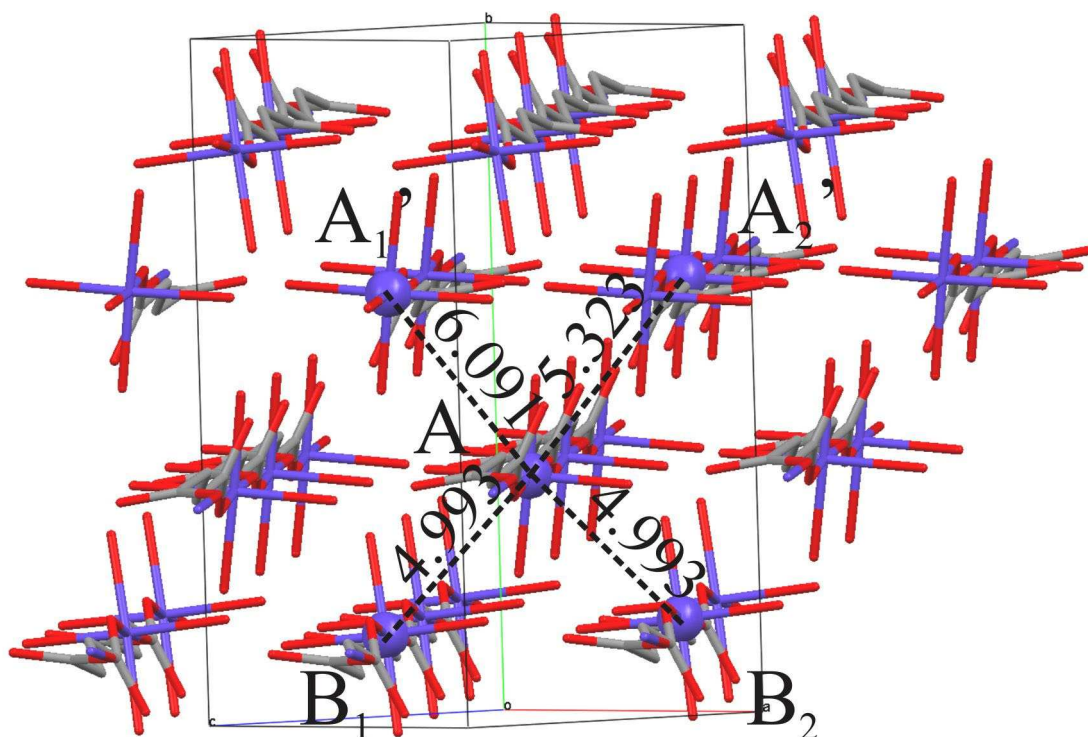


Figura 5.3. Imagen del empaque de las cadenas $-\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{-Fumarato-Co}(\text{H}_2\text{O})_4-$ en la celda unitaria. Las cadenas en capas paralelas al plano ca son geoméricamente idénticas. Las capas se encuentran apiladas a lo largo de la dirección correspondiente al eje b , siguiendo un orden A, A', B', B. Se incluyen las distancias entre un ión Co(II) tipo A y sus cuatro primeros vecinos.

La geometría de coordinación del ión Co(II) no presenta estrictamente ninguna simetría, pero puede considerarse aproximadamente octahédrica con distorsión tetragonal y ortorrómbica. En la Figura 5.4 se muestran las distancias de enlace entre un ión Co(II) y sus ligandos; en la Tabla 5.1 se encuentran tabuladas estas distancias y los ángulos de enlace.

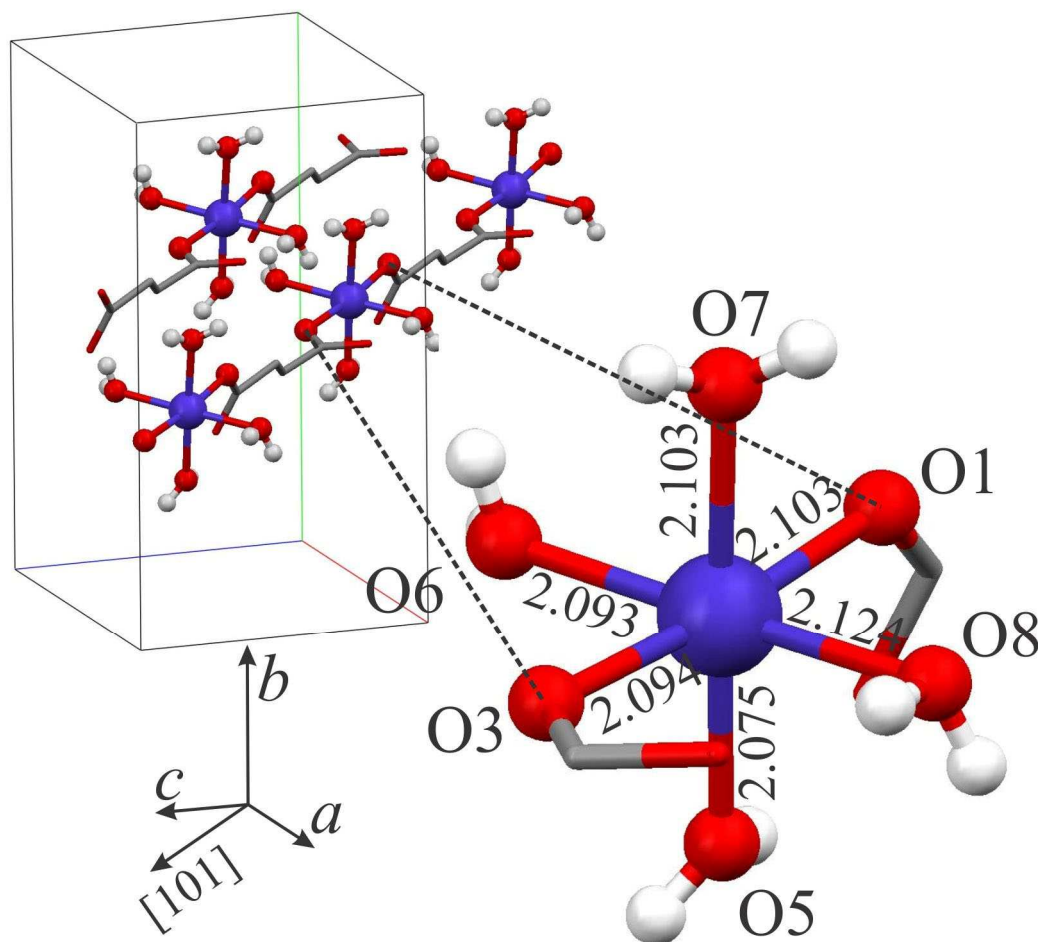


Figura 5.4. Detalle de un ión Co(II) con sus 6 oxígenos ligantes y las distancias Co-O correspondientes. A la izquierda se muestra un fragmento de la cadena a la cual corresponde el sitio dibujado, que muestra que los ligandos fumarato conectan iones Co(II) a lo largo de la dirección [101].

5.2.2 Caminos químicos entre iones Co(II).

5.2.2.1 Puentes H.

Cada ión Co(II) tipo A(B) posee cuatro primeros vecinos: dos tipo A'(B'), de una capa superior (A₁'(B₁') y A₂'(B₂')), situados a 6.091 Å y 5.323 Å de distancia, respectivamente, y dos tipo B(A) (B₁(A₁) y B₂(A₂)) de una capa inferior, situados ambos a 4.993 Å de distancia. El ión Co(II) central está conectado por dos o tres puentes de H entre las H₂O de coordinación, con tres de estos cuatro vecinos. Está conectado al ión Co(II) tipo A₂'(B₂') que se encuentra en la capa superior, a 5.323 Å mediante dos puentes de H, que involucran al O5 y O6 del ión central, y a cada uno de los iones Co(II) tipo B(A) de la capa inferior (B₁(A₁) y B₂(A₂)) mediante tres puentes de H, que involucran los oxígenos O8, O1 y O7, y O7, O6 y O3, respectivamente. La conexión entre el ión central, tipo A(B), y el restante primer vecino -el ión tipo A'(B') de la capa superior, que se encuentra a 6.091 Å-, es un camino indirecto que involucra

un puente de H entre su H₂O (O8) y el O2 del grupo carboxilato del otro ión Co(II), y comprende cinco átomos diamagnéticos. Un camino similar conecta al ión central, mediante su H₂O (O6), con un ión Co(II) de una cadena A(B) de la misma capa, situado a 7.493 Å de distancia, a través del O4 del grupo carboxilato que coordina a este último. Si bien estos caminos químicos pueden transmitir interacciones magnéticas, debido a que involucran cinco átomos diamagnéticos, en oposición a los tres átomos diamagnéticos de los puentes de H directos, que a su vez se dan por duplicado o triplicado, esperamos que los primeros transmitan interacciones notablemente más débiles que las que se dan a través de los caminos directos.

En la Figura 5.5 se muestran las uniones de puentes de H directos entre un ión Co(II) y sus primeros vecinos. Las distancias y los ángulos involucrados se listan en la Tabla 5.2.

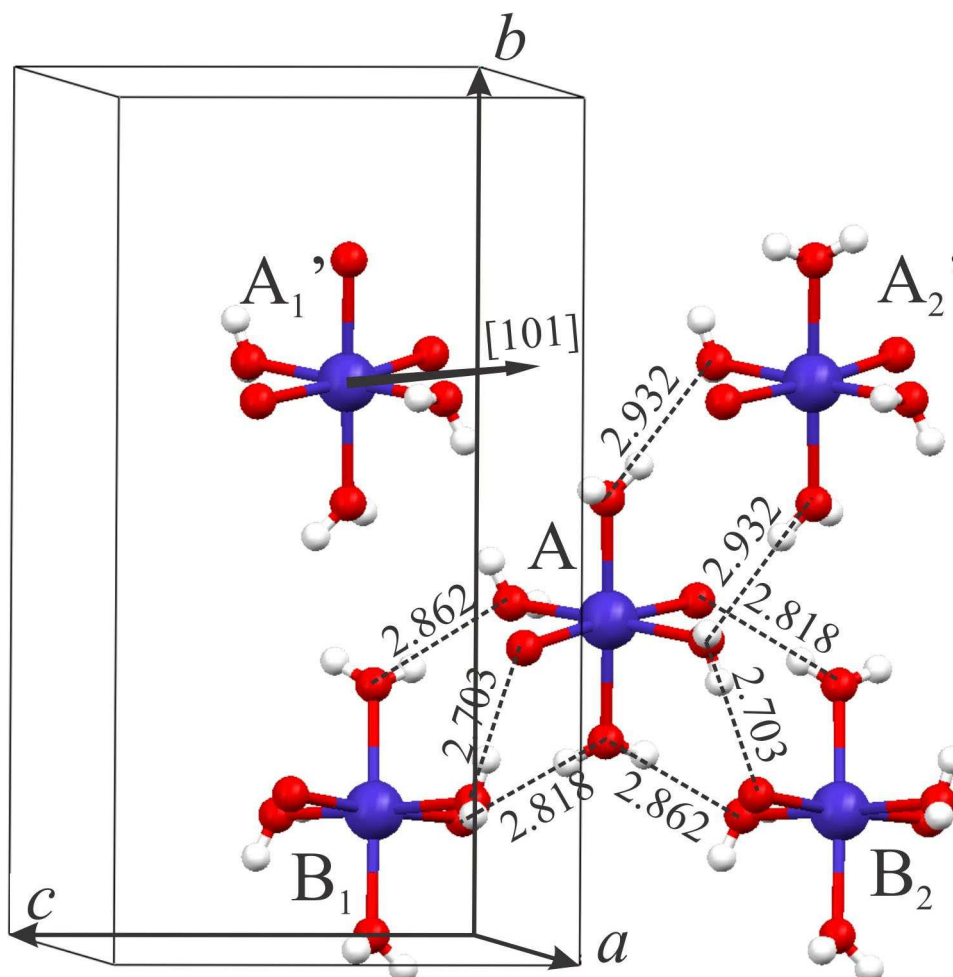


Figura 5.5. Esquema de los puentes de H que conectan a un ión Co(II) central tipo A con tres de sus cuatro primeros vecinos, a través de sus H₂O y O (carboxilato) de coordinación.

Tabla 5.2. Distancias y ángulos de los puentes de H entre las moléculas de H₂O coordinadas a un ión Co(II) y a sus primeros vecinos.

D-H...A	Distancias D-A (Å)	Ángulo D-H...A (°)
O6(B ₁)-H...O1 _c	2.703	179.06
O7-H...O3 _c (B ₁)	2.818	171.18
O7(B ₁)-H...O8	2.862	164.74
O7-H...O8(B ₂)	2.862	164.74
O6-H...O1 _c (B ₂)	2.703	179.06
O7(B ₂)-H...O3 _c	2.818	171.18
O5-H...O6(A ₂ ')	2.932	167.33
O5(A ₂ ')-H...O6	2.932	167.33
Puentes indirectos		
O8-H...O2 _c (A ₁ ')	2.699	171.29
O8(A ₁ ')-H...O2 _c	2.699	171.29

Como se puede apreciar en las Figuras 5.3 y 5.5, así como en la Tabla 5.2, tanto las distancias Co-Co entre iones A-B, respecto de la distancia A-A, como el número de puentes de H (3 entre A y B contra 2 entre A y A) y las distancias de esos puentes de H (todas menores en los puentes que conectan un ión A con uno B) sugieren una mayor interacción entre los orbitales magnéticos de los iones Co(II) no equivalentes que entre los equivalentes. Esto sugeriría un mayor acoplamiento magnético entre los iones no equivalentes.

5.2.2.2 Anión fumarato.

Cada ión Co(II) tipo A(B) forma parte de una cadena -Co(H₂O)₄-Fumarato-Co(H₂O)₄-, en la cual todos los iones Co(II) son equivalentes. El anión fumarato conecta iones Co(II) a 9.819 Å, casi el doble de distancia que entre iones Co(II) conectados a través de puentes de H. Sin embargo el carácter covalente del puente no permite descartar la posibilidad de que sea capaz de transmitir interacciones magnéticas entre los iones. El anión fumarato posee un doble enlace entre sus átomos de C centrales, lo que sugiere una deslocalización de electrones π entre los grupos carboxilato y este doble enlace. Sin embargo la conformación del ligando en Co(II)Fumarato y Zn(II)Co(II)Fumarato no es estrictamente planar; el ángulo entre los planos formados por los grupos carboxilato es de 60.59°. La capacidad del ligando para transmitir interacciones magnéticas se evaluará en la sección 5.5.

5.3 Determinación de la morfología de los cristales.

Los cristales de Co(II)Fumarato son bloques de sección hexagonal y los de Zn(II)Co(II)Fumarato son bloques de sección rómbica estirada. La medición de los ángulos entre las caras que delimitan esas secciones revelan que la morfología de ambos cristales es la misma, excepto que el cristal de Co(II)Fumarato presenta una cara que en el cristal de Zn(II)Co(II)Fumarato no se encuentra desarrollada. En la Figura 5.6 se muestran fotografías de ambos cristales junto con ángulos medidos entre sus caras.

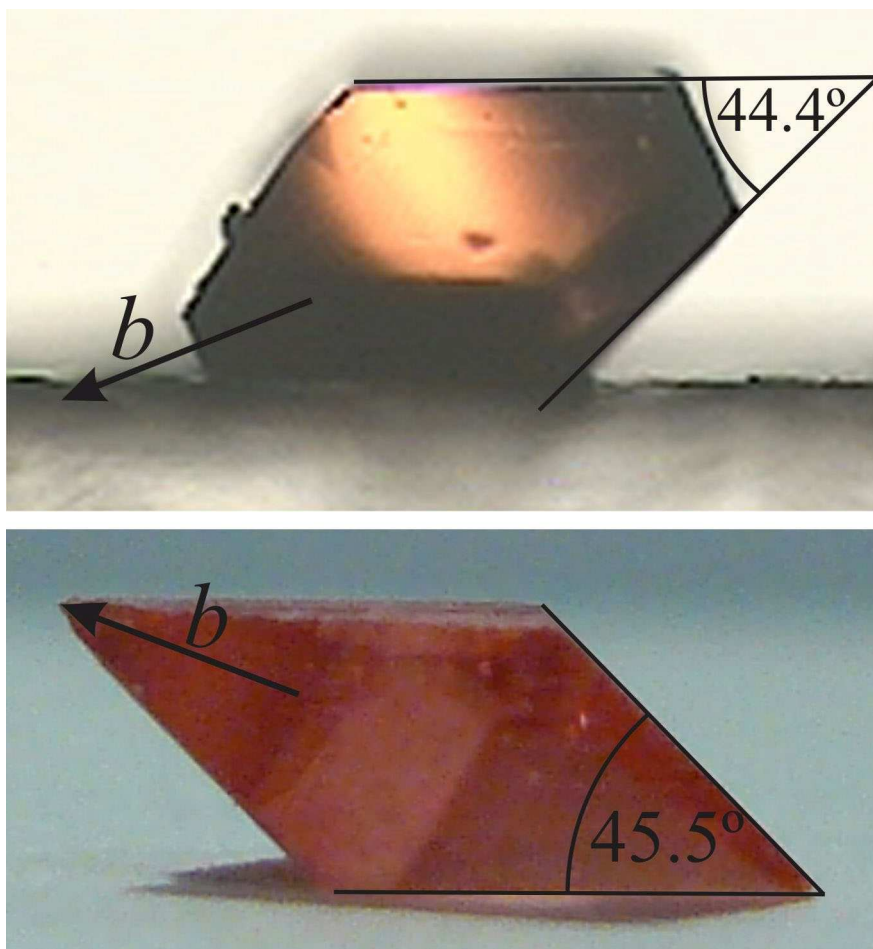


Figura 5.6. Fotografía de un cristal de Co(II)Fumarato (panel superior) y Zn(II)Co(II)Fumarato 1:10 (panel inferior) donde se indica el ángulo medido entre las caras laterales y la dirección del eje cristalográfico b . El color naranja del cristal de Co(II)Fumarato se debe a la coloración de la luz del microscopio. El color real es rojo.

La celda unitaria tanto de Co(II)Fumarato como de Zn(II)Fumarato posee un eje b de casi el doble de longitud que los ejes a y c , que a su vez poseen longitudes muy similares. La forma de los cristales con ángulos agudos entre sus caras laterales sugiere que el eje b cristalográfico apuntaba en la dirección que se muestra en la Figura 5.6, bisecando las caras laterales, posteriormente asignadas como (11-1) y (1-1-1). Esta suposición fue confirmada por las mediciones de EPR en ambos monocristales, los

cuales se orientaron de manera que el eje b correspondiera al eje y experimental. Estas mediciones, realizadas en los tres planos ortogonales xy , zy y zx mostraron que el plano zx era asimétrico y los dos planos que contenían al eje y mostraban espectros con una variación angular simétrica respecto a este eje.

Para determinar la orientación de los ejes z y x se calcularon los ángulos entre distintos pares de planos de Miller que poseían una intersección contenida en el plano cristalino ca . Si bien existen infinitas posibilidades, nuestra experiencia es que la mayoría de los cristales tienden a desarrollar caras principales con índices de Miller bajos (0 , ± 1 , y en ocasiones ± 2), por lo que inicialmente se calcularon estas posibilidades. En la Figura 5.7 se muestran las cuatro posibilidades con índices 0 y ± 1 .

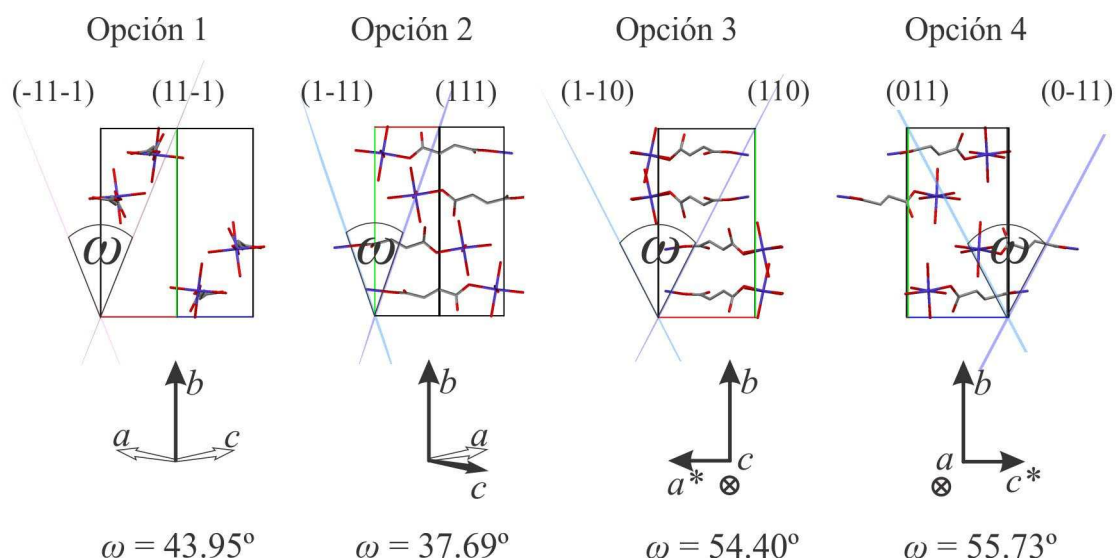


Figura 5.7. Las cuatro orientaciones posibles de la celda unitaria respecto a las direcciones experimentales x (normal al plano de la página) y z (contenida en el plano de la página) en las cuales los planos de Miller contienen al eje x . Las flechas negras en perspectiva indican que el eje correspondiente sale de la página apuntando hacia delante, y las flechas blancas que apunta hacia atrás. Las flechas rectas indican que los ejes se encuentran contenidos en el plano de la página.

La comparación del ángulo agudo medido en los cristales de Co(II)Fumarato y Zn(II)Co(II)Fumarato ($45(1)^\circ$) con los ángulos calculados entre los planos de Miller para las cuatro orientaciones que se muestran en la Figura 5.7, indican que la Opción 1 es la correcta, y la sección transversal del cristal es normal a la dirección $[101]$, que biseca los ejes c y a y es paralela a las cadenas $-\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4-\text{Fumarato}-\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4-$. La dirección $[101]$ corresponde en nuestros experimentos de EPR de monocristal a la dirección x .

5.4 Resultados espectroscópicos y magnéticos.

5.4.1 Espectroscopía UV-visible en muestras sólidas.

En la Figura 5.8 se muestra un espectro UV-vis de monocristal del Zn(II)Co(II)Fumarato. En el *inset* se amplían las transiciones visibles que le dan al cristal su coloración rosada, y se señalan con flechas las posiciones de los picos observados. El pico 1 se encuentra a 470 nm (21276 cm^{-1}), el pico 2 a 513 nm (19485 cm^{-1}) y el pico 3 a 550 nm (18180 cm^{-1}).

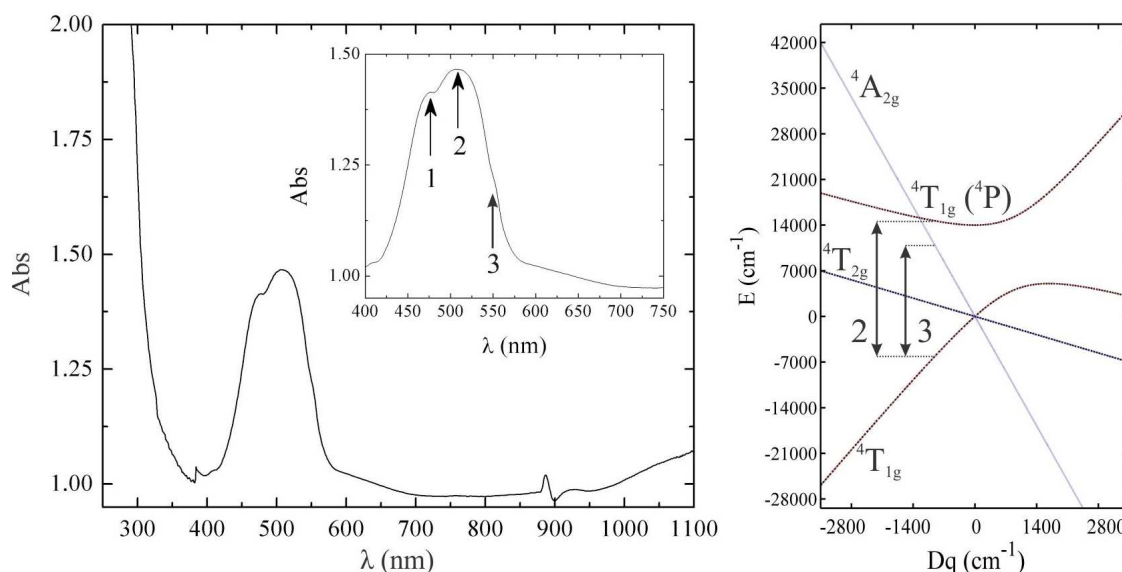


Figura 5.8. Espectro UV-vis de un monocristal de Zn(II)Co(II)Fumarato (izquierda). En el *inset* se amplían las transiciones en el rango visible, que le proporcionan a los cristales su color rojo. Se indican las transiciones que se utilizarán para calcular los parámetros $E(^4P)$ y Dq . A la derecha se muestra el esquema de los niveles de energía del ión Co(II) de alto spin en un entorno cristalino octahédrico, y se indican las transiciones 2 y 3.

De acuerdo a lo discutido por Ballhausen (Ballhausen 1962), asignamos el pico 2 a la transición ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4P)$ y el pico 3 a la transición ${}^4T_{1g}({}^4F) \rightarrow {}^4A_{2g}({}^4F)$, ya que ésta debe ser de mucho menor intensidad que las demás transiciones. Con las ecuaciones obtenidas a partir del modelo de campo cristalino desarrollado en el capítulo teórico

$$E({}^4T_{1g}({}^4P)) - E({}^4T_{1g}({}^4F)) = \left(100 \cdot Dq^2 - 12 \cdot Dq \cdot E({}^4P) + E({}^4P)^2\right)^{1/2}$$

$$E({}^4A_{2g}) - E({}^4T_{1g}({}^4F)) = -E({}^4P)/2 - 15 \cdot Dq + \left(100 \cdot Dq^2 - 12 \cdot Dq \cdot E({}^4P) + E({}^4P)^2\right)^{1/2} / 2$$

$$E({}^4T_{2g}) - E({}^4T_{1g}({}^4F)) = -10 \cdot Dq$$

obtenemos $Dq = -960 \text{ cm}^{-1}$ y $E({}^4P) = 12100 \text{ cm}^{-1}$. La transición correspondiente al pico 1 probablemente se debe al efecto de la distorsión tetragonal sobre el término

${}^4T_{1g}({}^4P)$. Como el efecto de esta distorsión no ha sido tenido en cuenta, las energías de las transiciones deben considerarse como aproximadas. Estas energías, asociadas a la repulsión interelectrónica y al campo cristalino octahédrico permitirán, a partir del modelo desarrollado en el capítulo teórico, calcular parámetros magnéticos como el ZFS y componentes del tensor g y compararlos con nuestros resultados experimentales.

5.4.2 Mediciones de EPR en muestras policristalinas.

En la Figura 5.9 se muestran los espectros de EPR en muestras policristalinas de los compuestos Zn(II)Co(II)Fumarato en relaciones Co:Zn 1:30 (a), 1:20 (c), 1:10 (d) y Co(II)Fumarato puro (e), junto con simulaciones realizadas con EasySpin del compuesto diluido 1:30 (b) y del concentrado (f). Los espectros fueron adquiridos a 6 K en condiciones de no saturación de la señal.

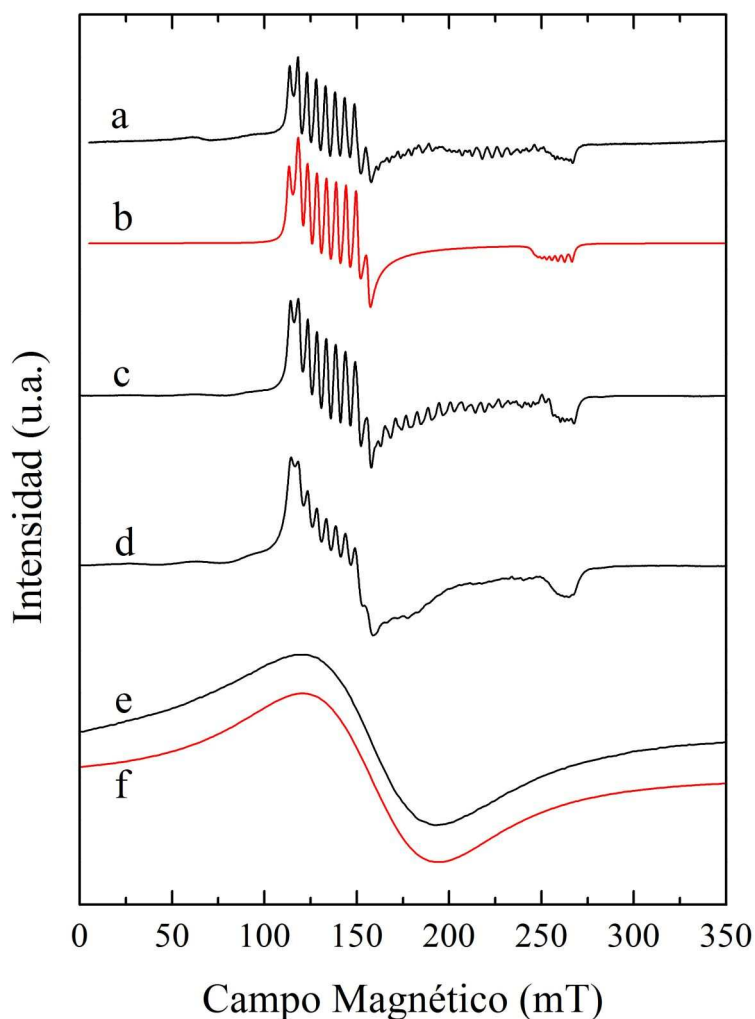


Figura 5.9. Espectros de EPR en muestras policristalinas de Zn(II)Co(II)Fumarato 1:30 (a), 1:20 (c), 1:10 (d) y Co(II)Fumarato puro (e) adquiridos a 9.40 GHz, junto con simulaciones de los espectros correspondientes a la dilución 1:30 (b) y al compuesto puro (f). Los parámetros de simulación se describen en el texto.

El espectro de EPR de Co(II)Fumarato puro (e) presenta un elevado ancho de línea y carece de estructura fina o hiperfina, lo que determina que puede ser ajustado con un rango muy amplio de valores de g' . Por esta razón fue simulado utilizando el Hamiltoniano de la ecuación (3.10) con los valores de g' obtenidos a partir del experimento de monocristal de Co(II)Fumarato analizado más adelante ($g'_1 = 5.12$, $g'_2 = 4.10$, $g'_3 = 3.81$) y un ancho de línea (Lorentziano) de 64.5 mT. El espectro del compuesto diluido Zn(II)Co(II)Fumarato (1:30) (a) fue simulado (b) con los siguientes valores de g' y A , también obtenidos a partir del experimento de monocristal de Zn(II)Co(II)Fumarato descrito más adelante ($g'_1 = 5.10$, $g'_2 = 4.85$, $g'_3 = 2.61$, $A_1 = 370$ MHz, $A_2 = 350$ MHz, $A_3 = 105$ MHz) y un ancho de línea (Lorentziano) de 1.6 mT. Se asumió que los tensores \mathbf{g} y \mathbf{A} poseían la misma orientación. El espectro experimental muestra un gran número de resonancias extra, de baja intensidad, en el rango intermedio entre las zonas de campo bajo (g'_1 , g'_2) y campo alto (g'_3). Estas líneas se deben a espectros producidos por pares de iones Co(II) interactuantes, que ocurren al azar cuando dos sitios adyacentes son ocupados por iones Co(II), y son visibles también en los espectros de monocristal. El espectro de Zn(II)Co(II)Fumarato 1:20 (c) muestra resonancias ligeramente ensanchadas respecto al más diluido, especialmente en la zona de campo bajo, y una mayor intensidad de las líneas provenientes de los pares, lo cual es congruente con una mayor frecuencia de pares a menores diluciones Co:Zn. El espectro de Zn(II)Co(II)Fumarato 1:10 (d) presenta líneas aún más ensanchadas, a medida que los pares e incluso trímeros de iones Co(II) se vuelven más comunes, pero el espectro principal claramente corresponde a iones Co(II) aislados.

5.4.3 Mediciones de magnetización y susceptibilidad magnética de Co(II)Fumarato.

Los resultados de las mediciones de magnetización (M) en función del campo magnético H , medida a temperatura constante (2 K) y el producto de la susceptibilidad magnética molar (χ) por la temperatura (χT) en función de la temperatura, medida a campo magnético constante $H = 500$ Oe, se muestran en la Figura 5.10. La magnetización se grafica en unidades de magnetones de Bohr (μ_B). La susceptibilidad magnética no fue corregida por el paramagnetismo independiente de temperatura (*Temperature Independent Paramagnetism – TIP*) ni por la contribución diamagnética, ya que estas contribuciones fueron calculadas independientemente y añadidas a las

simulaciones. La curva de susceptibilidad magnética, que no se muestra por ser menos apta para el ajuste que el producto χT , es idéntica a la reportada por Zheng y Xie (Zheng y Xie 2004).

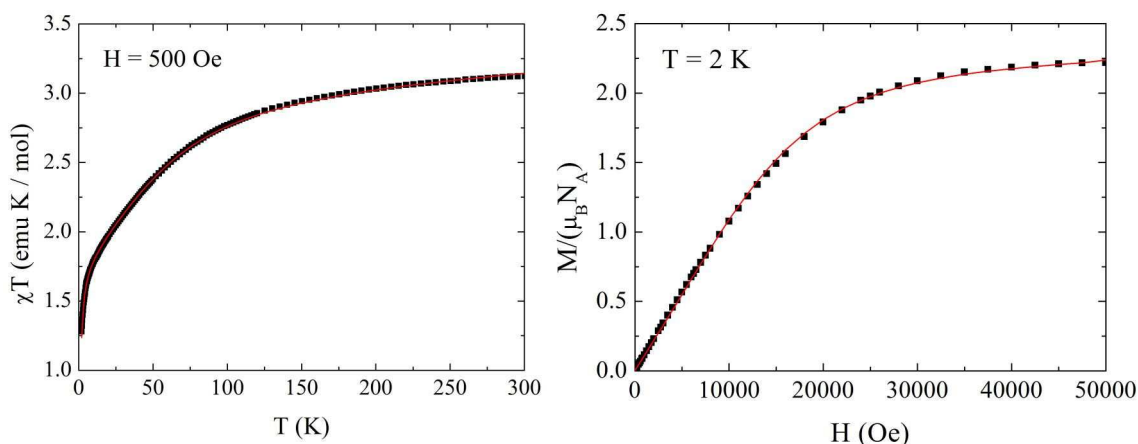


Figura 5.10. Producto de la susceptibilidad magnética por la temperatura en función de temperatura a $H = 500$ Oe (izquierda), y magnetización en función de campo magnético a $T = 2$ K (derecha), junto con simulaciones (líneas rojas) realizadas con los modelos descritos en el texto.

Si se supone válida la ley de Curie, lo que significa decir que el Hamiltoniano del sistema solo contiene el término Zeeman, el valor máximo de la magnetización a 2 K corresponde al momento magnético efectivo de saturación $\mu_{ef,Sat} = gS\mu_B$ (Kahn 1993). El valor experimental para Co(II)Fumarato es $2.22 \mu_B$. Asumiendo que a 2 K solo el doblete $M_S = \pm 1/2$ se encuentra poblado y por lo tanto el sistema puede ser descrito como un spin efectivo $S' = 1/2$, el valor de g' calculado es $g' = 4.44$.

El producto χT a alta temperatura permite calcular el momento magnético μ_{ef} a partir de las siguientes ecuaciones (Kahn 1993)

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2}{3kT} S(S+1)$$

$$\mu_{ef} = \left(\frac{3kT\chi}{N\mu_B^2} \right)^{1/2} = g(S(S+1))^{1/2}$$

donde k es la constante de Boltzmann, N el número de moléculas paramagnéticas y los demás símbolos tienen sus significados habituales. Tomando el valor de χT a alta temperatura, cuyo valor es ~ 3 , una vez restada la contribución del *TIP* y el diamagnetismo, obtenemos $\mu_{ef} = 1.548 \mu_B$ que corresponde, asumiendo $S = 3/2$, a $g = 0.8$. Este cálculo indica que el momento efectivo es mucho menor que el esperable para un spin $S = 3/2$, lo que es un indicador de la presencia de *ZFS*.

Los valores del tensor \mathbf{g}' efectivo medidos en Zn(II)Co(II)Fumarato fueron $g'_1 = 5.10$, $g'_2 = 4.85$, $g'_3 = 2.61$, que tienen como promedio cuadrático $(\overline{g'^2})^{1/2} = ((g_1'^2 + g_2'^2 + g_3'^2)/3)^{1/2} = 4.33$, valor similar al obtenido a partir de $\mu_{ef,Sat}$. Sin embargo, la curva de χT vs. T no pudo ser ajustada en su totalidad asumiendo la ley de Curie o la de Curie-Weiss ($\chi = C/(T - \theta)$). Por esta razón se procedió a ajustar las curvas con valores de M o χT calculados numéricamente a partir de un modelo general que consistió en un Hamiltoniano efectivo de spin en una base $S = 3/2$, incluyendo un término Zeeman, un término axial y uno rómbico de ZFS, y un término de campo molecular efectivo (Kahn 1993) para incluir el acoplamiento magnético entre iones Co(II):

$$\hat{H} = \mu_B \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{H} + D \left(\hat{S}_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right) + E (\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) + zJ \langle S_z \rangle \hat{S}_z$$

El tensor \mathbf{g} real corresponde a la base $S = 3/2$, y se asumió siempre colineal con el tensor \mathbf{D} , D es el término axial y E el rómbico del ZFS, z es el número de primeros vecinos de un ión Co(II), zJ es la suma de los acoplamientos magnéticos con esos vecinos, y $\langle S_z \rangle$ es el valor promedio de la proyección del spin en la dirección del campo magnético \mathbf{H} , calculado iterativamente como $\langle S_z \rangle = M / (\mu_B N_A g)$.

Debido al gran número de parámetros involucrados en el modelo general, se ajustaron los datos utilizando distintos juegos de restricciones en los parámetros. Algunas de estas restricciones fueron fijar $E = 0$ o $zJ = 0$, definir un factor g isotrópico o utilizar componentes del tensor \mathbf{g} obtenidos a partir de los resultados de EPR. Los mejores resultados obtenidos para los distintos juegos de restricciones se resumen en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Parámetros de los mejores ajustes de las curvas de χT vs. T y M vs. H

Modelo	Parámetros Fijos	Valores Óptimos de los parámetros libres	Suma de los cuadrados de las diferencias (SSD)	Experimento ajustado
1	$g_x = g_y = g_z$ $E/D = 0.016$	$g_{iso} = 2.515$ $D = 65 \text{ cm}^{-1}$ $zJ = -0.47 \text{ cm}^{-1}$	0.0115	χT vs. T
2	$g_x = g_y = 2.50$ $g_z = 2.61$ $E/D = 0.016$	$D = 43 \text{ cm}^{-1}$ $zJ = -0.28 \text{ cm}^{-1}$	0.0094	M vs. H

Encontramos que no se podían ajustar satisfactoriamente las mediciones sin considerar las interacciones de intercambio, y que estas interacciones fueron siempre antiferromagnéticas, independientemente de los valores iniciales. Las restricciones impuestas a partir de los resultados de EPR disminuyen el número de parámetros independientes, otorgando mayor certeza a los parámetros D y zJ .

Como las mediciones de magnetización se realizaron a 2 K y las de susceptibilidad magnética llegan a 300 K, es claro que las últimas deben ser mucho más sensibles al valor de D . De cualquier modo los valores de D no son tan diferentes, y ambos son característicos de iones Co(II) en un entorno octahédrico. La magnetización, en cambio, es más sensible a zJ , ya que si se intenta fijar ese parámetro en un valor diferente a $zJ = -0.28 \text{ cm}^{-1}$ el ajuste empeora, particularmente en la región de M lineal con H . La no coincidencia exacta entre los valores de J obtenidos a partir de los dos tipos de experimentos puede entenderse teniendo en cuenta que el término $zJ \langle S_z \rangle \hat{S}_z$ actúa sobre un espacio de $S = 3/2$. A bajas temperaturas, como la utilizada en el experimento de magnetización, sólo importa realmente el acoplamiento efectivo entre los estados $M_S = \pm 1/2$ el cual, debido a las aproximaciones del modelo de campo molecular, puede no ser igual al acoplamiento entre todos los estados de dos espines $S = 3/2$. Debido a que los experimentos de EPR se realizaron a $T = 5 \text{ K}$, consideramos más apropiado comparar el J determinado a partir del ajuste de la magnetización con los resultados similares derivados de los resultados de EPR.

5.4.4 Experimentos de saturación en Zn(II)Co(II)Fumarato.

Un método alternativo para determinar el ZFS , utilizado en metaloproteínas de Co(II) y Fe(III), así como en muchos sistemas modelo de Co(II), es el análisis de las propiedades de saturación de la señal de EPR en función de la temperatura (Makinen y col. 1985). El fundamento del método se basa en que en un experimento de EPR, cuando un spin absorbe energía radiante de frecuencia adecuada, pasa de su estado de menor energía, $M_S = -1/2$, al de mayor energía, $M_S = +1/2$. El electrón no permanece indefinidamente en el estado excitado, sino que decae (relaja) al estado fundamental con un tiempo característico τ . Al relajar, el spin cede la energía al entorno a través de distintos mecanismos (Abragam y Bleaney 1970). Cuando se considera un conjunto muy grande de spines, la diferencia de poblaciones entre el estado excitado (N_e) y fundamental (N_f) obedece la ley de Boltzmann

$$N_e = N_f e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

donde $\Delta E = h\nu$, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura. Esta diferencia ΔE es siempre muy pequeña en un experimento de EPR en Banda X o Banda Q. Como la radiación puede inducir transiciones desde el estado fundamental al excitado y viceversa, la diferencia de poblaciones se establece en el equilibrio a través de los mecanismos de relajación. Cuando la potencia de la radiación incidente es muy alta, la frecuencia de las transiciones inducidas por radiación en ambos sentidos se vuelve tan o más rápida que la velocidad de relajación, y las poblaciones de los estados fundamental y excitado se igualan, disminuyendo la intensidad de la señal de EPR. Este fenómeno se denomina saturación de la señal. Cuanto más corto sea el tiempo de relajación τ , mayores potencias son requeridas para saturar una señal. Existen varios mecanismos de relajación, tanto spin-spin como spin-red. Los primeros surgen de acoplamientos entre espines, en los cuales un spin excitado cede energía a otro spin, y los segundos surgen de acoplamientos entre los niveles de spin y niveles vibracionales moleculares (o de la red cristalina, de ahí su nombre). A la relajación spin-red se le asigna un tiempo característico τ_1 y a la relajación spin-spin un tiempo τ_2 . Los mecanismos de relajación tienen asociadas distintas dependencias con la temperatura. Uno de estos mecanismos se denomina proceso Orbach, y ocurre en iones paramagnéticos que poseen un doblete o estado excitado térmicamente accesible por encima del doblete fundamental. Este es el caso del ión Co(II) de alto spin que posee un estado $M_S = \pm 1/2$ y otro $M_S = \pm 3/2$ separados por una diferencia de energía $\delta = 2(D^2 + 3E^2)^{1/2}$. El tiempo de relajación spin-red asociado al proceso Orbach depende de la accesibilidad térmica del doblete superior, dando lugar a una dependencia de $1/\tau_1$ con la temperatura

$$1/\tau_1 \propto e^{-\frac{\delta}{kT}}$$

Si se determina τ_1 en función de la temperatura en un rango de temperaturas en el cual el proceso Orbach es el principal mecanismo de relajación, se puede estimar la magnitud de la separación δ , que corresponde al ZFS.

Makinen y col. (Makinen y col. 1985) utilizaron la siguiente expresión (ecuación (5.1)) para determinar el tiempo de relajación a partir de la variación del cociente S/\sqrt{P} entre la señal y la raíz de la potencia en función de la potencia de microonda

$$S/\sqrt{P} = K(1 + P/P_{1/2})^{-b/2} \quad (5.1)$$

donde S es la señal de EPR, P es la potencia de microonda aplicada, $P_{1/2} \propto 1/\gamma_e^2 \tau_1 \tau_2$ donde γ_e es el factor giromagnético del electrón y b es un factor que tiene en cuenta el ensanchamiento inhomogéneo de la señal. Graficando S/\sqrt{P} en función de P para distintas temperaturas fijas se puede determinar $P_{1/2}$ en función de la temperatura. Si se asume que el tiempo de relajación spin-spin τ_2 es constante con la temperatura el factor $P_{1/2}$ es proporcional a $1/\tau_1$ y por lo tanto

$$\ln P_{1/2} \propto -\delta/kT$$

De este modo una gráfica de $\ln(P_{1/2})$ vs. $1/T$ permite estimar la separación δ entre los dobletes. Teniendo en cuenta estas ecuaciones, se determinó la intensidad de los espectros de EPR de polvo de Zn(II)Co(II)Fumarato 1:30, adquiridos a varias temperaturas entre 3.2 K y 12 K, y a múltiples potencias de microonda, entre 0 dB (200 mW) y 50 dB (2 μ W) midiendo la altura del pico más intenso de la región de campo bajo ($g_{x,y}$). En la Figura 5.11 se muestra la variación de S/\sqrt{P} en función de $\log(P)$. La mayor temperatura corresponde al conjunto de puntos que menos se desvían de la recta constante $S/\sqrt{P} = 1$, y a menores temperaturas el cociente S/\sqrt{P} disminuye más rápidamente con la potencia, lo que indica mayor saturación.

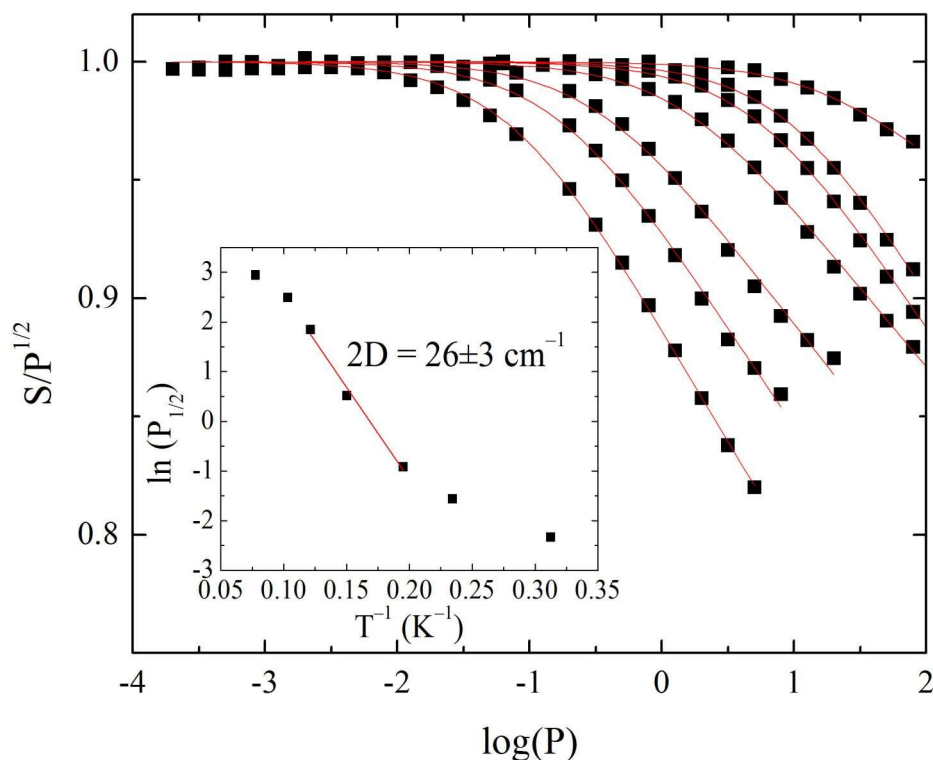


Figura 5.11. Curvas de saturación de la señal de EPR de polvo de Zn(II)Co(II)Fumarato 1:30, expresadas como S/\sqrt{P} vs. $\log(P)$. Las líneas rojas representan el ajuste con la ecuación (5.1). En el *inset* se muestra la variación de $\ln(P_{1/2})$ con $1/T$. Los puntos centrales fueron ajustados con una recta de pendiente $\delta = 2D$.

Las líneas rojas corresponden a los ajustes de los datos experimentales con la ecuación (5.1) (Makinen y col. 1985). En el *inset* se muestra la variación del logaritmo natural de la potencia media $P_{1/2}$ de saturación con la temperatura recíproca. Ajustando los tres puntos centrales del *inset* con una recta se obtuvo $\delta = 2D = 26 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$. Debido a que la región lineal del gráfico $\ln(P_{1/2})$ vs. T^{-1} es muy pequeña, debe tomarse este valor como orientativo. Éste es claramente mucho más pequeño que los valores obtenidos de mediciones magnéticas, y se encuentra por debajo del rango propuesto por Makinen y col. (Makinen y col. 1985) para el *ZFS* de un ión Co(II) hexacoordinado. Larrabee y col. (Larrabee y col. 1997) ha señalado la limitada validez de los estudios de saturación para determinar el *ZFS*, ya que una de las hipótesis del modelo es que el mecanismo predominante de relajación es el proceso Orbach, y cuando las interacciones spin-spin no son nulas, el tiempo de relajación puede ser afectado. La presencia de satélites correspondientes a pares de iones Co(II) en los espectros de EPR de polvo y monocristal indica que la dilución del ión Co(II) en Zn(II)Co(II)Fumarato no es muy alta, lo cual podría dar lugar a un acortamiento del tiempo de relajación, invalidando la hipótesis mencionada. La poca confiabilidad de los estudios de saturación para determinar el *ZFS*, señalada por Larrabee y col. (Larrabee y col. 1997) parece ser confirmada por la discrepancia entre el valor obtenido por este método y los valores obtenidos de mediciones magnéticas.

5.4.5 Mediciones de EPR en monocristales orientados de Co(II)Fumarato.

En la Figura 5.12 se observan los espectros de EPR de monocristal de Co(II)Fumarato en los planos cristalinos xy (izquierda), zy (centro) y zx (derecha). En este sistema de coordenadas el eje y corresponde al eje cristalográfico b , y el eje x a la dirección $[101]$ (que biseca los ejes a y c).

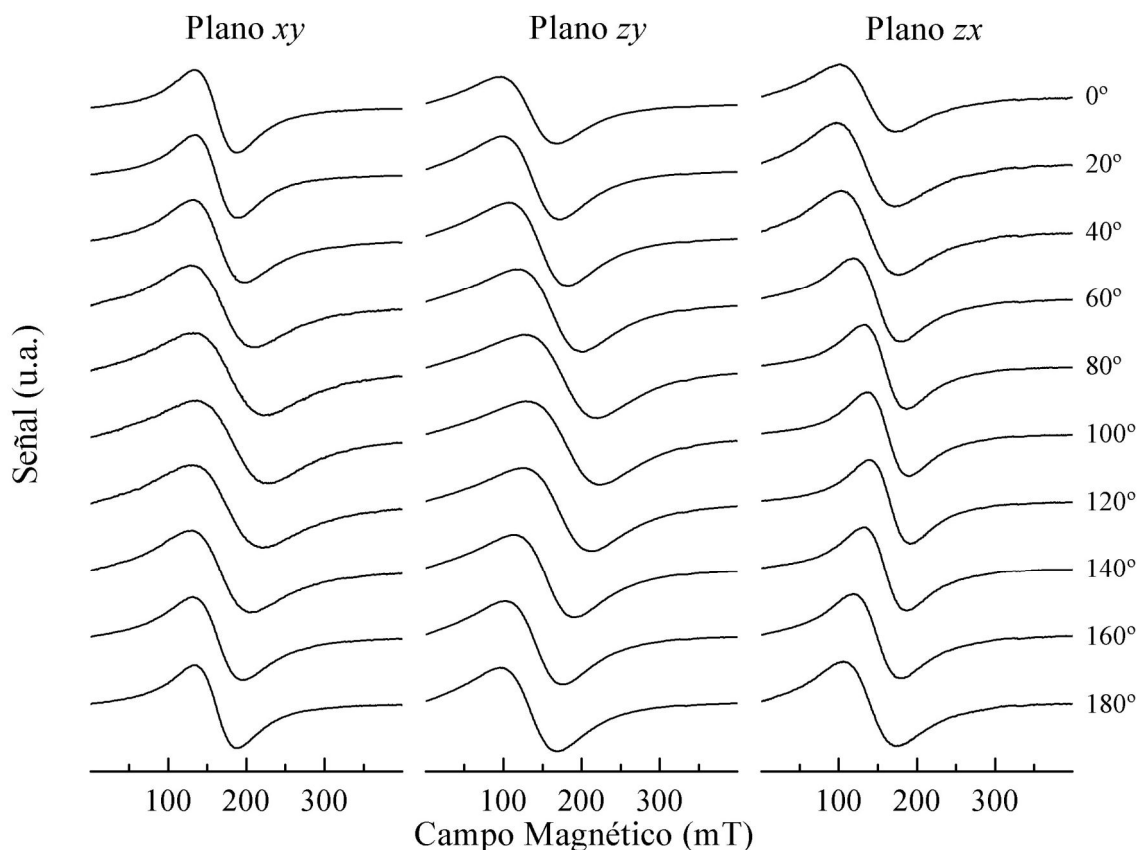


Figura 5.12. Espectros de EPR de monocristal de Co(II)Fumarato en Banda X en los planos cristalinicos xy , zy y zx , para distintas orientaciones del campo magnético \mathbf{B} en el sistema experimental xyz .

En la mayoría de los espectros los anchos de las líneas de resonancia son comparables con su posición central y existe una superposición entre las resonancias centradas en un campo $+B_0$ y las que están centradas en un campo $-B_0$. Esto da lugar a una asimetría en la forma de línea, fenómeno que ha sido discutido por Causa y Passeggi (Causa y Passeggi 1983). Por esta razón los espectros fueron ajustados con sumas de derivadas de funciones lorentzianas centradas una en $+B_0$ y la otra en $-B_0$, con el mismo ancho e intensidad. A estas funciones las llamaremos $dL(+B_i, -B_i)$. A su vez observamos que en los dos planos simétricos, xy y zy , el ajuste con una función $dL(+B_i, -B_i)$ no era satisfactorio, y fue necesario ajustar el espectro con una suma de dos de estas funciones: $dL(+B_1, -B_1) + dL(+B_2, -B_2)$. En cambio, en el plano asimétrico zx , el ajuste con una sola de estas funciones fue mejor que con la suma de las dos.

A partir del ajuste se obtuvieron las posiciones centrales y los anchos de las resonancias para cada orientación del campo magnético \mathbf{B} . En los planos simétricos se tomó el promedio $B_0 = (B_1 + B_2)/2$ y en el asimétrico directamente se utilizó la posición B_0 obtenida del ajuste. A partir de ésta se calculó el factor g'^2 en los tres planos cristalinicos xy , zx y zy , el cual se grafica en la Figura 5.13. Las líneas representan la

variación angular del factor g'^2 calculado utilizando la ecuación (4.1) y datos de la Tabla 5.4.

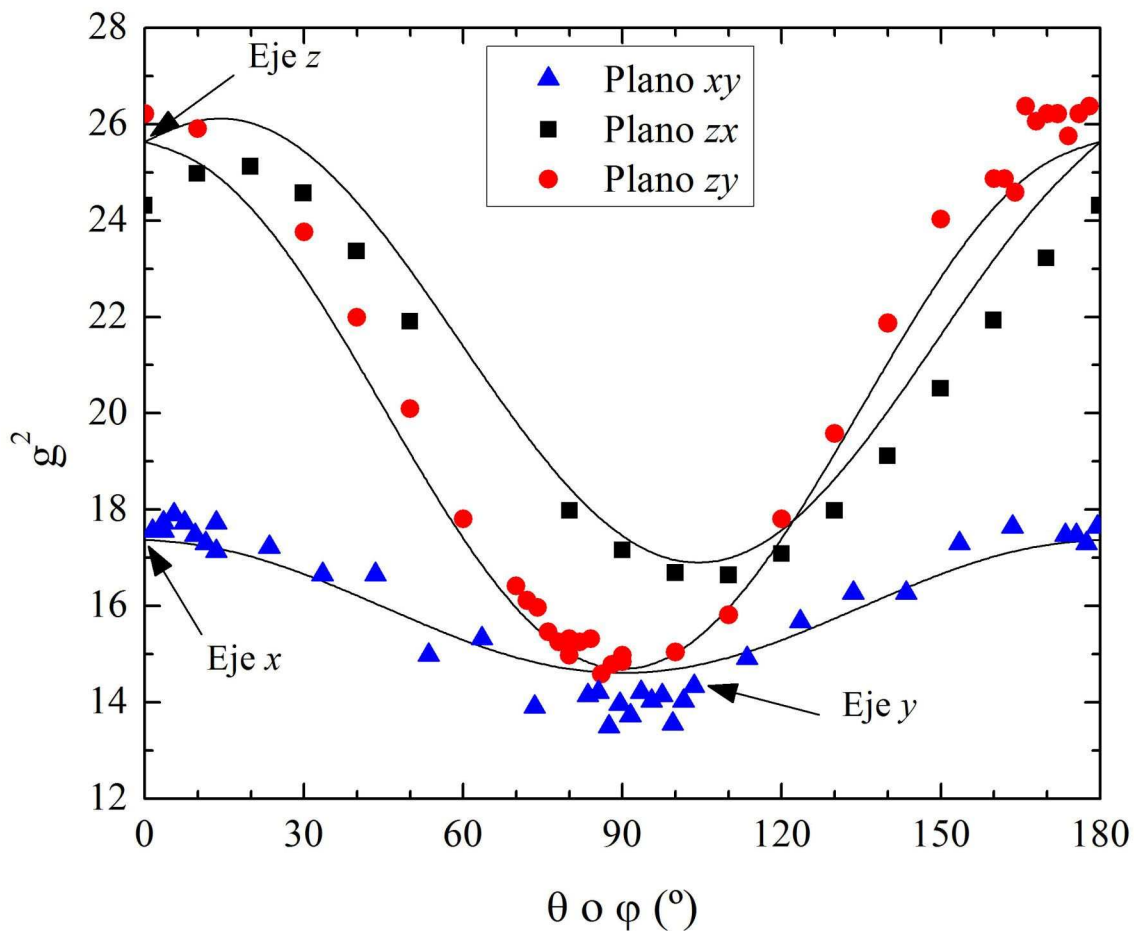


Figura 5.13. Variación angular del factor g'^2 en los planos xy , zx y zy de Co(II)Fumarato. Las líneas fueron simuladas utilizando la ecuación (4.1) con los parámetros de la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Autovalores y autovectores del tensor g'^2 de Co(II)Fumarato en el sistema xyz experimental.

Cristal	
$g'_{xx}{}^2 = 17.37(14)$	
$g'_{yy}{}^2 = 14.58(12)$	
$g'_{zz}{}^2 = 25.64(14)$	
$g'_{xy}{}^2 = 0.0(2)$	
$g'_{zx}{}^2 = 2.2(2)$	
$g'_{zy}{}^2 = 0.0(2)$	
$g'_1 = 4.10(8)$	$a_1 = [0.969(8), 0.02(9), -0.24(2)]$
$g'_2 = 3.81(6)$	$a_2 = [0.01(9), -0.999(5), -0.00(2)]$
$g'_3 = 5.12(9)$	$a_3 = [0.24(2), 0.00(2), 0.969(5)]$

Como se ha discutido en la sección 5.2.1, el compuesto Co(II)Fumarato cristaliza en el sistema monoclinico, y en la celda unitaria hay dos tipos de sitios magnéticamente no equivalentes, A (A') y B (B'), relacionados por una rotación C_{2b} . Por lo tanto deberían esperarse dos grupos de resonancias, cada uno desdoblado en ocho líneas debido a la interacción hiperfina con el núcleo de ^{59}Co ($I = 7/2$). Estos grupos deben tener una variación angular simétrica respecto al eje b en los planos xy y zy . El hecho de que en los espectros experimentales solo se observe una resonancia en todas las orientaciones del campo magnético indica que las resonancias de los sitios individuales están colapsadas por intercambio. Cuando esto sucede el tensor \mathbf{g}' cristalino es el promedio de los tensores \mathbf{g}' moleculares. En un cristal monoclinico, con dos sitios magnéticamente no equivalentes relacionados por una rotación C_2 alrededor del eje b , sólo es necesario determinar el tensor \mathbf{g}' de un sitio, ya que el tensor \mathbf{g}' del segundo está relacionado por simetría con el primero. En estos casos, cuando el tensor \mathbf{g}' molecular se asume axial es posible determinarlo a partir del tensor \mathbf{g}' cristalino (Calvo y Mesa 1983). Sin embargo, en el caso de compuestos de Co(II) de alto spin la suposición de simetría axial no es en general válida, por lo que el tensor \mathbf{g}' molecular (rómico) está definido por seis parámetros: tres autovalores y tres ángulos que definen los autovectores. En estos casos no se puede determinar el tensor \mathbf{g}' molecular si no se hacen suposiciones adicionales. Una de estas suposiciones consiste en asumir una orientación dada del tensor \mathbf{g}' molecular basándose en consideraciones de simetría, para lo cual debe existir al menos un plano especular de simetría en el sitio metálico. Otra suposición consiste en calcular los autovalores mediante las ecuaciones deducidas por Pilbrow (Pilbrow 1978; Werth y col. 1995) (ver ecuación (3.12) en el Capítulo de Teoría), utilizando valores de g reales y E/D determinados independientemente, por ejemplo a partir de mediciones magnéticas. Ambos enfoques pueden ser útiles cuando en los experimentos de EPR no se observan las resonancias de los sitios individuales. En nuestro caso logramos obtener cristales de Zn(II)Fumarato dopados con Co(II), lo que nos permitió determinar las componentes del tensor \mathbf{g}' molecular, como se muestra a continuación.

5.4.6 Mediciones de EPR en monocristales orientados de Zn(II)Co(II)Fumarato.

5.4.6.1 Determinación del tensor \mathbf{g}' molecular.

En la Figura 5.14 se muestran los espectros de monocristal del compuesto Zn(II)Co(II)Fumarato 1:30, medidos a $T = 5$ K en tres planos ortogonales xy , zy y zx . El

eje y corresponde al eje b cristalográfico y el eje x corresponde a la dirección $[101]$, bisectriz entre los ejes cristalográficos a y c , que forman un ángulo $\beta = 99.54^\circ$.

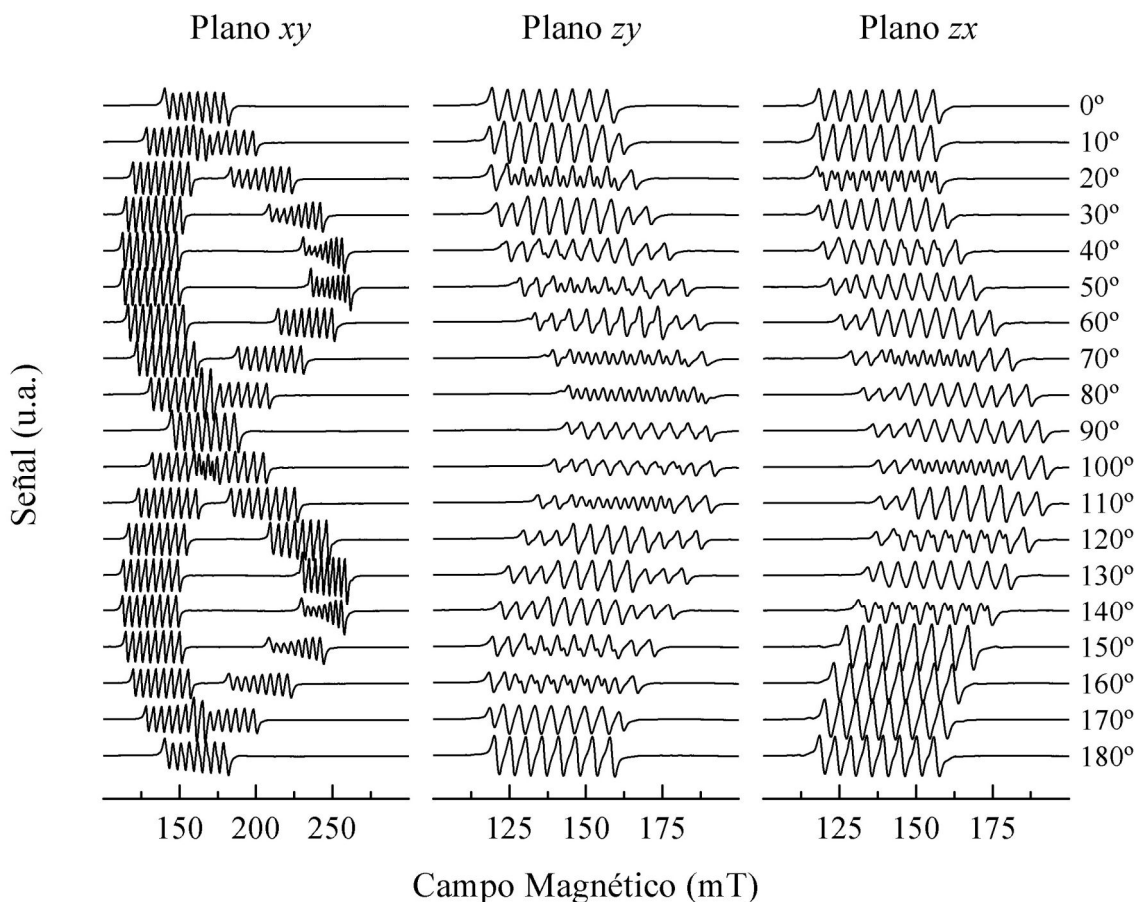


Figura 5.14. Espectros de EPR de Zn(II)Co(II)Fumarato 1:30 en los tres planos ortogonales xy , zy y zx .

Los espectros muestran dos grupos de ocho líneas de resonancia equiespaciadas, cada uno de los cuales corresponde a uno de los sitios magnéticamente no equivalentes que pueden ser ocupados por los iones Co(II) dopantes. Como se puede ver en la Figura, los planos xy y zy son simétricos respecto al eje y (eje b), y el plano zx es asimétrico. En este plano los sitios son magnéticamente equivalentes y por lo tanto se debería observar un grupo de ocho líneas. Sin embargo, para determinadas orientaciones se observa un leve desdoblamiento de los paquetes asociados a cada sitio, debido a un pequeño error en la alineación del cristal (estimado en 3°), lo cual se tendrá en cuenta en el análisis de la variación angular de los tensores \mathbf{g}'^2 y \mathbf{A}^2 .

Los espectros del plano xy (Figura 5.14, panel izquierdo) muestran que la separación hiperfina a (mT) es ligeramente anisotrópica, con un valor aproximado de 5 mT en el grupo de campo bajo (g alto) y 4 mT en el grupo de campo alto (g bajo). A su vez, en los espectros que se encuentran a 40° - 50° del eje x se observa que las líneas

hiperfinas no poseen todas la misma altura y el mismo ancho pico a pico. Este fenómeno se debe a la presencia de interacción cuadrupolar correspondiente al núcleo de ^{59}Co ($I = 7/2$). El análisis de esta interacción excede los objetivos de este trabajo y no será discutida.

Para determinar los parámetros magnéticos hay que ajustar las líneas de resonancia con funciones apropiadas, y determinar su posición central y ancho. Como los espectros de Zn(II)Co(II)Fumarato poseen muchas líneas, en muchos casos parcialmente solapadas, el ajuste manual de los espectros sería extremadamente tedioso. Debido a esto se desarrolló un programa en Matlab que ajusta automáticamente los espectros, uno por uno, utilizando una función compuesta por una suma de ocho derivadas de lorentzianas equiespaciadas, todas de la misma intensidad y ancho. Cada grupo de ocho lorentzianas estaba centrado en una posición B_1 o B_2 , y las posiciones de cada una de las ocho líneas estaban dadas por la fórmula $B_i + m_i a$, donde a es la separación entre las resonancias de cada paquete, en mT, y $m_i = +7/2, +5/2, \dots, -7/2$ es la proyección del spin nuclear $I = 7/2$. El ajuste automático de los espectros con este modelo fue satisfactorio, sin embargo algunos espectros no fueron ajustados adecuadamente con este método, particularmente los que presentaban una asimetría en las resonancias hiperfinas en el octeto de campo bajo en el cual, como dijimos antes, se observan efectos de la interacción cuadrupolar. Para mejorar el ajuste se utilizó el mismo enfoque que para Zn(Cu)(tda)phen. Se diferenciaron los espectros para obtener espectros de segunda derivada de la absorción, en los cuales los centros de las resonancias corresponden a picos negativos, y se utilizaron rutinas de Matlab para encontrar automáticamente todos esos mínimos, con restricciones adecuadas para evitar el ruido. Esos mínimos corresponden a las posiciones de todas las resonancias principales. De los promedios de las posiciones de cada grupo de resonancias se obtuvieron B_1 y B_2 , a partir de los cuales se calculó el factor g' para cada sitio y orientación. En el plano asimétrico zx , debido a que el error de alineación es pequeño, se promediaron los factores g' de ambos sitios.

En la Figura 5.15 se grafica la variación angular de g'^2 para cada sitio de Co(II) en los tres planos experimentales xy , zx y zy .

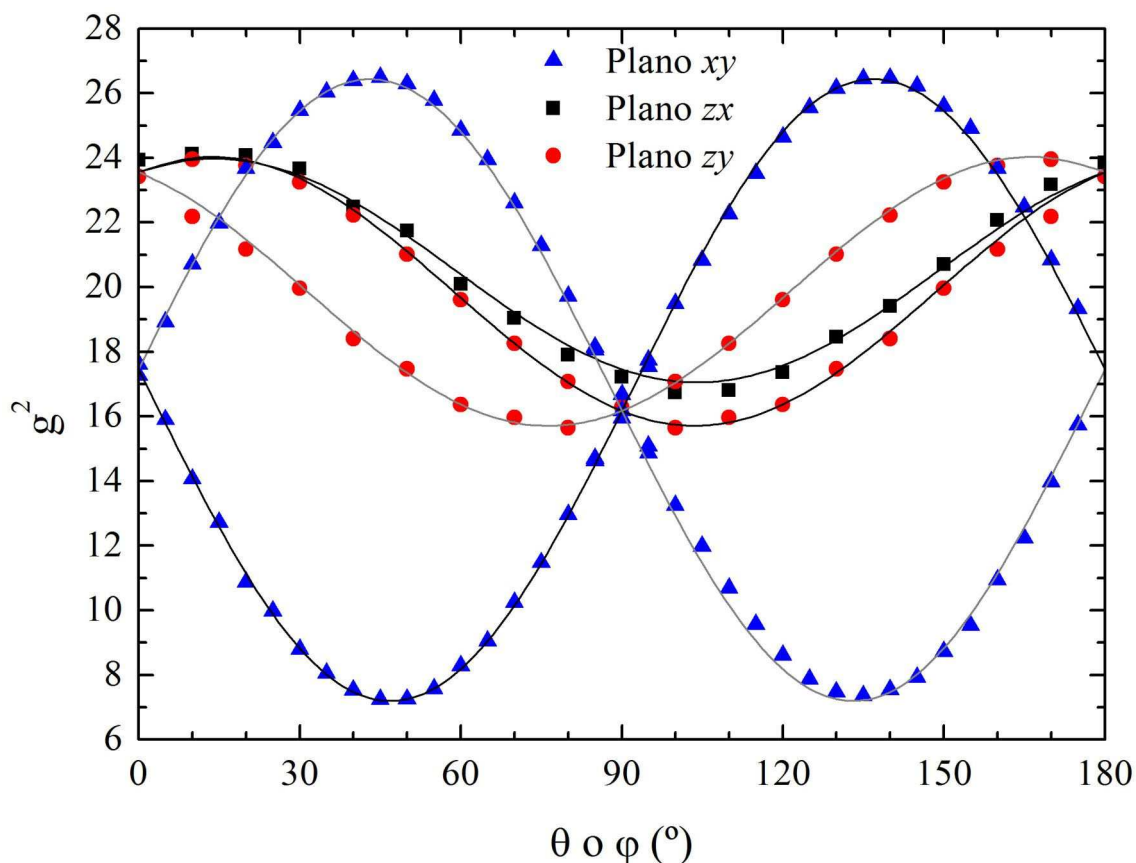


Figura 5.15. Variación angular del factor g^2 en los tres planos xy , zx y zy , para los dos sitios no equivalentes de Zn(II)Co(II)Fumarato. Las líneas negras representan la variación angular del factor g^2 calculado con los datos de la Tabla 5.5, para un sitio de Co(II), y las líneas grises representan la variación angular del factor g^2 del sitio relacionado por simetría. En el plano asimétrico zx ambas líneas coinciden.

En el plano zx el valor máximo de g'^2 se observa a 10° del eje z , y el menor valor a 10° del eje x , el cual biseca los ejes c y a cristalinos. Los valores de g' máximo y mínimo se encuentran prácticamente contenidos en el plano xy , que a su vez es aproximadamente paralelo al plano $\text{CoO}_5\text{O}_3\text{cO}_7\text{O}_1\text{c}$.

En la Tabla 5.5 se muestran los parámetros del tensor \mathbf{g}' efectivo molecular de los sitios A y B de Co(II) en Zn(II)Co(II)Fumarato 1:30, junto con los elementos del tensor \mathbf{g} real en la base $S = 3/2$, y el factor de rombicidad E/D. Estos parámetros fueron calculados a partir de los autovalores del tensor \mathbf{g}' resolviendo numéricamente las ecuaciones de Pilbrow (ecuación (3.12)) (Pilbrow 1978). Debido a que existen dos sitios relacionados por una rotación C_{2b} , existen dos posibilidades de asignación de los tensores \mathbf{g}' relacionados por la misma operación de simetría a los sitios. En la Figura 5.16 se muestra la opción 1 de la orientación del tensor \mathbf{g}' efectivo molecular respecto a las direcciones de los enlaces Co-O. La otra orientación, junto con una Tabla con los ángulos entre las componentes del tensor \mathbf{g}' y algunos de los enlaces Co-O se muestran en el Apéndice 5A.

Tabla 5.5. Componentes, autovalores y autovectores del tensor g^2 molecular de Zn(II)Co(II)Fumarato. En las componentes xy y zy el signo de arriba corresponde a los autovectores a_i y el signo de abajo a los autovectores b_i .

$g_{xx}^2 = 17.46(4)$		
$g_{yy}^2 = 16.17(4)$		
$g_{zz}^2 = 23.56(5)$		
$g_{xy}^2 = \mp 9.60(4)$		
$g_{zx}^2 = 1.63(6)$		
$g_{zy}^2 = \pm 1.90(6)$		
$g'_1 = 4.89(2)$	$a_1 = [0.13, 0.08, 0.988]$	$b_1 = [-0.13, 0.08, -0.988]$
$g'_2 = 5.14(2)$	$a_2 = [0.726, -0.686, -0.04]$	$b_2 = [-0.726, -0.686, 0.04]$
$g'_3 = 2.61(2)$	$a_3 = [0.675, 0.723, -0.148]$	$b_3 = [-0.675, 0.723, 0.148]$

Parámetros del Tensor g y factor de rombicidad en la Base $S = 3/2$

$g_{||} = 2.61$
 $g_{\perp} = 2.50$
 $E/D = 0.016$

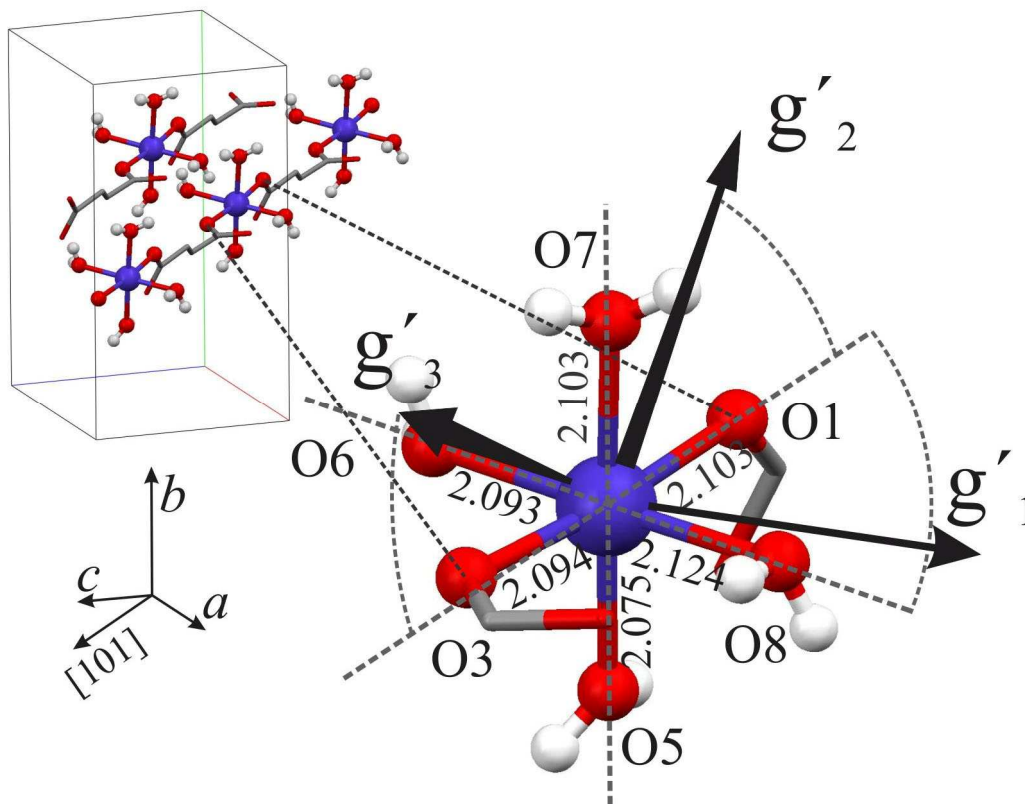


Figura 5.16. Orientación de los ejes principales del tensor g' efectivo del ión Co(II) en Zn(II)Co(II)Fumarato correspondientes a la opción 1.

En la opción 1 el ángulo entre $g'_3 = 2.61$ y la dirección Co-O5 es $\sim 147^\circ$ (o lo que es lo mismo, 33°), lo que significa que el autovalor más pequeño del tensor g' está orientado más cerca del enlace Co-O más corto que de cualquier otro enlace. La componente $g'_1 = 4.89$ forma un ángulo de $\sim 12^\circ$ con el enlace Co-O8 y $\sim 78^\circ$ con el enlace Co-O1_c y se encuentra aproximadamente contenida en el plano CoO1_cO8O3_cO6. La componente $g'_2 = 5.14$ forma un ángulo de $\sim 34^\circ$ con la dirección Co-O1_c y un ángulo de $\sim 122^\circ$ con el enlace Co-O5.

En la opción 2 la componente $g'_3 = 2.61$ forma un ángulo de 125° (o lo que es lo mismo, 55°) con el enlace Co-O5. La componente $g'_1 = 4.89$ forma un ángulo de 165° (15°) con el enlace Co-O8 y de 103.5° con el enlace Co-O1, pero ahora se desvía un poco del plano CoO1_cO8O3_cO6. La componente $g'_2 = 5.14$ forma un ángulo 36.6° con el enlace Co-O5.

No hay una razón inmediatamente obvia para elegir una opción. Las ecuaciones de Pilbrow predicen que la componente $g'_3 = 2.61$ corresponde a g_{\parallel} real y por lo tanto a la dirección principal del tensor \mathbf{D} asociado al *ZFS*. Las otras dos componentes son numéricamente similares y ambas están asociadas a g_{\perp} , especialmente ya que $E/D = 0.016$ representa una distorsión rómbica muy pequeña. Por lo tanto el tensor g' puede considerarse aproximadamente axial, y la componente $g'_3 = 2.61$ es la única que necesita referirse a alguna orientación particular en el sitio metálico (de manera similar al valor de g_{\parallel} en compuestos de Cu(II) tetragonales, generalmente asociado a la dirección del ligando apical o a la normal al plano de ligandos ecuatoriales). La distancia de enlace Co-O5 no solo es la más corta, sino que es la más diferente de las otras (sin considerar al enlace Co-O8, ya que en ninguna de las opciones g'_3 se encuentra cerca de este enlace, y por lo tanto puede ser descartado como eje pseudo tetragonal). Si se considera el promedio de distancias de enlaces opuestos

$$\text{O5-Co-O7} = 2.0890 \text{ \AA}$$

$$\text{O3}_c\text{-Co-O1}_c = 2.0985 \text{ \AA}$$

$$\text{O8-Co-O6} = 2.1085 \text{ \AA}$$

se puede observar que estas tres distancias caen prácticamente en una recta. Sin embargo, en la serie espectroquímica el ligando H₂O es más fuerte que el ligando acetato, similar a un ión fumarato coordinando al ión Co(II) de manera monodentada (Figgis y Hitchman 2000). Por lo tanto, dentro del esquema de campo cristalino, que considera a los ligandos como cargas puntuales, un ligando más débil debería ser analizado como una carga puntual un poco más lejana. Siguiendo este análisis la

distancia promedio O3_c-Co-O1_c se debería acercar a la distancia promedio O8-Co-O6, dejando a la dirección O5-Co-O7 más alejada de las dos primeras, y pudiéndosela considerar como un pseudo eje de compresión tetragonal. Por esta razón consideramos que la opción 1 es correcta. No obstante, estos resultados muestran también que pequeñas distorsiones en el sitio de Co(II) pueden producir desviaciones apreciables de los autovectores del tensor \mathbf{g}' , algo que no ocurre en el caso del ión Cu(II), particularmente en el caso de Cu(tda)phen. Reservaremos una discusión más profunda hasta la Sección 5.6.2.

Si se promedian los tensores \mathbf{g}'^2 correspondientes a los sitios A y B, se obtiene un tensor $\mathbf{g}_c'^2$ cristalino cuyas componentes son muy similares a las de Co(II)Fumarato. Las discrepancias posiblemente se deben al ancho y la asimetría de las resonancias en el compuesto concentrado, que hacen más incierta la determinación de sus posiciones centrales.

5.4.6.2 Interacción hiperfina del ión Co(II).

La interacción hiperfina fue determinada midiendo para cada orientación del campo magnético la separación entre las resonancias de cada octeto observado en los espectros de la Figura 5.14. Se determinó la separación media a partir de la diferencia entre las posiciones de la octava y la primera resonancia, divididas por $2I = 7$. Esa separación, denominada $a(\theta, \varphi)$ (mT), fue multiplicada por el factor g' asociado al octeto correspondiente, y por el factor μ_B/h (el magnetón de Bohr dividido la constante de Planck) y luego elevada al cuadrado, para obtener el factor $K^2(\theta, \varphi)$ (MHz²). Los valores de K^2 experimentales de todos los espectros fueron listados junto con los valores de θ y φ correspondientes. Esos datos fueron cargados en un programa de optimización realizado en Matlab, que simula la función (Weil y Bolton 2007)

$$K^2 = \frac{\mathbf{h}^T(\theta, \varphi) \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}^T \cdot \mathbf{g}^T \cdot \mathbf{h}(\theta, \varphi)}{g^2(\theta, \varphi)} \quad (5.2)$$

y ajusta el valor de $K^2(\theta, \varphi)$ simulado al valor experimental para cada orientación $\mathbf{h} = \mathbf{B}/B$ en el sistema de coordenadas experimental. \mathbf{A} es el tensor hiperfino en unidades de frecuencia (MHz) y sus elementos son los parámetros ajustables. El tensor \mathbf{g} debe ser fijado previamente, corresponde al tensor \mathbf{g}' efectivo del ión Co(II) y fue calculado a partir de los autovalores y autovectores que se encuentran en la Tabla 5.5. El factor $g^2(\theta, \varphi)$ se calcula como $g^2(\theta, \varphi) = \mathbf{h}^T(\theta, \varphi) \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^T \cdot \mathbf{h}(\theta, \varphi)$.

En la Figura 5.17 se muestra la variación angular de K^2 experimental (símbolos) y simulado (líneas) en los tres planos experimentales.

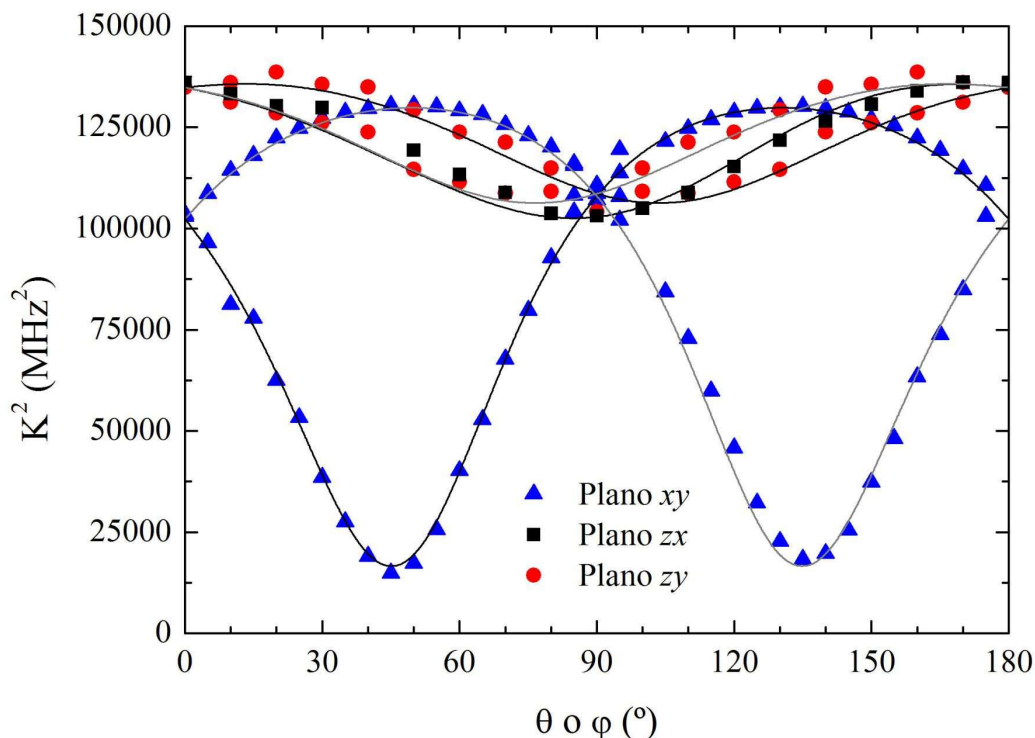


Figura 5.17. Variación angular del factor K^2 en los tres planos xy , zx y zy , para los dos sitios no equivalentes de Zn(II)Co(II)Fumarato. Las líneas negras representan la variación angular del factor K^2 calculado con los datos de la Tabla 5.6, para un sitio de Co(II), y las líneas grises representan la variación angular del factor g^2 del sitio relacionado por simetría. En el plano asimétrico zx ambas líneas coinciden.

En la Tabla 5.6 se muestran las componentes del tensor \mathbf{A} obtenidas por ajuste de la ecuación (5.2) a los datos mostrados en la Figura 5.17. El error relativo S_E en los parámetros fue estimado dividiendo la raíz cuadrada σ_A de la desviación estándar del factor K^2 . El error relativo S_E se propagó por igual a todos los componentes del tensor \mathbf{A} y sus autovalores. No se tuvo en cuenta el error en los parámetros del tensor \mathbf{g}' utilizado en el ajuste, ya que la precisión en la determinación de éste es al menos dos órdenes de magnitud superior que la precisión en la determinación de \mathbf{A} , como se puede apreciar de la comparación de los errores absolutos listados en las Tablas 5.5 y 5.6.

Las componentes del tensor \mathbf{A} son similares a las encontradas por otros autores (Bencini y col. 1980b; Foglio y Barberis 2006). En compuestos de simetría tetragonal o rómbica los tensores \mathbf{g}' y \mathbf{A} deben tener los mismos ejes principales. En Zn(II)Co(II)Fumarato los tensores \mathbf{g}' y \mathbf{A} son aproximadamente axiales y cercanamente coincidentes, lo que sugiere una alta simetría desde el punto de vista magnético. Esto no se ve reflejado en las direcciones de los autovectores, los cuales no coinciden con direcciones de enlace, sobre todo para g'_3 y A_3 .

Tabla 5.6. Componentes, autovalores, autovectores del tensor **A** (MHz) molecular de Zn(II)Co(II)Fumarato y ángulos entre los autovectores de los tensores **g'** y **A**. En las componentes *xy* y *zy* el signo de arriba corresponde a los autovectores *a_i* y el signo de abajo a los autovectores *b_i*.

$A_{xx} = 229(17)$	$\sigma_{A^2} = 628 \text{ MHz}^2$	
$A_{yy} = 237(18)$	$\sigma_A = 25 \text{ MHz}$	
$A_{zz} = 365(28)$	$s_E = \sigma_A / \sqrt{A^2} = 0.0767$	
$A_{xy} = \mp 126(10)$		
$A_{zx} = 5.9(4)$		
$A_{zy} = \pm 18(1)$		
$A_1 = 353(27)$	$a_1 = [0.6015, -0.5654, 0.5644]$	$b_1 = [-0.6015, -0.5654, -0.5644]$
$A_2 = 373(28)$	$a_2 = [0.3562, -0.4425, -0.8230]$	$b_2 = [0.3562, 0.4425, -0.8230]$
$A_3 = 105(8)$	$a_3 = [-0.7151, -0.6960, 0.0648]$	$b_3 = [-0.7151, 0.6960, 0.0648]$
Ángulos		
$a_3\text{-}g_3 = 174.5^\circ (5.5^\circ)$		
$a_1\text{-}g_1 = 54.1^\circ$	$a_2\text{-}g_1 = 143.6^\circ (36.4^\circ)$	
$a_1\text{-}g_2 = 36.36^\circ$	$a_2\text{-}g_2 = 53.8^\circ$	

5.5 Interacciones magnéticas entre iones Co(II).

5.5.1 Análisis de los satélites correspondientes a pares.

Los espectros de monocristal muestran, además de las resonancias correspondientes a los iones Co(II) aislados, grupos de líneas “satélites” de baja intensidad a ambos lados de los octetos principales, con una separación hiperfina de aproximadamente la mitad de la de los paquetes principales. En la mayoría de los espectros los grupos de líneas satélites están parcialmente solapados con los espectros principales, por lo que en general se distinguen entre 4 y 10 líneas. Estos satélites corresponden a las señales de iones Co(II) interactuantes que surgen cuando dos iones Co(II) sustituyen iones Zn(II) adyacentes. La relación entre las cantidades de pares y de iones Co(II) aislados es aproximadamente proporcional a la relación Co:Zn. Cada ión Co(II) se encuentra rodeado de cuatro primeros vecinos, dos tipo A y dos tipo B, por lo que en principio las resonancias satélites pueden ser una superposición de cuatro tipos de pares diferentes. Debido a este hecho, al solapamiento de las señales de los satélites con las resonancias principales y a la falta de resolución de las primeras para muchas orientaciones, no fue posible realizar un análisis detallado de su variación angular ni por lo tanto determinar los tensores que definen las interacciones. En cambio intentamos,

mediante simulaciones de los distintos pares posibles considerando puramente interacción dipolar magnética y también incluyendo intercambio anisotrópico, reproducir cualitativamente los satélites para algunas orientaciones del campo magnético y estimar un orden de magnitud para las interacciones Co(II)-Co(II).

En la Figura 5.18 se muestran los espectros correspondientes a 0° , 10° , 20° y 30° en el plano zx con escala ampliada para permitir la observación de los satélites, junto con simulaciones de espectros de iones Co(II) tipo A y B interactuantes.

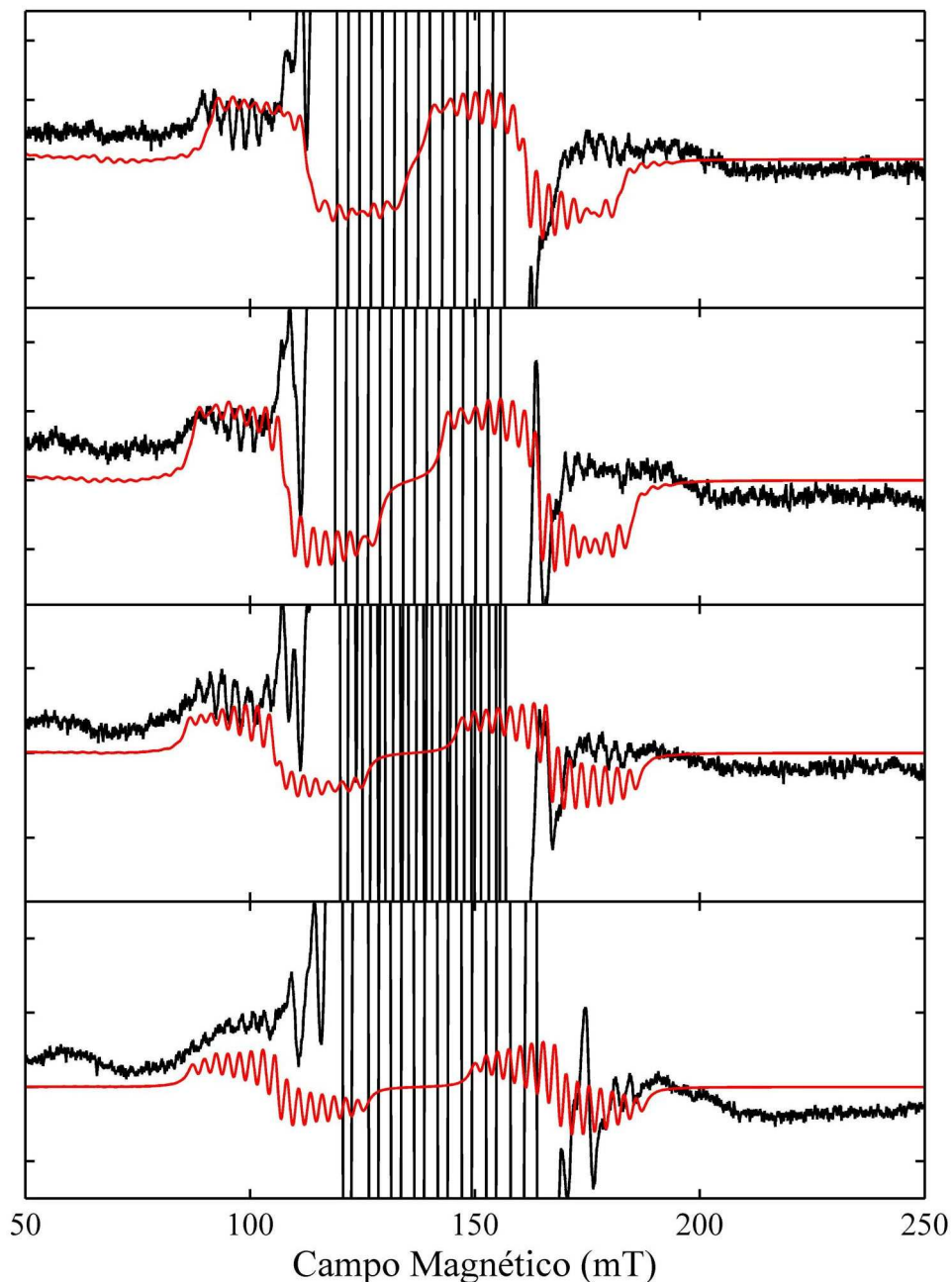


Figura 5.18. Espectros de EPR adquiridos para los ángulos 0° , 10° , 20° y 30° en el plano zx de Zn(II)Co(II)Fumarato (negro) con escala ampliada para mostrar las resonancias satélites y simulaciones rojos de espectros de pares de iones Co(II) A y B interactuantes. Los detalles de la simulación se indican en el texto.

Las simulaciones de los espectros de la Figura 5.18 fueron realizadas asumiendo que los satélites en este plano surgían de pares A–A o A–B. El Hamiltoniano que se escribe a continuación corresponde a interacciones A–B, debiéndose reemplazar B por A para obtener el caso A–A.

$$\hat{H}_{AB} = \mu_B (\mathbf{S}'_A \cdot \mathbf{g}'_A + \mathbf{S}'_B \cdot \mathbf{g}'_B) \cdot \mathbf{B} + \mathbf{S}'_A \cdot \frac{(\mathbf{A}_A \cdot \mathbf{I}_A + \mathbf{A}_B \cdot \mathbf{I}_B)}{2} + \mathbf{S}'_B \cdot \frac{(\mathbf{A}_A \cdot \mathbf{I}_A + \mathbf{A}_B \cdot \mathbf{I}_B)}{2} + \mathbf{S}'_A \cdot \mathbf{J}_{1/2} \cdot \mathbf{S}'_B$$

donde todos los parámetros tienen sus significados habituales. El tensor de acoplamiento $\mathbf{J}_{1/2}$ posee el subíndice 1/2 para indicar que consiste en un acoplamiento entre los espines efectivos $S' = 1/2$, y la razón de esta nomenclatura se explicará en la sección siguiente. El tensor $\mathbf{J}_{1/2}$ empleado en las simulaciones contiene tres contribuciones. La parte isotrópica, $J_{1/2}^{iso} = 1500 \text{ MHz}$ (0.05 cm^{-1}), fue fijada según la relación $J_{1/2}^{iso} = -(3/2)J_{1/2,z}$ (ver debajo); esta interacción no influye en los espectros ya que en el plano zx los iones son equivalentes. La parte anisotrópica incluyó la interacción dipolar y el intercambio anisotrópico. La interacción dipolar magnética fue calculada utilizando la aproximación de dipolo puntual y los tensores \mathbf{g}' efectivos de cada sitio. El tensor de intercambio anisotrópico fue tomado como variable para simular los espectros, considerándolo axial y de traza nula. Una tercera contribución denominada intercambio antisimétrico fue despreciada en nuestro análisis. Los espectros fueron razonablemente simulados considerando que la interacción se da entre iones tipo A y B con los siguientes valores para el tensor de intercambio anisotrópico: $J_{1/2,x} = 500 \text{ MHz}$, $J_{1/2,y} = 500 \text{ MHz}$ y $J_{1/2,z} = -1000 \text{ MHz}$. La no inclusión de la interacción dipolar produce espectros similares a los mostrados con los siguientes valores de \mathbf{J}_{ani} , $J_{1/2,x} = 1500 \text{ MHz}$, $J_{1/2,y} = 1500 \text{ MHz}$ y $J_{1/2,z} = -3000 \text{ MHz}$ y $J_{1/2}^{iso} = 4500 \text{ MHz}$ (0.05 cm^{-1}), lo que determina un límite máximo para esta interacción. Todos los intentos de simular estos satélites a partir de considerar pares A–A no produjeron resultados satisfactorios. La conclusión preliminar que obtenemos a partir de estos estudios es que la componente z del intercambio anisotrópico entre iones A–B se encuentra en el rango $J_{1/2,z} = -(1000-3000) \text{ MHz}$. Si bien es evidente que las líneas satélite se originan a partir de pares interactuantes de iones Co(II), nuestro análisis contiene muchas aproximaciones y debe considerarse tentativo.

5.5.2 Anisotropía del intercambio entre espines efectivos $S' = 1/2$.

Las simulaciones de los espectros de pares en Zn(II)Co(II)Fumarato descriptas arriba, así como el análisis de los anchos de línea en Co(II)Fumarato que se realizará en la siguiente sección, requieren del análisis del intercambio entre espines efectivos $S' = 1/2$, y de la consideración de la anisotropía de este intercambio. Por otro lado, el análisis de los resultados de magnetización y susceptibilidad magnética requirió de la inclusión de interacciones isotrópicas entre espines reales $S = 3/2$. Para poder comparar los resultados obtenidos a partir de ambos enfoques es necesario comprender cómo se relaciona el intercambio real entre espines $S = 3/2$ y el intercambio efectivo entre espines $S' = 1/2$.

Como los iones Co(II) de alto spin poseen un estado fundamental orbital con momento angular distinto de cero y debido a esto su tensor g' efectivo es anisotrópico, cuando dos iones Co(II) interactúan a través de intercambio electrónico es de esperar que este también sea anisotrópico (Bencini y Gatteschi 1990). Esta anisotropía surge del efecto combinado de la repulsión interelectrónica entre funciones de onda antisimétricas, el campo cristalino y el acoplamiento spin-órbita. La anisotropía del intercambio entre dos espines efectivos $S' = 1/2$ correspondientes a iones Co(II) de alto spin en un entorno octahédrico con distorsión axial fue discutida por Abragam y Bleaney en la sección 9.3 de su libro (Abragam y Bleaney 1970), basándose en un formalismo anteriormente desarrollado por Abragam y Pryce (Abragam y Pryce 1951).

Un análisis más detallado, incluyendo explícitamente el momento angular orbital y el efecto del campo cristalino fue realizado por Palii y col. (Palii y col. 2003). Estos autores utilizaron un enfoque perturbativo para obtener expresiones para las componentes del tensor \mathbf{J} anisotrópico efectivo que acopla los espines efectivos $S' = 1/2$ correspondientes a dos iones Co(II), y para el tensor g' efectivo de cada ión, a partir del acoplamiento real J en la base de espines reales $S = 3/2$ y de los términos axial y rómbico del campo cristalino. La parte orbital de la base de estados considerados para cada ión Co(II) fue restringida al término ${}^4T_{1g} ({}^4F)$, sobre el cual se aplicó el Hamiltoniano anisotrópico de Figgis (Kahn 1993; Boča 2006), ecuación (5.8). Nuestros resultados no permiten un análisis muy detallado de la anisotropía del intercambio, por lo que no intentaremos aplicar las ecuaciones obtenidas por Palii y col. En cambio utilizaremos un enfoque que consideramos más simple para intentar relacionar los resultados de mediciones magnéticas en los cuales se utilizó una interacción isotrópica entre espines $S = 3/2$ y los resultados de EPR que fueron analizados a partir de

Hamiltonianos con espines efectivos $S' = 1/2$. Para esto realizamos simulaciones de los niveles de energía de un par de iones Co(II) interactuantes utilizando los espines reales y espines efectivos. El Hamiltoniano utilizado en la base $S_1 = S_2 = 3/2$ fue

$$\hat{H}_{3/2} = \sum_{i=1,2} \mu_B \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{B} + D_i(S_{zi}^2 - 5/4) + E_i(S_{xi}^2 - S_{yi}^2) + J_{3/2} \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (5.3)$$

considerando tensores $\mathbf{g}_1 = \mathbf{g}_2$ reales coaxiales con los tensores $\mathbf{D}_1 = \mathbf{D}_2$ y un intercambio $J_{3/2}$ real isotrópico. Los parámetros utilizados fueron $g_{\perp} = 2.50$, $g_{\parallel} = 2.61$, $D = 50 \text{ cm}^{-1}$, $E = 0 \text{ cm}^{-1}$ y $J_{3/2} = 0.1 \text{ cm}^{-1}$, los primeros dos iguales y los últimos dos similares a los determinados a partir de las mediciones magnéticas, excepto D , que se fijó en un valor arbitrario grande comparado con los otros términos, ya que no tiene efecto en las propiedades de los niveles fundamentales. Debido a que cada ión Co(II) con $S = 3/2$ posee cuatro niveles de spin, el producto directo de los estados de los dos iones da lugar a 16 niveles de energía, separados en tres grupos. Debido al parámetro D grande y positivo, los cuatro niveles que componen el grupo fundamental corresponden al producto directo de los estados $M_S = \pm 1/2$ de cada ión Co(II). Estos mismos niveles fueron simulados considerando la interacción de dos espines efectivos $S' = 1/2$, a partir del siguiente Hamiltoniano

$$\hat{H}_{1/2} = \sum_{i=1,2} \mu_B \mathbf{S}'_i \cdot \mathbf{g}'_i \cdot \mathbf{B} + \mathbf{S}'_1 \cdot \mathbf{J}_{1/2} \cdot \mathbf{S}'_2 \quad (5.4)$$

Los autovalores de los tensores \mathbf{g}'_i efectivos calculados a partir de las ecuaciones de Pilbrow fueron $g'_x = 5.00$, $g'_y = 5.00$ y $g'_z = 2.61$. Los tensores \mathbf{g}'_i efectivos fueron axiales ya que no consideramos inicialmente la distorsión rómbica. La simulación y comparación directa de los niveles de energía simulados con ambos modelos para un campo magnético \mathbf{B} situado en las direcciones x , y y z permitió determinar la forma del tensor $\mathbf{J}_{1/2}$ efectivo. Estas simulaciones se muestran en la Figura 5.19. Las líneas negras corresponden a los cuatro niveles del grupo fundamental (separado del siguiente grupo por una energía $2D = 100 \text{ cm}^{-1}$) del modelo de dos espines $S = 3/2$, y las líneas rojas a los cuatro niveles generados con el modelo de espines efectivos $S' = 1/2$.

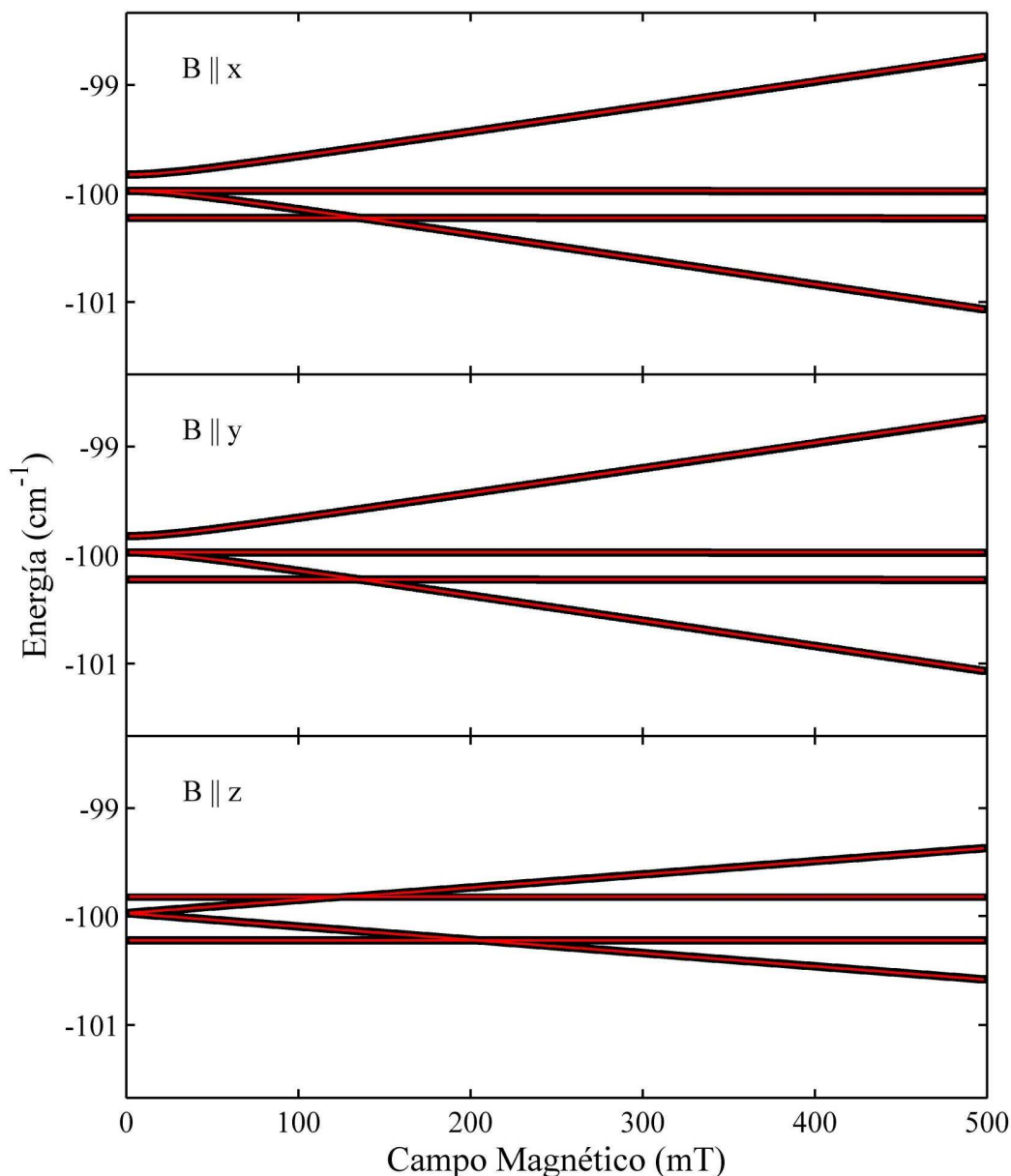


Figura 5.19. Niveles de energía en función del campo magnético, simulados a partir del Hamiltoniano (5.3) (líneas negras) en una base de dos espines $S = 3/2$ interactuantes y a partir del Hamiltoniano (5.4) (líneas rojas) en una base de espines efectivos $S' = 1/2$ interactuantes. Para el dímero de espines $S = 3/2$ se muestran los cuatro niveles correspondientes al grupo fundamental, separado del siguiente grupo por una energía $2D = 100 \text{ cm}^{-1}$. A las energías del dímero de espines $S' = 1/2$ se les restó una energía constante para que coincidieran verticalmente con las primeras. Los parámetros de simulación se indican en el texto.

Los valores de $\mathbf{J}_{1/2}$ efectivo utilizados para calcular las líneas rojas fueron, $J_{1/2,x} = J_{1/2,y} = (0.3 + 0.1) \text{ cm}^{-1}$ y $J_{1/2,z} = (0.3 - 0.2) \text{ cm}^{-1}$. Los valores se escriben de esta manera para señalar que el tensor $\mathbf{J}_{1/2}$ se compone de un parámetro $J_{1/2}^{iso} = 3J_{3/2}$ y un tensor $\mathbf{J}_{1/2}^{ani}$ de traza nula con componentes $J_{1/2,x}^{ani} = J_{1/2,y}^{ani} = J_{3/2}$ y $J_{1/2,z}^{ani} = -2J_{3/2}$. Las simulaciones realizadas para distintos valores de $J_{3/2}$ muestran que estas relaciones son válidas en el rango $-2 \text{ cm}^{-1} < J_{3/2} < 2 \text{ cm}^{-1}$, y que para valores absolutos mayores se

empiezan a desviar levemente, pero estas desviaciones no dependen de D para $D \gg J_{3/2}$.

La conclusión de este análisis es que un intercambio isotrópico que acopla dos espines reales $S = 3/2$, (serían esperables efectos similares para otros iones diferentes con spin $S > 1/2$), cuyas propiedades magnéticas son anisotrópicas debido al ZFS , genera un efecto anisotrópico en los niveles de energía, los cuales, si se modelan utilizando espines efectivos, requieren de la definición de un intercambio anisotrópico. Hay que tener en cuenta que para iones con momento angular orbital en su estado fundamental, como el ión Co(II) de alto spin, debido al acoplamiento spin-órbita el intercambio real $J_{3/2}$ puede ser intrínsecamente anisotrópico, de la misma manera que el tensor \mathbf{g} real es anisotrópico en sí mismo. Esta anisotropía intrínseca en el intercambio real sería aumentada o modificada al utilizar un intercambio efectivo $\mathbf{J}_{1/2}$. No pretendemos con este análisis deducir expresiones generales que relacionen ambos esquemas, a la manera de las ecuaciones de Pilbrow para el tensor \mathbf{g}' efectivo del ión Co(II), sino solamente mostrar que el efecto ocurre, y debería ser tenido en cuenta cuando se analicen interacciones magnéticas entre iones con espines $S > 1/2$ y anisotropía causada por ZFS , como Co(II), Ni(II) o Fe(III). Es necesario decir que las simulaciones de los niveles de energía y las relaciones entre $J_{3/2}$ y $\mathbf{J}_{1/2}$ fueron obtenidas con $E_1 = E_2 = 0 \text{ cm}^{-1}$, y que cuando se añadió una distorsión rómbica al ZFS de los iones Co(II) los niveles de energía no pudieron ser reproducidos exactamente añadiendo un término de rombicidad al tensor $\mathbf{J}_{1/2}$, ni por expresiones similares a las obtenidas por Pilbrow para el tensor \mathbf{g}' efectivo del ión Co(II). Para encontrar expresiones analíticas para los componentes del tensor $\mathbf{J}_{1/2}$ se deberían obtener expresiones analíticas para los autovalores del Hamiltoniano (5.3), y comparar las expresiones de los cuatro autovalores fundamentales con los obtenidos para el Hamiltoniano (5.4). Debido a que el Hamiltoniano (5.3) actúa sobre 16 estados, probablemente no pueda ser diagonalizado analíticamente, excepto tal vez en algún caso especial, y se deba recurrir a la teoría de perturbaciones.

5.5.3 Condición de colapso por intercambio.

El colapso de dos resonancias a frecuencias ω_1 y ω_2 , semiseparadas por $\delta = |\omega_1 - \omega_2|/2$ ocurre cuando la frecuencia de intercambio ω_{ex} es aproximadamente igual o mayor a δ ($\omega_{ex} \geq \delta$) (Anderson 1954). Debido a que en los espectros de EPR de monocristal de Co(II)Fumarato no se observan señales correspondientes a los dímeros no equivalentes

tipo A y B, y solo una única resonancia, la frecuencia de intercambio ω_{ex}^{AB} debe ser mayor a la máxima semiseparación entre resonancias de sitios no equivalentes. Esto ocurre para los espectros a 45° y 135° en el plano xy , cuyos centros B_1 y B_2 están separados aproximadamente 110 mT. Teniendo en cuenta que $\omega_{ex}^{AB} \sim 2J_{1/2,AB}^{iso}$ (cada ión Co(II) tipo A tiene dos primeros vecinos tipo B),

$$2J_{1/2,AB}^{iso} > \frac{\Delta B}{2} g_M \mu_B / h$$

El valor de g_M que corresponde tomar para calcular la diferencia de energía es el correspondiente al promedio de g_1 y g_2 (que no es igual, en particular cuando la diferencia de factores g es importante, al valor calculado a partir de $B_0 = (B_1 + B_2)/2$). Para estas orientaciones $g_M \sim 4.25$, lo que permite calcular $2J_{1/2,AB}^{iso} > 3250 \text{ MHz} \sim 0.11 \text{ cm}^{-1}$. Debido a que solo se observa una resonancia para todas las orientaciones de Co(II)Fumarato no podemos realizar un análisis del fenómeno de colapso por intercambio tan detallado como hicimos en el caso de Cu(tda)phen, y deberemos limitarnos a analizar cualitativamente el fenómeno. En la sección 5.5.1 se obtuvo el intervalo $|J_{1/2,z}| = 1000\text{-}3000 \text{ MHz}$ para la componente principal del intercambio anisotrópico entre iones A y B, la cual de acuerdo a las relaciones entre las componentes de $\mathbf{J}_{1/2}$ y $J_{1/2,iso}$ obtenidas en la sección 5.5.2 permitiría estimar el rango $1500 \text{ MHz} < J_{1/2,AB}^{iso} < 4500 \text{ MHz}$, dentro del cual cae la condición de colapso obtenida para las resonancias de los dímeros no equivalentes.

Los espectros de monocristal de Co(II)Fumarato que se muestran en la Figura 5.12 presentan una sola resonancia para todas las orientaciones, con un ancho en el rango 50-90 mT. La variación angular de los anchos de línea en los planos xy , zx y zy se muestran a continuación en la Figura 5.20.

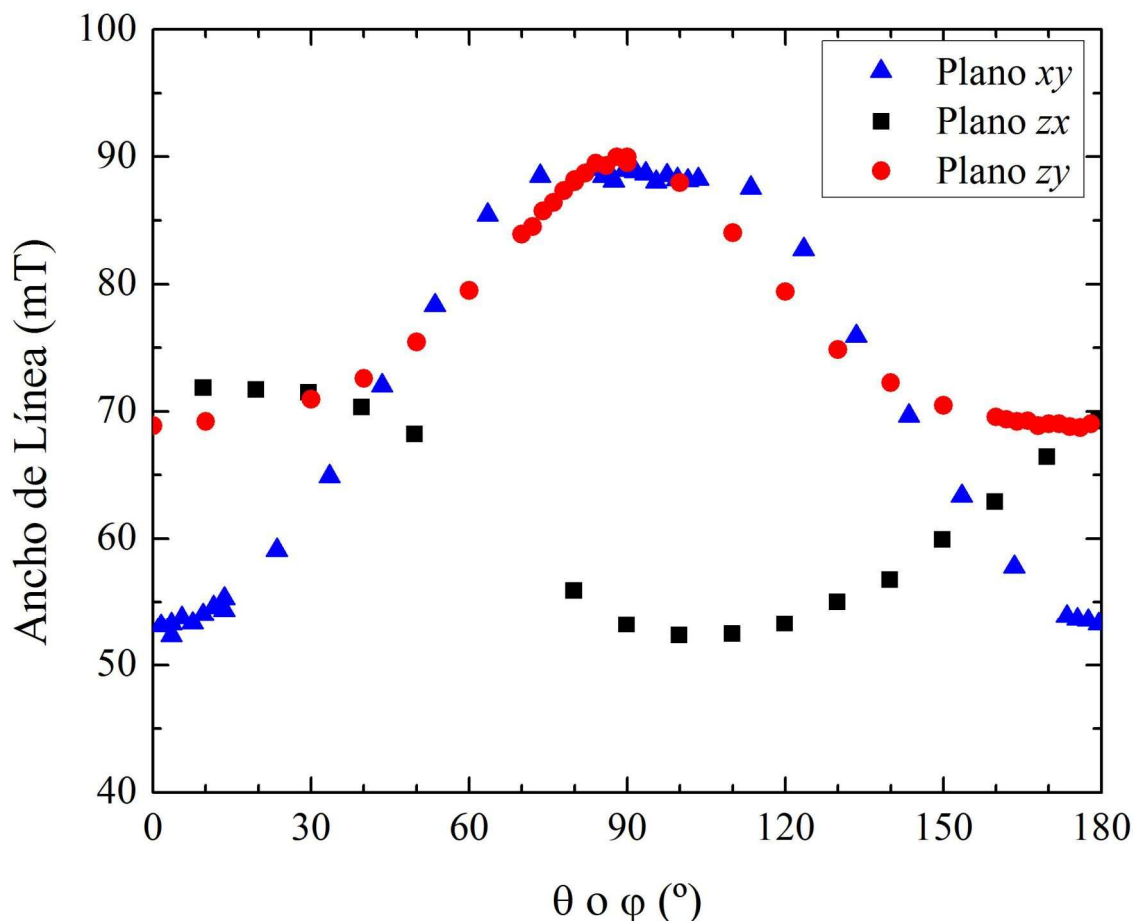


Figura 5.20. Variación angular de los anchos de línea de las resonancias observadas en los espectros de monocristal de Co(II)Fumarato en los planos cristalinicos xy , zx y zy .

El ancho de línea de la resonancia colapsada por intercambio está dado aproximadamente por (Anderson 1954; Gennaro y col. 1987)

$$\Gamma = \frac{\sum_i M2_i + \delta^2}{\omega_e} \tag{5.5}$$

donde $M2_i$ son los segundos momentos de todas las interacciones no resueltas que pueden ensanchar a la resonancia. En este caso las más importantes son la interacción hiperfina, dipolar e intercambio anisotrópico, que estimaremos muy aproximadamente, y δ sería la semiseparación entre los centros de los octetos no equivalentes, observados en los espectros de monocristal de Zn(II)Co(II)Fumarato. A continuación estimaremos los segundos momentos de las interacciones mencionadas.

En primer lugar se encuentra la interacción hiperfina no resuelta que, si se analiza a partir de los espectros de Zn(II)Co(II)Fumarato, adquiere valores entre 28 y 37 mT, correspondientes con los valores mínimo y máximo, respectivamente, del tensor \mathbf{g}' efectivo. En segundo lugar se encuentra la interacción dipolar magnética entre los iones

Co(II), la cual debe ser calculada asumiendo un modelo de dipolo puntual. La ecuación que hemos mostrado en el Capítulo teórico es (Weil y Bolton 2007)

$$\mathbf{D}_{12} = \frac{\mu_0 \mu_B^2}{4\pi r^3} (\mathbf{g}_1^T \cdot \mathbf{g}_2 - 3(\mathbf{g}_1^T \cdot \mathbf{e}_r)(\mathbf{e}_r^T \cdot \mathbf{g}_2)) \quad (5.6)$$

donde todas las variables tienen los significados habituales. Normalmente se suelen tomar los tensores \mathbf{g} como isotrópicos, usando su valor medio. Para los iones Cu(II) o para radicales orgánicos las componentes de \mathbf{g} no difieren mucho de 2 por lo que las distintas elecciones suelen dar tensores \mathbf{D}_{12} muy similares. Pero para el ión Co(II) la anisotropía en \mathbf{g}' es muy importante, y es posible que el tensor \mathbf{D} que conecta dos iones Co(II) de alto spin a una distancia r posea una magnitud considerablemente mayor que para dos iones Cu(II) a la misma distancia. A su vez, similarmente a lo que hemos analizado en la sección 5.5.2, la forma dada en la ecuación (5.6) para el tensor \mathbf{D}_{12} es válida como está escrita para los espines reales $S = 3/2$. No es claro que la misma forma pueda ser empleada entre spines efectivos $S' = 1/2$, utilizando los tensores \mathbf{g}' efectivos en la expresión de \mathbf{D}_{12} . Por esta razón no intentaremos calcular el segundo momento de la interacción dipolar, como hicimos en el Capítulo 4 para Cu(tda)phen, y solo buscaremos definir límites aproximados. Para Co(II)Fumarato la distancia Co-Co varía entre 5 y 6 Å. Si se utiliza un valor de $g' \sim 4.2$ (aproximadamente el promedio de las componentes del tensor \mathbf{g}' efectivo de Co(II)Fumarato), se obtendría una interacción dipolar máxima $D_r = 0.06 \text{ cm}^{-1}$, siendo r la dirección Co-Co (para obtener el valor de $D_r(\text{mT})$ habría que realizar la multiplicación $D_r(\text{cm}^{-1}) \cdot hc/g' \mu_B$, con $g' \sim 4.2$, y se obtendría $D_r \sim 30 \text{ mT}$). Considerando que los valores del tensor \mathbf{g}' van de 2.6 hasta 5.1, sería posible que en algunas direcciones D alcanzara $\sim 35 \text{ mT}$. La última interacción importante es el intercambio entre iones Co(II), cuya parte anisotrópica contribuye al ancho de línea al igual que la interacción dipolar magnética, y la parte isotrópica puede producir colapso por intercambio. Si nos guiamos por los cálculos realizados en la sección 5.5.2, y utilizamos el intervalo de $0.28 \text{ cm}^{-1} < zJ_{3/2} < 0.47 \text{ cm}^{-1}$ obtenido de las mediciones magnéticas, asumiendo momentáneamente que las interacciones con los 5 vecinos (3 vecinos conectados a través de puentes de H y 2 vecinos a través del ligando fumarato) son idénticas podemos estimar $J_{3/2} = 0.055\text{-}0.95 \text{ cm}^{-1}$, a partir del cual estimamos que la parte isotrópica del intercambio efectivo es $J_{1/2}^{iso} = 0.16\text{-}0.3 \text{ cm}^{-1} = 4800\text{-}9000 \text{ MHz}$, y la componente $|J_{1/2,z}^{ani}|$ es $0.1\text{-}0.2 \text{ cm}^{-1} = 3000\text{-}6000 \text{ MHz}$. Asumiendo un valor promedio de $g' \sim 4.2$, calculamos $J_{1/2}^{iso} \sim 80\text{-}150 \text{ mT}$ y $J_{1/2,z}^{ani} = 50\text{-}100 \text{ mT}$.

Por último queda la semiseparación δ , que en el plano xy es 0 mT en los ejes x e y y alcanza un valor máximo de 58 mT a 45° y 135° . Si esta separación fuera una contribución importante al ancho de línea, sería esperable que en el plano xy de Co(II)Fumarato el ancho de línea fuera mayor cerca de 45° y 135° que para otras orientaciones. En cambio puede verse en la Figura 5.20 que el ancho de línea Γ es 53 mT en el eje x y asciende monótonamente hasta 88 mT en el eje y (b). Por lo tanto concluimos que la separación entre las resonancias de iones no equivalentes no es importante en comparación con las otras fuentes de ensanchamiento. La constante ω_{ex} se calcula como $\omega_{ex} = z \cdot J_{1/2}^{iso} = 400-750$ mT, con $z = 5$ primeros vecinos. Las interacciones dipolares y de intercambio anisotrópico deben ser sumadas tensorialmente, pero de manera consistente con las múltiples aproximaciones que hemos realizado hasta aquí, simplemente multiplicaremos estas interacciones por el número de vecinos, que para la interacción dipolar son los 4 iones Co(II) más cercanos y para el intercambio anisotrópico los $z = 5$ vecinos considerados. De esta manera el ancho de línea debería estar dado por

$$\Gamma = \frac{M2_{hf} + 4 \cdot M2_{dip} + 5 \cdot M2_{J_{1/2}^{ani}}}{\omega_{ex}}$$

Los segundos momentos suman $(37 \text{ mT})^2 + 4 \cdot (30 \text{ mT})^2 + 5 \cdot (50-100 \text{ mT})^2 = 17000-55000 \text{ mT}^2$, y con $\omega_{ex} = 400-750$ mT obtenemos $\Gamma = 42-73$ mT. El límite inferior fue calculado tomando el valor de $zJ_{3/2}$ proveniente de la magnetización y el límite superior corresponde al valor proveniente de la susceptibilidad magnética. Ambos extremos coinciden razonablemente en el orden de magnitud de los anchos de línea observados en Co(II)Fumarato, y el valor máximo $\Gamma = 73$ mT es prácticamente el valor medio de los anchos de línea experimentales. Se debe señalar que la principal fuente de ancho es el intercambio anisotrópico, y que si se desprecian las otras interacciones, se obtiene $\Gamma \sim (J_{1/2,z}^{ani})^2 / J_{1/2}^{iso} = (2/3) J_{3/2}$. Esto parece sugerir que cuanto mayor es el intercambio isotrópico real mayor va a ser el ancho de línea, por lo menos dentro de las limitaciones del análisis realizado en la sección 5.5.2. Si bien no conocemos estudios donde se haya analizado específicamente este fenómeno, en compuestos magnéticamente concentrados de Co(II) el ancho de línea suele ser muy grande (Bencini y col. 1980a; Bencini y col. 1980b; Fukui y col. 1995; Rizzi y col. 2003). Estudios de EPR realizados en monocristales de ZnO dopado con Co(II) para distintas relaciones Co:Zn (Sati y col. 2007) revelaron que para una dirección determinada del campo

magnético **B** en la cual se observaba un paquete de 8 líneas que abarcaba ~ 11 mT en cristales en los cuales la relación Co:Zn era 1:1000, al aumentar la concentración a 3:1000 y luego a 18:1000 estas resonancias convergían en una sola, con un ancho aproximado de 12.5 mT y aparecían a cada lado satélites que los autores asignaron a dos constantes de acoplamiento J diferentes. Al aumentar más la concentración la resonancia se ensanchaba cada vez más, hasta un ancho de ~ 25 mT para una relación 75:1000 Co:Zn. Los autores sugirieron que el ensanchamiento se debe a una combinación de interacción dipolar magnética e intercambio anisotrópico. Este efecto sería esperable si, como hemos señalado en la sección 5.5.2, la relación entre las componentes del tensor $\mathbf{J}_{1/2}^{ani}$ y el intercambio isotrópico $J_{1/2}$ fuera constante.

5.5.4 Estimación del intercambio asociado a los caminos químicos en Co(II)Fumarato.

El análisis de las secciones precedentes y de los resultados de los ajustes de magnetización y susceptibilidad magnética permite obtener las siguientes conclusiones. El intercambio isotrópico efectivo entre sitios A y B se encuentra en el rango 1500 MHz (0.05 cm^{-1}) $< J_{1/2,AB}^{iso} < 4500$ MHz (0.15 cm^{-1}) (de aquí en adelante nos referimos a valores absolutos), lo que implica que el intercambio real $J_{3/2,AB}^{iso}$ se encuentra aproximadamente en el rango $0.0166 \text{ cm}^{-1} < J_{3/2,AB}^{iso} < 0.05 \text{ cm}^{-1}$. Debido a que cada ión Co(II) tipo A(B) tiene dos vecinos tipo B(A), la suma de estas constantes de intercambio cae en el rango $0.033 \text{ cm}^{-1} < 2J_{3/2,AB}^{iso} < 0.1 \text{ cm}^{-1}$. El intercambio entre iones Co(II) dentro de la aproximación de campo molecular determinado a partir del ajuste de mediciones magnéticas fue $0.28 \text{ cm}^{-1} < zJ < 0.47 \text{ cm}^{-1}$. Este intercambio puede considerarse aproximadamente la suma de los intercambios promedio con z vecinos. Si se considera que el único camino relevante es a través de los puentes de H descritos en la sección 5.2.2, $z = 3$, y $zJ \sim J_{AA} + 2J_{AB}$ (en todos los casos los valores de J corresponden a $J_{3/2}^{iso}$). A partir de los valores obtenidos para J_{AB} , podemos estimar J_{AA} en el rango $0.18 \text{ cm}^{-1} < J_{AA} < 0.436 \text{ cm}^{-1}$, valores mayores al intervalo de J_{AB} . Esto no parece razonable porque como analizamos en la sección 5.2.2, las distancias Co-Co entre iones A y B eran más pequeñas (~ 5 Å) que entre los iones A y A conectados por puentes de H (~ 5.3 Å), y a su vez existen tres puentes de H, con distancias O-O ~ 2.7 - 2.86 Å entre iones A y B, mientras que existen dos puentes de H con distancia O-O = 2.932 Å entre los iones A y A₂' mostrados en la Figura 5.5. Esto sugiere que los aniones fumarato, que conectan iones Co(II) del mismo tipo (A o B) transmiten un intercambio

no despreciable. Si este fuera el caso $zJ \sim 2J_{AA}(\text{Fum}) + J_{AA}(\text{H}) + 2J_{AB}(\text{H})$. Si asumimos que $J_{AA}(\text{H}) \sim J_{AB}(\text{H})$ (simplemente para establecer un orden de magnitud), obtenemos que $0.06 \text{ cm}^{-1} < J_{AA}(\text{Fum}) < 0.21 \text{ cm}^{-1}$. Es necesario aclarar que los parámetros determinados a partir de EPR y de mediciones magnéticas, en ambos casos indirectamente, ya sea a través de la condición de colapso por intercambio o a través de una aproximación de campo molecular, no deberían ser comparados estrictamente. Sin embargo el análisis anterior sirve para establecer órdenes de magnitud y solamente la comparación con valores obtenidos para otros compuestos con caminos similares puede permitir establecer correlaciones magnetoestructurales generales. Esta comparación se reservará para la Discusión en el Capítulo 6.

5.6 Correlaciones magneto-estructurales para los componentes del tensor g del ión Co(II) de alto spin.

5.6.1 Análisis de resultados reportados por otros autores.

Los resultados obtenidos en la sección 5.4 apuntaron a caracterizar las propiedades magnéticas del ión Co(II) en un entorno octahédrico distorsionado en los compuestos Co(II)Fumarato y Zn(II)Co(II)Fumarato. Para poder interpretar estos resultados es necesario compararlos con los obtenidos por otros autores y enmarcarlos dentro de un modelo apropiado que permita extraer un significado de ellos. A continuación enumeramos las componentes del tensor g' obtenidas por otros autores para compuestos con un entorno de coordinación conocido y para algunas metaloproteínas. En la Tabla 5.7 se incluyen valores de las componentes del tensor g' efectivo para compuestos de Co(II) de distinto número de coordinación, ordenados de mayor a menor, junto con valores de g_{\parallel} , g_{\perp} , E/D , calculados a partir de las expresiones de Pilbrow para el doblete $M_S = \pm 1/2$, g_{prom} (promedio) y g_{med} (mediana). Los compuestos que poseen $E/D > 1/3$ o $g_{\text{prom}} > 4.33$ fueron tabulados pero serán excluidos de las subsiguientes gráficas. La mayoría de los compuestos con $E/D > 1/3$ poseen valores de g'_1 (máximo) $> g'_2 \sim g'_3$, lo que indica transiciones dentro del doblete $M_S = \pm 3/2$, lo que a su vez implica un ZFS negativo. Este tipo de compuestos no serán analizados.

Tabla 5.7. Autovalores del tensor g efectivo, $g_{||}$, g_{\perp} , E/D , g_{prom} (promedio) y g_{med} (mediana) para compuestos de Co(II) con distinto número de coordinación. Abreviaturas: CN (número de coordinación), PT (pseudo tetrahédrica), TD (tetrahédrica distorsionada), T (tetrahédrica), PPC (pseudo piramidal cuadrada), TB (trigonal bipiramidal), PC (piramidal cuadrada), Tg-O (tetragonal octahédrica), Tr-O (trigonal octahédrica), OD (octahédrica distorsionada).

Compuesto	Entorno	Comentarios	g_1	g_2	g_3	$g_{ }$	g_{\perp}	g_{prom}	g_{med}
<hr/>									
CN = 4									
<hr/>									
tetra-n-butilamonio tribromo(quinolina)	Br ₃ N (PT)	Polvo	6.31	2.22	1.60	2.13		3.48	
cobaltato(II) (Bencini y Gatteschi 1977)		Monocristal	6.51	2.33	1.61	2.35		2.90	
							0.315		
diclorobis(trifenilfosfina	O ₂ Cl ₂	Polvo	5.7	3.59	2.16	2.21		3.78	
oxido)cobalto(II) (Bencini y col. 1979a)	(PT)	Monocristal	5.68	3.59	2.07	2.35		3.418	
							0.152		
bis(trifenilfosfina)cobalto(II) dicloruro	P ₂ Cl ₂	Solución	4.6	4.6	2.2	2.2		3.8	
(Makinen y col. 1985)	(PT)	EtOH				2.3		3.597	
		Congelada				0			
[Tris((3,5-dimethyl-1-	N ₃ (pyr)N(Polvo	4.7	4.0	2.05	2.067		3.58	
pyrazolyl)ethyl)amine]cobalt(II)	am) (TD)					2.179		3.37	
Bis(tetraphenylborate) (Banci y col.								0.054	
1982)									
<hr/>									
CoS ₄ (Maganas y col. 2009)									
<hr/>									
Co[(SPPH ₂) ₂ N] ₂	S ₄ (T)	M _S =±3/2	7.12	0.3	0.3				
Co[(SPPH ₂) (SPiPr ₂)N] ₂	S ₄ (T)	Polvo	6.44	2.38	1.65	2.154		3.49	
		EPR,				2.34		2.935	
		monocristal				0.307			
Co(SPh) ₄ (Fukui y col. 1995)	S ₄ (T)	Monocristal	5.68	2.34	1.64	2.0438		3.22	
						2.109		2.7934	
						0.277			
<hr/>									
CoN ₂ Cl ₂ (Idešicová y col. 2012)									
<hr/>									
A			5.076	5.076	2	2		4.05	
								2.538	3.721
							0		
B			4.70	4.70	2.163	2.163		3.854	
	N ₂ Cl ₂	M vs. H y				2.35		3.629	
	(PT)	χ _T vs. T				0			
C			4.604	4.604	2.161	2.161		3.789	
						2.302		3.578	
						0			
<hr/>									
Otros (Tabla II) (Drulis y col. 1985)									
<hr/>									
CsCoCl ₅	Cl ₄		4.60	4.60	2.40	2.40		3.866	
						2.30		3.703	
						0			
Cs ₂ CoCl ₄	Cl ₄		5.81	3.39	2.12	2.32		3.77	
						2.351		3.469	
						0.175			
<hr/>									

cin(CoCl ₄)·2H ₂ O (cin = cinchonina)	Cl ₄		5.57	3.83	2.13	2.228	3.843
						2.376	3.568
						0.123	
(Net ₄) ₂ CoCl ₄	Cl ₄	Σ _g = 13.52	5.44	4.84	3.24	*	
					(2.34)		
Co(Ph ₃ PO) ₂ Cl ₂	O ₂ Cl ₂		5.67	3.59	2.16	2.308	3.807
						2.353	3.53
						0.149	
Co(py) ₂ Cl ₂ (py = piridina)	N ₂ Cl ₂		5.82	2.62	1.77	2.127	3.403
						2.202	2.999
						0.253	
Co(py) ₂ Br ₂	N ₂ Br ₂		5.48	3.74	2.12	2.222	3.78
						2.332	3.515
						0.125	
Co(α-pic) ₂ Cl ₂ (pic = picolinato)	N ₂ Cl ₂		6.14	2.12	1.50	2.017	3.253
						2.206	2.693
						0.324	
[(n-C ₄ H ₉) ₄ N]CoBr ₃ (quin) (quin = quinolina)	NBr ₃		6.31	2.22	1.60	2.134	3.377
						2.275	2.819
						0.32	
Co[H ₂ B(pz) ₂] ₂	N ₄	M _S =±3/2	6.90	1.13	0.95		
Co(H ₂ B[3,4,5(CH ₃) ₃ (pz) ₂]) ₂	N ₄	M _S =±3/2	6.95	1.02	0.85		
Co[(C ₆ H ₅) ₂ B(pz) ₂] ₂	N ₄	M _S =±3/2	7.47	2.28	2.03		
Co(H ₂ B[3,5(CH ₃) ₂ (pz) ₂]) ₂	N ₄	M _S =±3/2	7.35	2.30	2.00		
(Net ₄) ₂ CoCl ₄ (Shankle y col. 1972)	Cl ₄	* Valores Correctos	5.44	4.84	2.34	2.34	4.206
						2.57	3.949
						0.04	
CN = 5							
Co(acac)L ₂ (Bencini y col. 1980b)							
L = 6-metilquinolina	O ₄ N (PPC)		5.665	4.11	1.902	1.967	3.892
						2.464	3.538
						0.106	
L = piridina	O ₄ N (PPC)		5.833	3.919	1.980	2.083	3.91
						2.468	3.56
						0.13	
L = H ₂ O	O ₄ O _w (PPC)		6.84	2.74	1.88	2.371	3.82
						2.526	3.278
						0.285	
Pentakis(Picolin-N-óxido)cobalto(II) perclorato (Bencini y col. 1980c)	O ₃ O ₂ (TB)		5.67	3.53	1.86	1.997	3.686
						2.34	3.339
						0.155	
Nitratotetrakis(metildifenilarsina óxido)cobalto(II) nitrato (Bencini y col. 1979b)	O ₄ O (PC) Polvo Monocrystal (M _S =±3/2)		8.6	1.3	0.9		
			8.6	1.3	0.91		

CN = 6							
Diclorotetrakis(piridina)cobalto(II) (Bencini y col. 1980a)	N ₄ Cl ₂ (Tg-O)	Polvo	4.46	4.46	3.33	3.33	4.0833 2.23 4.0461 0
Diclorotetrakis(pirazol)cobalto(II) (Bencini y col. 1980a)	N ₄ Cl ₂ (Tg-O)	Monocristal	5.83	4.55	2.14	2.183	4.1733 2.608 3.8432 0.0822
CoL _n ²⁺ (Bencini y col. 1983) (H ₂ O) ₆	O ₆ (Tr-O)		5.82	3.44	3.44	3.7499	4.233 2.3638 4.099 0.1713
(pyO) ₆ (piridin N-oxido)	O ₆ (Tr-O)		4.77	4.77	2.26	2.26	3.933 2.385 3.718 0
(apy) ₆ (1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolona)	O ₆ (Tr-O)		4.85	4.85	3.08	3.08	4.26 2.425 4.168 0
(N-MeIz) ₆ (N-metilimidazol)	N ₆ (Tr-O)		4.87	4.87	3.06	3.06	4.266 2.435 4.171 0
(Iz) ₆ (imidazol)	N ₆ (Tr-O)		5.55	3.53	3.53	3.767	4.203 2.306 4.1047 0.148
(en) ₃ (etilendiamina)	N ₆ (Tr-O)		5.0	5.0	2.6	2.6	4.2 2.5 4.0207 0
(bpy) ₃ (bipiridina)	N ₆ (Tr-O)		4.62	4.62	3.16	3.16	4.133 2.31 4.0706 0
Cobalto en huéspedes diamagnéticos (Makinen y col. 1985)							
Mg(acetato) · 4H ₂ O	O ₆		6.03	3.89	2.53	2.6895	4.15 2.5173 3.90 0.1438
Zn(SO ₄) · 7H ₂ O	O ₆		7.11	2.91	2.83	3.5365	4.283 2.6367 3.883 0.2794
Al ₂ O ₃ Sitio 1	O ₆		4.95	4.95	2.92	2.92	4.273 2.475 4.151 0
Al ₂ O ₃ Sitio 2	O ₆		4.86	4.86	2.81	2.81	4.176 2.43 4.0488 0
MgF ₂	F ₆		5.84	4.12	2.14	2.2259	4.033

						2.514	3.72
						0.115	
MgO	O ₆		4.278	4.278	4.278	4.278	4.278
						2.139	4.278
						0	(No va)
Más huéspedes (Foglio y col. 2002)							
Zn ₂ (OH)PO ₄	O ₆ (OD)	polvo	5.89	4.55	2.02	2.0646	4.153
						2.624	3.783
						0.0855	
Mg ₂ (OH)AsO ₄	O ₆ (OD)	polvo	6.22	4.21	2.05	2.1528	4.16
						2.639	3.7723
						0.1285	
Otros huéspedes (Goñi y col. 1998)							
NH ₄ NiPO ₄ · 6H ₂ O	(O _w) ₆	monocristal	5.139	4.909	2.668	2.669	4.238
	(OD)					2.5124	4.0677
						0.015	
Serie CoO ₄ <i>trans</i> -N ₂ (Titiš y col. 2012)							
1	O ₄ N ₂		5.550	4.992	1.992	2	4.178
	(OD)					2.638	3.807
						0.035	
2	O ₄ N ₂		5.871	4.929	1.980	2	4.260
	(OD)					2.707	3.855
		M vs. H				0.058	
3	O ₄ N ₂	y χT vs. T	5.621	5.100	1.994	2	4.238
	(OD)					2.6825	3.852
						0.032	
4	O ₄ N ₂		5.006	4.904	2	2	3.969
	(OD)					2.4775	3.66
						0.007	

Proteínas							
CoLADH (alcohol dehidrogenasa de hígado) (Makinen y Yim 1981)	CN = 4		6.6	2.3	1.6	2.14	3.5
						2.37	2.896
						0.322	
CoLADH-NAD ⁺	CN = 5		4.6	4.6	3.0	3	4.066
						2.3	3.989
						0	
CoLADH-NAD ⁺ -pirazol	CN = 5		4.7	4.7	2.7	2.7	4.033
						2.35	3.907
						0	
CoAAP Sitio 1 (aminopeptidasa Aeromonas proteolytica) (Bennett y Holz 1997a)	CN = 5		5.75	4.50	2.50	2.549	4.25
						2.575	4.01
						0.081	
CoAAP Sitio 2	CN = 5	EPR	6.83	2.95	1.96	2.395	3.91
		Solución				2.561	3.405
		congelada				0.264	
Idem, nuevos estudios (Sitio 1) (Bennett y Holz 1997b)			5.23	3.92	2.20	2.26	3.783
						2.303	3.559
						0.09	
Sitio 2	CN = 5?		6.88	2.75	1.80	2.27	3.81
						2.539	3.24
						0.286	
MβL BcII (Llarrull y col. 2007)	3 N(His)		5.54	3.91	2.35	2.36	3.93
Sitio 1	2 O(H ₂ O)					2.44	3.706
(mayor afinidad)	(CN = 5)					0.11	
Sitio 2	3O(2H ₂ O, Asp)		6.183	3.712	2.434	2.525	4.109
(menor afinidad)	1 S(Cys)					2.65	3.823
	1 N(His)					0.17	
	(CN = 5)						

En la Tabla anterior se calcularon los parámetros g_{prom} , g_{med} , E/D , $g_{||}$ y g_{\perp} , los cuales se grafican en función del número de coordinación en la Figura 5.21, junto con $g_{||}$ versus g_{\perp} . En las gráficas realizadas en función del número de coordinación muchos de los compuestos con número de coordinación 5 corresponden a metaloproteínas donde no se ha determinado la estructura del sitio por cristalografía y se infiere de resultados espectroscópicos. La gráfica de $g_{||}$ versus g_{\perp} sugiere que algunos de estos compuestos corresponden a CN = 6, por lo que las gráficas de los distintos parámetros en función del número de coordinación sirven para comparar los datos de CN = 4 y CN = 6, mientras que los de CN = 5 deben considerarse orientativos o aproximados. Existen muchos menos ejemplos en la bibliografía sobre EPR de compuestos con CN = 5 que sobre los otros números de coordinación.

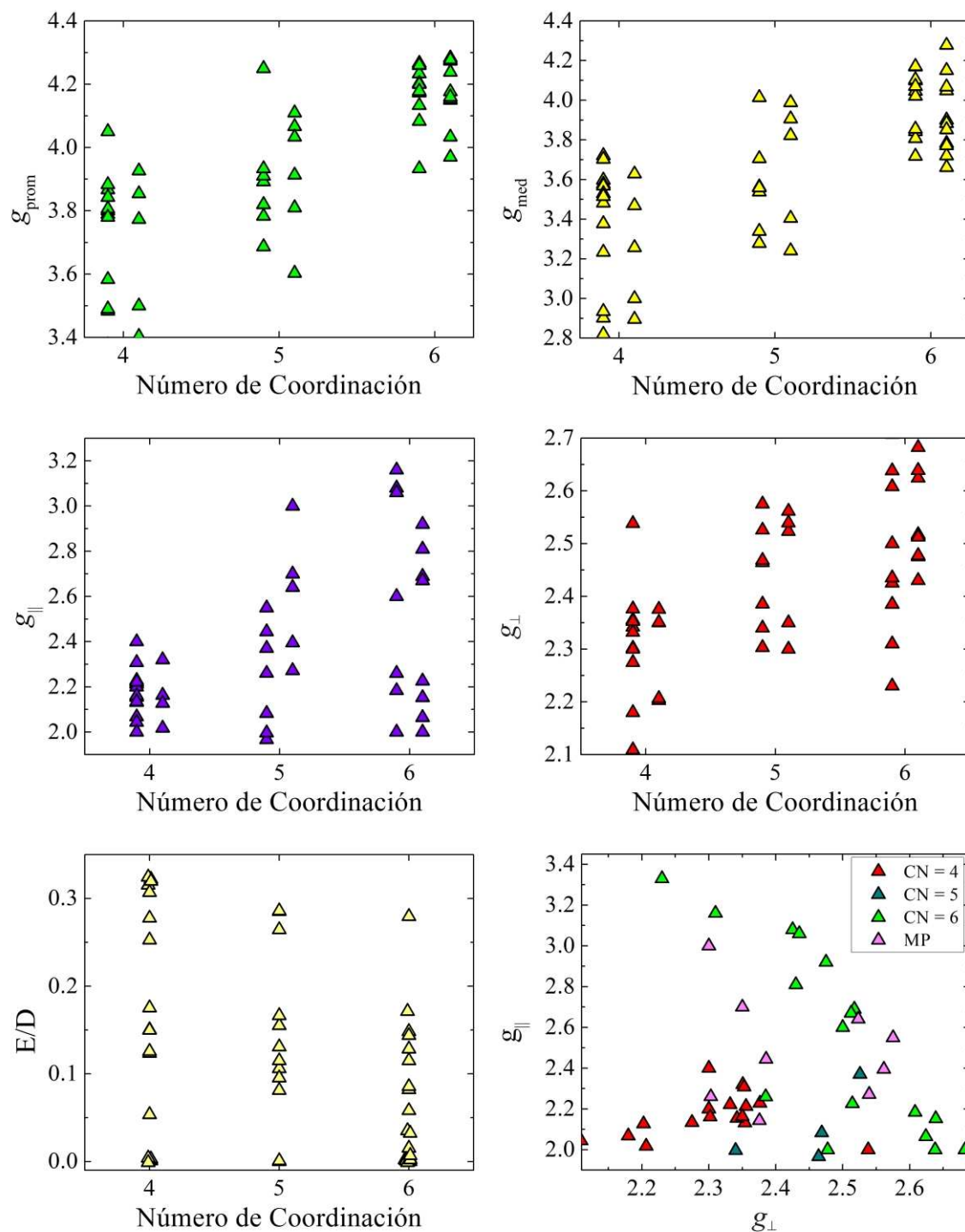


Figura 5.21. Gráficas de g_{prom} , g_{med} , $g_{||}$, g_{\perp} y E/D en función del número de coordinación y de $g_{||}$ vs. g_{\perp} . En esta última gráfica MP significa metaloproteínas.

Algunas de las conclusiones que se desprenden a partir de la distribución de parámetros que se muestra en los gráficos son que el parámetro de rombicidad E/D tiende a ser más cercano a cero para compuestos hexacoordinados, pero no es un criterio suficiente para distinguir el número de coordinación. La gráfica de $g_{||}$ vs. g_{\perp} sí parece ofrecer un criterio para esta distinción. Esta muestra una relación inversa entre estos

parámetros para número de coordinación 6, dada aproximadamente por la relación empírica

$$\frac{g_{\perp}^2 - 2.2}{2.65 - 2.2} + \frac{g_{\parallel}^2 - 2}{3.4 - 2} = 1$$

mientras que para CN = 4, el rango queda acotado a $g_{\parallel} = 2.0-2.4$ junto con $g_{\perp} = 2.2-2.4$. Debido a que las componentes del tensor \mathbf{g}' efectivo dependen linealmente de g_{\parallel} o g_{\perp} los mayores valores de estos parámetros para CN = 6 explican el incremento de g_{prom} con el número de coordinación. A continuación utilizaremos el modelo de campo cristalino desarrollado en el capítulo teórico para interpretar las tendencias observadas en los valores de g_{\parallel} y g_{\perp} y también analizar la magnitud del *ZFS* y su relación con estos parámetros.

5.6.2 Cálculo de parámetros magnéticos a partir de la teoría de campo cristalino.

En el capítulo teórico obtuvimos las expresiones de los estados y de las matrices de energía de los operadores de campo cristalino en la base ${}^4F \oplus {}^4P$, y de los operadores de acoplamiento spin-órbita y Zeeman en la base ampliada que incluye explícitamente los estados de spin. El Hamiltoniano

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Oct} + \hat{V}_{Tet} + \hat{H}_{SO} + \hat{H}_{Zee} \\ &= \sum_{i>j}^3 K \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^3 (Dq/12) \{ \hat{O}_4^0 + 5\hat{O}_4^4 \}_i + \sum_{i=1}^3 (Ds/3) \hat{O}_2^0 - (Dt/12) \hat{O}_4^0_i \\ &\quad + \lambda \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \mu_B (\hat{\mathbf{L}} + g_e \hat{\mathbf{S}}) \cdot \mathbf{B} \end{aligned} \quad (5.7)$$

da lugar a una matriz de 40×40 , que se puede generar a partir de las matrices descritas en el capítulo teórico (Apéndices 3A y 3B) utilizando productos de Kronecker, de la siguiente manera

$$\begin{aligned} \bar{H} &= (\bar{V}_{ee} + \bar{V}_{Oct} + \bar{V}_{Tet}) \otimes \bar{E}_4 + \lambda (\bar{L}_z \otimes \bar{S}_z + \frac{1}{2} (\bar{L}_+ \otimes \bar{S}_- + \bar{L}_- \otimes \bar{S}_+)) \\ &\quad + \mu_B \sum_{u=x,y,z} (\bar{L}_u \otimes \bar{E}_4 + g_e \bar{E}_{10} \otimes \bar{S}_u) B_u \end{aligned}$$

donde las barras encima de los símbolos indican las matrices generadas aplicando los operadores asociados a la base de estados, λ es la constante de acoplamiento spin-órbita de tres electrones (-170 cm^{-1} sin covalencia), μ_B es el magnetón de Bohr, g_e es el factor g del electrón libre, B_u es la componente del campo magnético externo en la dirección $u = x, y$ o z , y E_4 y E_{10} son las matrices identidad de dimensión 4 y 10, respectivamente.

Esta matriz puede ser diagonalizada numéricamente para distintas orientaciones y magnitudes del campo magnético y distintos valores de los parámetros Dq , Ds y Dt , dando lugar a niveles de energía que son funciones de los parámetros elegidos. De esta manera se puede realizar una correlación numérica entre los componentes del tensor \mathbf{g} efectivo o del *zero-field splitting* del ión Co(II) de alto spin y los parámetros del campo cristalino arriba mencionados. En lo que sigue se utilizarán según el contexto los subíndices xy o \perp y z o \parallel , indistintamente.

Tomando un valor de $Dq \sim -1000 \text{ cm}^{-1}$ y $E(^4P) \sim 13000 \text{ cm}^{-1}$, se calculó la separación $2D$ en función de Ds para distintos valores de Dt , en unidades de números de onda. Debido a que los autovalores se encuentran ordenados y se tomó la diferencia de energías entre el tercer y el segundo nivel para calcular $2D$, esta diferencia de energía siempre es positiva. El signo de D se tomó como positivo cuando $g'_z < g'_{xy}$, y negativo cuando ocurre lo contrario, de manera correspondiente a las simulaciones realizadas en la Figura 3.2. Las simulaciones fueron restringidas solamente a juegos de parámetros que produjeron D positivos y $g'_z < g'_{xy}$. Se encontró que había tanto rangos de valores de Ds y Dt positivos (compresión tetragonal) como negativos (elongación tetragonal) que generaban esta situación, y por lo tanto todas las gráficas generadas se realizaron para ambas situaciones (compresión y elongación). En la Figura 5.22 se grafica la variación de $2D$ en función de Ds para distintos valores de Dt , correspondientes a una compresión tetragonal (panel superior) y una elongación tetragonal (panel inferior).

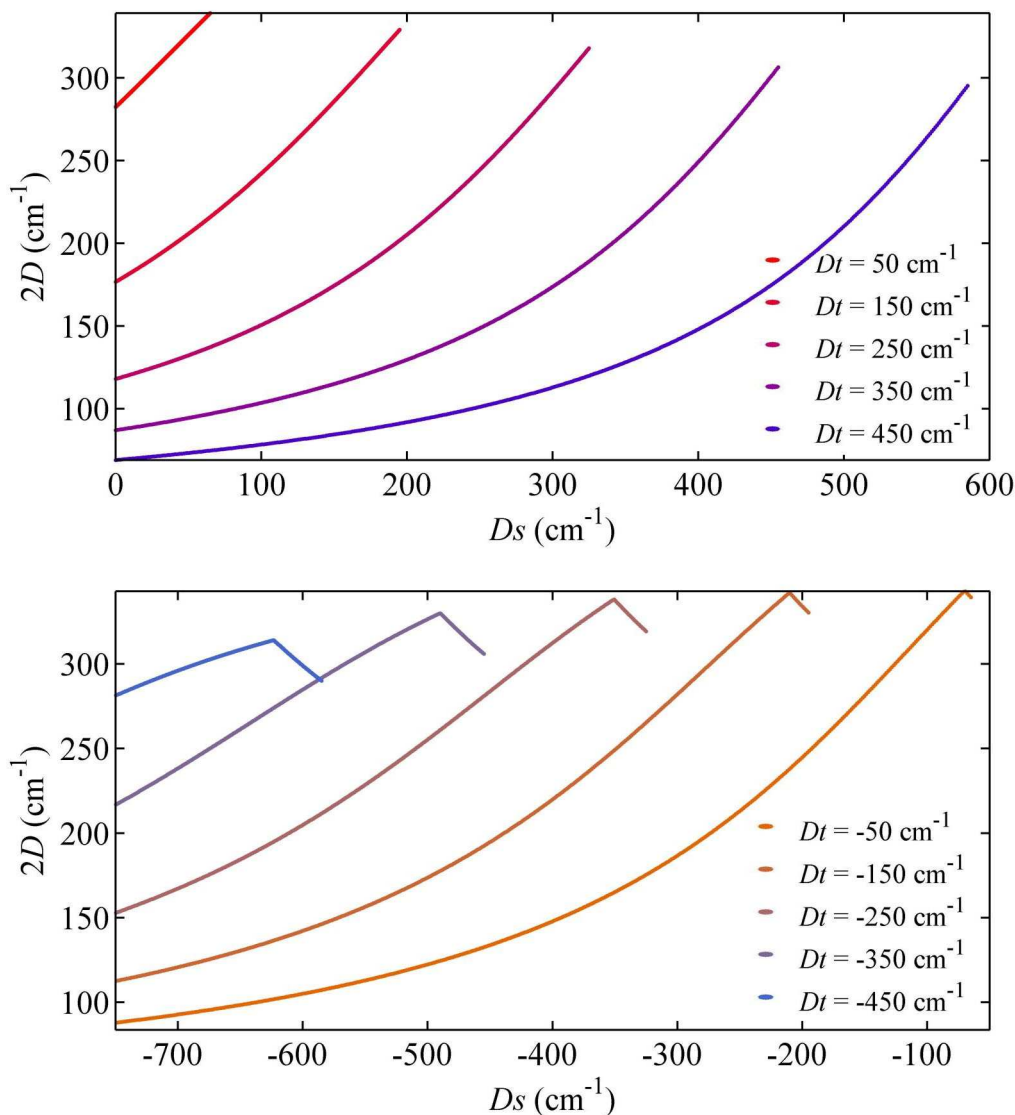


Figura 5.22. Valores de $2D$ en función de D_s para distintos valores de D_t , correspondientes a una compresión tetragonal (panel superior) y una elongación tetragonal (panel inferior).

A continuación, en la Figura 5.23 se grafican los valores efectivos g'_{\parallel} (paneles inferiores) y g'_{\perp} (paneles superiores) correspondientes al doblete fundamental, en función de D_s para distintos valores de D_t correspondientes a compresión tetragonal (izquierda) y elongación tetragonal (derecha).

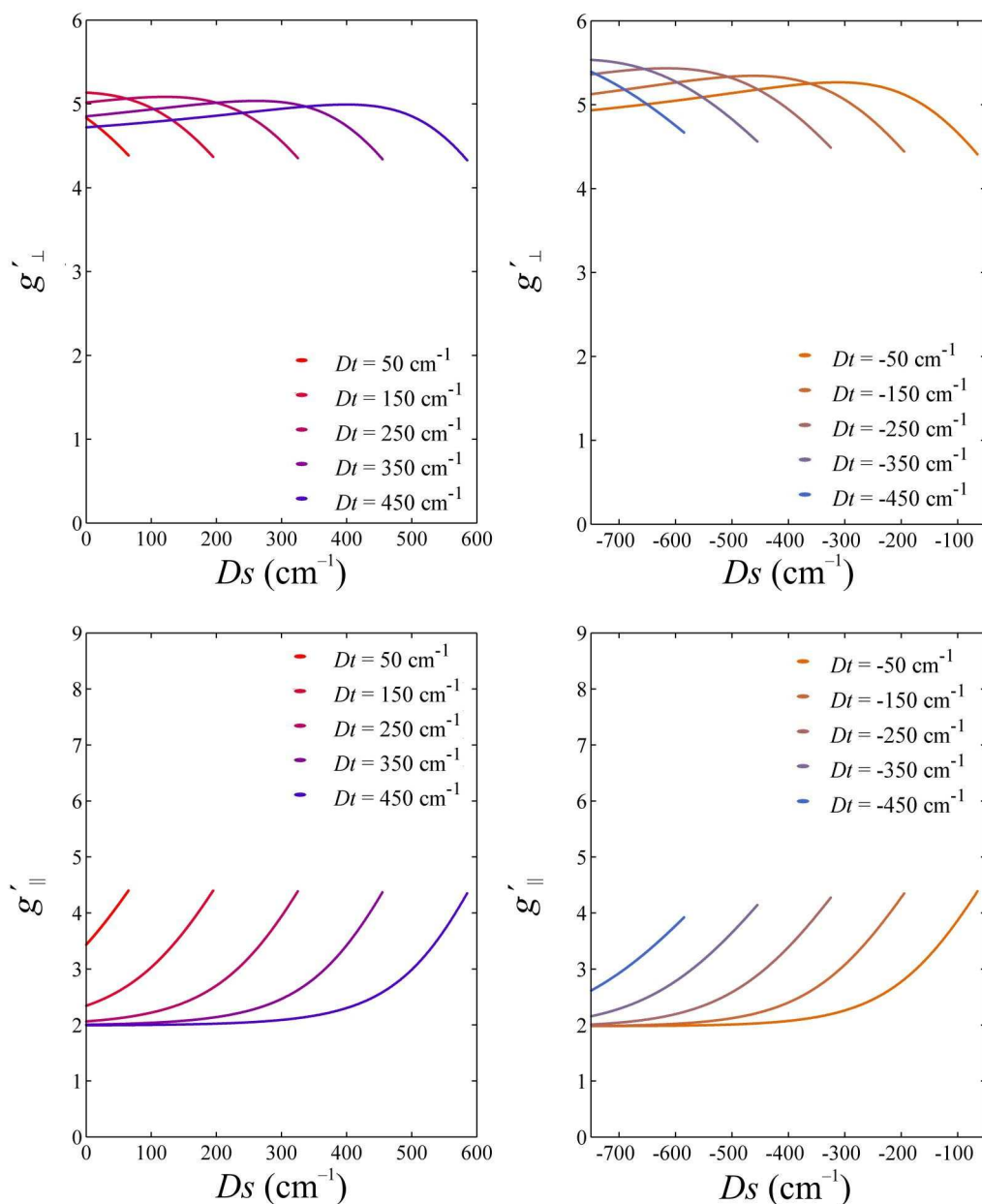


Figura 5.23. Valores de g'_{\parallel} (paneles inferiores) y g'_{\perp} (paneles superiores) en función de D_s para distintos valores de Dt , correspondientes a una compresión tetragonal (paneles izquierdos) y una elongación tetragonal (paneles derechos).

En la Figura 5.24 se puede observar la variación de g'_z (curvas inferiores) y g'_{xy} (curvas superiores) en función de $2D$ para distintos valores de Dt . La gráfica superior corresponde a una compresión tetragonal y la inferior a una elongación. En las Figuras 5.23 y 5.24 se puede observar que las diferencias entre la compresión y la elongación tetragonal son muy leves, solamente observándose valores de g'_{xy} ligeramente mayores para el segundo caso.

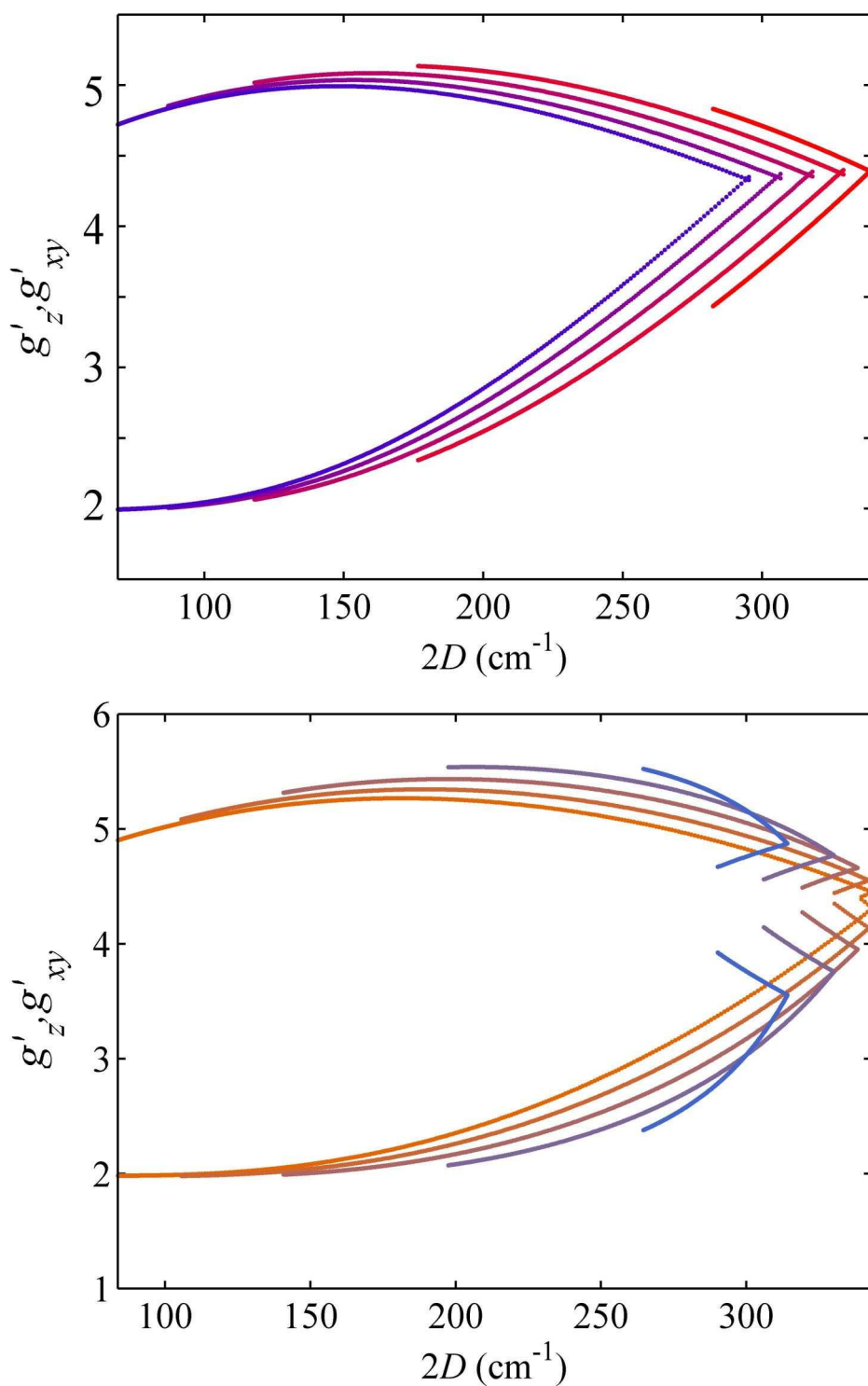


Figura 5.24. Valores de g'_z y g'_{xy} en función de $2D$ para compresión tetragonal (panel superior) y elongación tetragonal (panel inferior).

Teniendo en cuenta que cuando la distorsión rómbica E es cero, $g'_z = g_z$ y $g'_{xy} = 2g_{xy}$, de las gráficas anteriores se pueden deducir relaciones empíricas entre g_z y g_{xy} reales y el factor $\delta = 2D$, las cuales solo necesitan ser válidas hasta valores de $2D \approx 200$ -

250 cm^{-1} . Para compresión tetragonal, las curvas azules, correspondientes a $Dt = 450 \text{ cm}^{-1}$, pueden ser reproducidas con las ecuaciones

$$g_{xy} = 2.5 - \frac{(\delta - 150)^2}{50000}$$

$$g_z = g_e + \frac{(\delta - 70)^2}{20000}$$

Y para elongación tetragonal, las curvas naranjas, correspondientes a $Dt = -50 \text{ cm}^{-1}$, pueden ser reproducidas con las ecuaciones

$$g_{xy} = 2.7 - \frac{(\delta - 185)^2}{55000}$$

$$g_z = g_e + \frac{(\delta - 85)^2}{35000}$$

El compuesto Zn(II)Co(II)Fumarato posee $g_{xy} = g_{\perp} = 2.50$ y $g_z = g_{\parallel} = 2.61$. Si se considera el primer conjunto de ecuaciones, correspondientes a la compresión tetragonal, se obtiene $\delta = 180 \text{ cm}^{-1}$, lo que da un valor de $D = 90 \text{ cm}^{-1}$. Este valor es mayor que el obtenido a partir de susceptibilidad magnética, que es $D = 65 \text{ cm}^{-1}$, pero no parece tan diferente, teniendo en cuenta que la teoría fue generada para sistemas de simetría perfectamente tetragonal, mientras que el ión Co(II) en Zn(II)Co(II)Fumarato no posee ninguna simetría real, y puede considerarse aproximadamente rómbico. Otro aspecto que no ha sido explícitamente considerado es el de la covalencia de los enlaces. Uno de los efectos de la covalencia es reducir el acoplamiento spin-órbita efectivo λ desde su valor de -172 cm^{-1} en el ión libre. Una pequeña disminución de su valor causa una compresión hacia la izquierda de las gráficas de g' en función de $2D$. Es decir, los mismos valores de g_{xy} y g_z son explicados con valores ligeramente menores de $2D$. Por ejemplo, asumiendo que $\lambda = -160 \text{ cm}^{-1}$, para $g_{xy} = g_{\perp} = 2.50$ y $g_z = g_{\parallel} = 2.61$ obtenemos $2D \sim 165 \text{ cm}^{-1}$.

Rizzi y col. (Rizzi y col. 2003) obtuvo para el compuesto Co(II)(L-treonina)₂(H₂O)₂ $g'_x = 5.81$, $g'_y = 4.56$ y $g'_z = 2.23$, lo que implica $g_{\perp} = 2.61$, $g_{\parallel} = 2.28$ y $E/D = 0.08$. A su vez los autores encontraron, del ajuste de resultados de magnetización y susceptibilidad magnética, $D = 114 \text{ cm}^{-1}$. Estos valores son reproducidos por la curva asociada a $Dt = -250 \text{ cm}^{-1}$ en la gráfica correspondiente a una elongación tetragonal. Hudák y col. (Hudák y col. 2013) estudiaron una serie de complejos diméricos de Co(II) hexacoordinado a través de magnetización y

susceptibilidad magnética, hallando valores de g_{xy} , g_z y D , algunos de los cuales son reproducidos por la gráfica correspondiente a una compresión y otros por la correspondiente a una elongación en la Figura 5.24.

En la Figura 5.25 se grafica g_z en función de g_{xy} (real) = $g'_{xy}/2$ calculados con los valores de D_s y D_t utilizados en las Figuras 5.22, 5.23 y 5.24 para una compresión tetragonal (TC, líneas violetas) y una elongación tetragonal (TE, líneas naranjas), junto con los datos experimentales graficados previamente en la Figura 5.21. Los cálculos de campo cristalino fueron realizados para una geometría octahédrica con distorsión tetragonal, y se puede observar que las predicciones realizadas son bastante similares a los valores hallados experimentalmente para número de coordinación 6, sobre todo teniendo en cuenta que las simulaciones no incluyen ningún factor de reducción orbital debido a la covalencia.

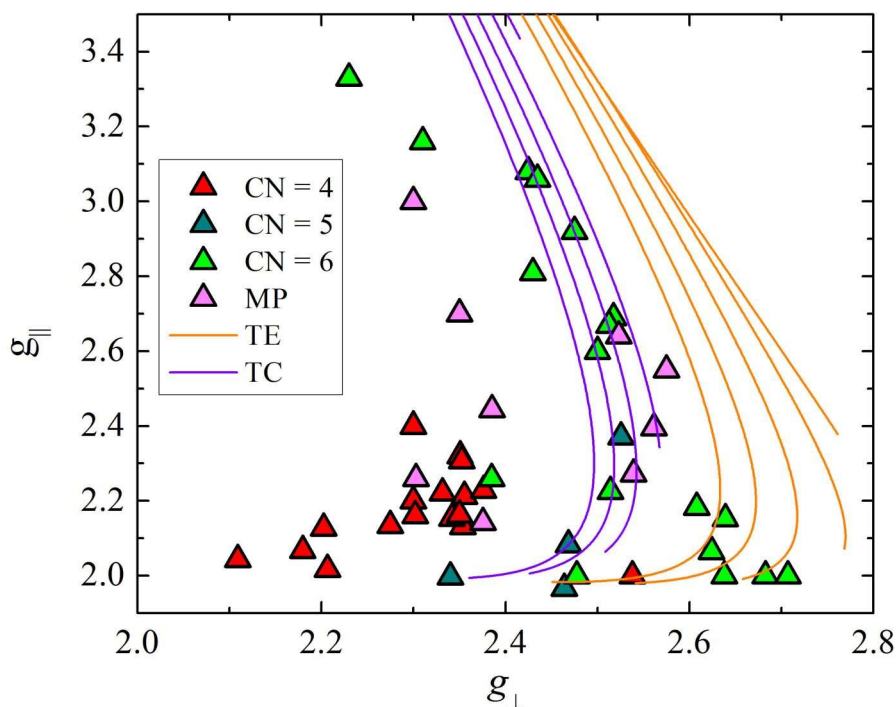


Figura 5.25. Datos experimentales de g_{\parallel} vs. g_{\perp} obtenidos a partir de la Tabla 5.7 para compuestos con número de coordinación 4 (rojo), 5 (cian), 6 (verde) y metaloproteínas (MP, magenta) junto con simulaciones realizadas a partir de la ecuación (5.7) para un entorno tetragonal alargado (TE, naranja) y comprimido (TC, violeta).

El compuesto Zn(II)Co(II)Fumarato posee $g_{xy} = g_{\perp} = 2.50$ y $g_z = g_{\parallel} = 2.61$, valores que lo sitúan cómodamente dentro de los intervalos predichos para una geometría tetragonal comprimida. Esto refuerza la elección de la orientación del tensor \mathbf{g}' realizada en la sección 5.4.6.1 en la cual la componente $g_3' = 2.61$ forma un ángulo de 33° con el enlace Co-O5, el más corto.

Si bien desde los orígenes del estudio de las propiedades magnéticas de compuestos de Co(II) se habían realizado cálculos de parámetros magnéticos basados en la teoría de campo cristalino para compuestos octahédricos distorsionados (Abragam y Pryce 1951) o posteriormente en compuestos tetrahédricos distorsionados (Jesson 1968) u octahédricos con distorsión trigonal (Edgar 1976), los trabajos más antiguos contaban con muy pocos datos experimentales para comparar y generalmente los cálculos realizados se limitaban a reproducir los parámetros observados. Por otro lado muchos resultados han sido analizados considerando solamente los estados orbitales asociados al triplete ${}^4T_{1g}$ fundamental a través del Hamiltoniano de Figgis (Kahn 1993; Boča 2006; Papánková y col. 2010; Titiš y Boča 2011; Titiš y col. 2012). Como discutimos en el Apéndice 5B este enfoque no reproduce cuantitativamente los parámetros magnéticos, debido a que no tiene en cuenta el efecto sobre el triplete ${}^4T_{1g}$ de los otros estados asociados al término 4F . Los datos recopilados por nosotros en la Tabla 5.7, junto con los cálculos que nos permitieron realizar las simulaciones de las Figuras 5.22 a 5.25 claramente definen intervalos de parámetros que pueden ser utilizados para distinguir iones Co(II) de alto spin en entornos con números de coordinación 4 o 6, y por lo tanto consideramos que representan una contribución valiosa a la interpretación de resultados de EPR y magnéticos tanto en metaloproteínas nativas o sustituidas con Co(II) como en nuevos compuestos de coordinación.

El modelo desarrollado para un ión Co(II) en un campo octahédrico puede ser aplicado también a un ión en un entorno tetrahédrico con solo utilizar $Dq > 0$. El valor de Dq de un ión en un entorno tetrahédrico es $4/9$ del valor absoluto para un entorno octahédrico, encontrándose las cargas puntuales en los vértices (tetrahedro) o en el centro de las caras (octahedro) del mismo cubo (Figgis y Hitchman 2000). Por esta razón se podría utilizar un valor aproximado de $Dq \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ para realizar simulaciones de campo cristalino y observar qué parámetros magnéticos son predichos. Jesson (Jesson 1968) realizó cálculos de g_{\parallel} , g_{\perp} y $2D$ para iones Co(II) en entornos tetrahédricos distorsionados utilizando la teoría de campo cristalino. Sus resultados se encuentran en acuerdo con los valores experimentales para iones Co(II) con CN = 4 que se muestran en la Figura 5.25.

5.7 Conclusiones.

En este Capítulo se realizó una caracterización estructural, fisicoquímica y espectroscópica y se estudiaron las propiedades magnéticas de un compuesto de Co(II)

con el dianión del ácido fumárico en estado puro (Co(II)Fumarato) y magnéticamente diluido en un huésped isoestructural de Zn(II) (Zn(II)Co(II)Fumarato).

Las conclusiones que podemos obtener a partir de los resultados son las siguientes:

- Los experimentos de Difracción de Rayos X de polvo permitieron determinar que el compuesto puro y los compuestos dopados eran isoestructurales.
- Los espectros UV-visible realizados sobre un monocristal de Zn(II)Fumarato, mostraron bandas de absorción a 470, 513 y 550 nm. El análisis de las energías de estas transiciones, a partir de ecuaciones derivadas de un modelo de campo cristalino que incluyó todos los estados provenientes de los términos 4F y 4P revelaron que $Dq = -960 \text{ cm}^{-1}$ y $E(^4P) = 12100 \text{ cm}^{-1}$. El signo negativo de Dq se debe a que su configuración electrónica es $[\text{Ar}]3d^7$, y por lo tanto posee tres huecos en su capa $3d$. En un entorno octahédrico $Dq < 0$ para el ión Co(II).
- Los experimentos de magnetización, susceptibilidad magnética y EPR en monocristales orientados y muestras policristalinas, indican claramente que el ión Co(II) se encuentra en una configuración de alto spin, y que el ZFS de sus estados de spin $S = 3/2$ es positivo, produciendo un doblete fundamental $M_S = \pm 1/2$.
- La magnitud del parámetro axial D del ZFS fue determinada por ajuste de las curvas de magnetización y susceptibilidad magnética de Co(II)Fumarato utilizando múltiples modelos, varios de los cuales incorporaron restricciones provenientes de los resultados de EPR. El mejor ajuste de los datos de χT vs. T produjo $D = 65 \text{ cm}^{-1}$ y el mejor ajuste de M vs. H produjo $D = 43 \text{ cm}^{-1}$. Debido a que el experimento de susceptibilidad se realiza a temperaturas desde 2 hasta 300 K, es más confiable para determinar la magnitud de D que el experimento de magnetización, que se realizó a 2 K.
- El análisis de las curvas de saturación de la señal de EPR realizadas en una muestra de Zn(II)Co(II)Fumarato 1:30 produjeron un valor de $2D = 26 \text{ cm}^{-1}$, y por lo tanto $D = 13 \text{ cm}^{-1}$. Este valor no es consistente con los valores hallados por magnetización y susceptibilidad magnética, y además es muy bajo para corresponder a un ión Co(II) en un entorno octahédrico. Las mediciones de M vs. H y χ vs. T son mucho más confiables que un experimento de saturación ya que en este último la determinación de la intensidad de la señal se vuelve muy

difícil tanto a muy bajas como a muy altas potencias debido a la baja relación señal ruido. A su vez, las señales de pares que se observan en los espectros de EPR indican que la dilución de los iones Co(II) no es muy alta, por lo que las interacciones spin-spin pueden contribuir al tiempo de relajación, inhabilitando la suposición de que el mecanismo de relajación de Orbach es el único operante en el rango de temperaturas utilizadas.

- Los espectros de monocristal de Co(II)Fumarato presentaron una sola resonancia para todas las orientaciones. Esto es indicativo de colapso por intercambio de las resonancias de los sitios no equivalentes A y B, reforzando la observación de intercambio débil en el ajuste de los datos de M vs. H y χT vs. T .
- La variación angular del factor g^2 en el experimento de monocristal permitió obtener las componentes del tensor \mathbf{g} cristalino de Co(II)Fumarato, cuyos valores fueron $g_1 = 4.10$, $g_2 = 3.81$ y $g_3 = 5.12$. Las orientaciones de estos autovalores fueron g_1 a 20° del eje x en la dirección de rotación $x \rightarrow -z$, g_2 en la dirección del eje y (b) y g_3 a 20° del eje z en la dirección de rotación $z \rightarrow x$.
- El experimento de EPR en monocristal en el compuesto Zn(II)Co(II)Fumarato permitió determinar las componentes del tensor \mathbf{g}' molecular del ión Co(II), así como las del tensor hiperfino \mathbf{A} . Las componentes del tensor \mathbf{g}' fueron $g'_1 = 4.89$, $g'_2 = 5.14$ y $g'_3 = 2.61$. La componente g'_1 apunta aproximadamente en la dirección O6-Co-O8, y las componentes g'_2 y g'_3 se encuentran aproximadamente contenidas en el plano definido por los átomos O3, O7, O1, O5 y Co. La componente g'_3 forma un ángulo de 33° con el enlace Co-O5, que es el más corto. Las componentes del tensor hiperfino \mathbf{A} encontradas fueron $A_1 = 353(27)$ MHz, $A_2 = 373(28)$ MHz y $A_3 = 105(8)$ MHz. La componente A_3 forma un ángulo de aproximadamente 5° con $g'_3 = 2.61$, y las otras componentes forman ángulos de 54° con las componentes correspondientes del tensor \mathbf{g}' .
- El análisis de las interacciones magnéticas obtenidas a través de la aproximación de campo molecular en las mediciones magnéticas termodinámicas, de la condición de colapso por intercambio entre iones Co(II) tipo A y B y de la estimación de las contribuciones al ancho de línea en Co(II)Fumarato, así como de la simulación de los espectros de pares en el plano zx en Zn(II)Co(II)Fumarato permitieron estimar las magnitudes de las interacciones magnéticas transmitidas a través de puentes de H y a través del ligando

fumarato. Las primeras fueron estimadas en $J_{3/2,H} = 0.033-0.1 \text{ cm}^{-1}$ y las segundas en $J_{3/2,Fum} = 0.06-0.21 \text{ cm}^{-1}$. La posibilidad de determinar selectivamente las constantes de intercambio asociadas a distintos caminos químicos es una de las ventajas de las mediciones de EPR en monocristales en comparación con las mediciones magnéticas, que solo suelen permitir obtener valores promedio.

- Las correlaciones encontradas para diversos compuestos de Co(II) estudiados por otros autores revelan que existen criterios de diferenciación del número de coordinación, particularmente entre 4 y 6. En las gráficas de g_{\parallel} vs. g_{\perp} existen zonas distintas para ambos tipos de coordinación. Existe mayor incertidumbre en los parámetros de compuestos con coordinación 5, en parte por la menor disponibilidad de estudios en este tipo de sistemas, y en parte porque existen distintos tipos de geometrías asociadas a este número de coordinación.
- Los parámetros magnéticos de los compuestos con coordinación 6 han sido explicados utilizando un modelo de campo cristalino tetragonal que incluye todos los estados asociados a los términos espectroscópicos 4F y 4P , y el efecto del acoplamiento spin-órbita y la interacción Zeeman.
- Estas correlaciones apoyadas en cálculos de los parámetros magnéticos a partir de la teoría de campo cristalino permiten diferenciar iones Co(II) en entornos de coordinación 4 y 6, y representan una información útil para estudiar las propiedades magnéticas de iones Co(II) en metaloproteínas y complejos de coordinación.
- Las comparaciones de este modelo con el Hamiltoniano de Figgis (ecuación (5.8)) revelan que este último no es adecuado para correlacionar las componentes del tensor g real y la magnitud del ZFS , lo que puede ocasionar parámetros espurios en ajustes de resultados de experimentos magnéticos. En particular el Hamiltoniano de Figgis subestima las magnitudes de g_{\parallel} y g_{\perp} .

Apéndice 5A

5A.1 Opción 2 para la orientación del tensor g' en el sitio de Co(II).

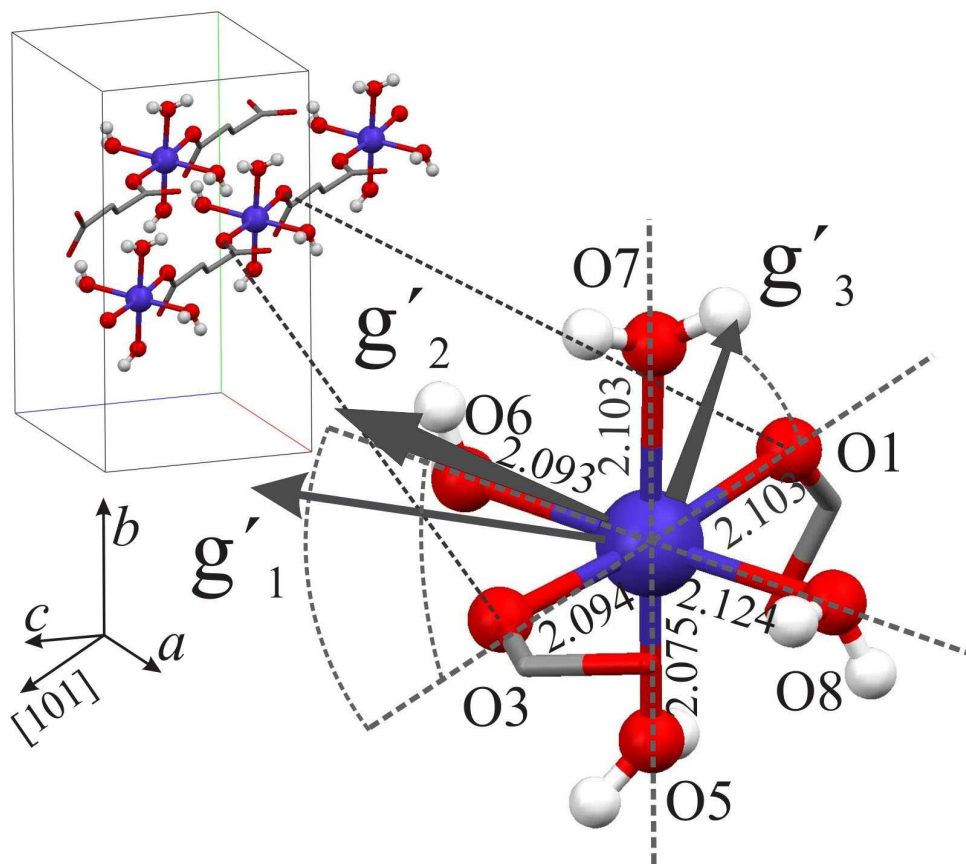


Figura 5A.1. Orientación de los ejes principales del tensor g' efectivo del ión Co(II) en Zn(II)Co(II)Fumarato correspondientes a la opción 2.

Tabla 5A.1 Ángulos entre las componentes del tensor g' y algunos enlaces Co-O.

Componente	Ángulos	
	Opción 1	Opción 2
$g'_1 = 4.89(2)$	$g'_1\text{-CoO1} = 78^\circ$	$g'_1\text{-CoO1} = 103.5^\circ$
$g'_2 = 5.14(2)$	$g'_1\text{-CoO5} = 90.5^\circ$	$g'_1\text{-CoO5} = 80.7^\circ$
$g'_3 = 2.61(2)$	$g'_1\text{-CoO3} = 105.4^\circ$	$g'_1\text{-CoO3} = 73.55^\circ$
	$g'_1\text{-CoO8} = 11.76^\circ$	$g'_1\text{-CoO8} = 165^\circ$
	$g'_2\text{-CoO1} = 34^\circ$	$g'_2\text{-CoO1} = 54^\circ$
	$g'_2\text{-CoO5} = 122^\circ$	$g'_2\text{-CoO5} = 36.6^\circ$
	$g'_2\text{-CoO3} = 141.3^\circ$	$g'_2\text{-CoO3} = 129^\circ$
	$g'_2\text{-CoO8} = 98.7^\circ$	$g'_2\text{-CoO8} = 92.2^\circ$
	$g'_3\text{-CoO1} = 58.5^\circ$	$g'_3\text{-CoO1} = 39.2^\circ$
	$g'_3\text{-CoO5} = 32.8^\circ$	$g'_3\text{-CoO5} = 125.1^\circ$
	$g'_3\text{-CoO3} = 124.4^\circ$	$g'_3\text{-CoO3} = 136^\circ$
	$g'_3\text{-CoO8} = 97.8^\circ$	$g'_3\text{-CoO8} = 104.7^\circ$

Apéndice 5B

5B.1 El Hamiltoniano de Figgis.

El Hamiltoniano anisotrópico de Figgis (Kahn 1993; Boča 2006) opera sobre el subespacio de los estados que bajo un potencial octahédrico se denominan ${}^4T_{1g}({}^4F)$, utilizando el concepto de momento angular L' ficticio, que para estos estados es $L' = 1$.

$$\hat{H} = \Delta \left(\hat{L}_z^2 - \frac{2}{3} \right) + E \left(\hat{L}_x^2 - \hat{L}_y^2 \right) + \left(-\frac{3}{2} \right) \kappa \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} + \mu_B \left(\left(-\frac{3}{2} \right) \kappa \mathbf{L} + g_e \mathbf{S} \right) \cdot \mathbf{B} \quad (5.8)$$

El factor $-3/2$ relaciona el momento angular ficticio con el real ($L_u = -(3/2)L'_u$, $u = x, y, z$), κ es el factor de reducción orbital, que tiene en cuenta la mezcla del término ${}^4T_{1g}({}^4F)$ con el término ${}^4T_{1g}({}^4P)$, y Δ es la separación de energía entre los estados con $L'_z = 0$ y $L'_z = \pm 1$, causada por el campo cristalino tetragonal.

Esta separación Δ es función de los parámetros $E({}^4P)$, Dq , Ds y Dt , pero debido a que corresponde a una distorsión tetragonal, que actúa sobre un subconjunto de los estados, es poco sensible a $E({}^4P)$ y Dq , mientras que depende principalmente de Ds y Dt . Bencini y col. (Bencini y col. 1980a) señalaron que en una primera aproximación

$$\begin{aligned} \Delta &= E(L'_z = 0) - E(L'_z = \pm 1) \\ &= 3Ds - 5Dt \end{aligned}$$

Nosotros definimos Δ con el signo opuesto, de manera que es positivo cuando el estado con $L'_z = 0$ es el fundamental, y calculamos su valor en función de Ds y Dt , para valores negativos (compresión tetragonal) y positivos (elongación). Nuestros resultados mostraron que la relación propuesta por Bencini y col. era aproximadamente válida, pero que se obtenía una correspondencia mejor con

$$\Delta = 250 - (2.1 \cdot Ds - 2.975 \cdot Dt) + (2.1 \cdot Ds - 2.975 \cdot Dt)^2 / 5000$$

para compresión tetragonal y $\Delta > 750 \text{ cm}^{-1}$. Los parámetros fueron variados manualmente hasta encontrar un ajuste razonable y deben ser considerados como muy aproximados. Para elongación tetragonal la relación empírica encontrada fue

$$\Delta = 350 - (1.8 \cdot Ds - 2.85 \cdot Dt) + (1.8 \cdot Ds - 2.85 \cdot Dt)^2 / 4000$$

para $\Delta > 750 \text{ cm}^{-1}$. A continuación se grafican la separación $\delta = 2D$, g'_{xy} (curva azul) y g'_z (curva roja) y la suma $g'_z + 2 \cdot g'_{xy}$ en función de Δ , g'_{xy} (curva azul) y g'_z (curva roja) versus g_{\parallel} (g_z) versus g_{\perp} (g_{xy}).

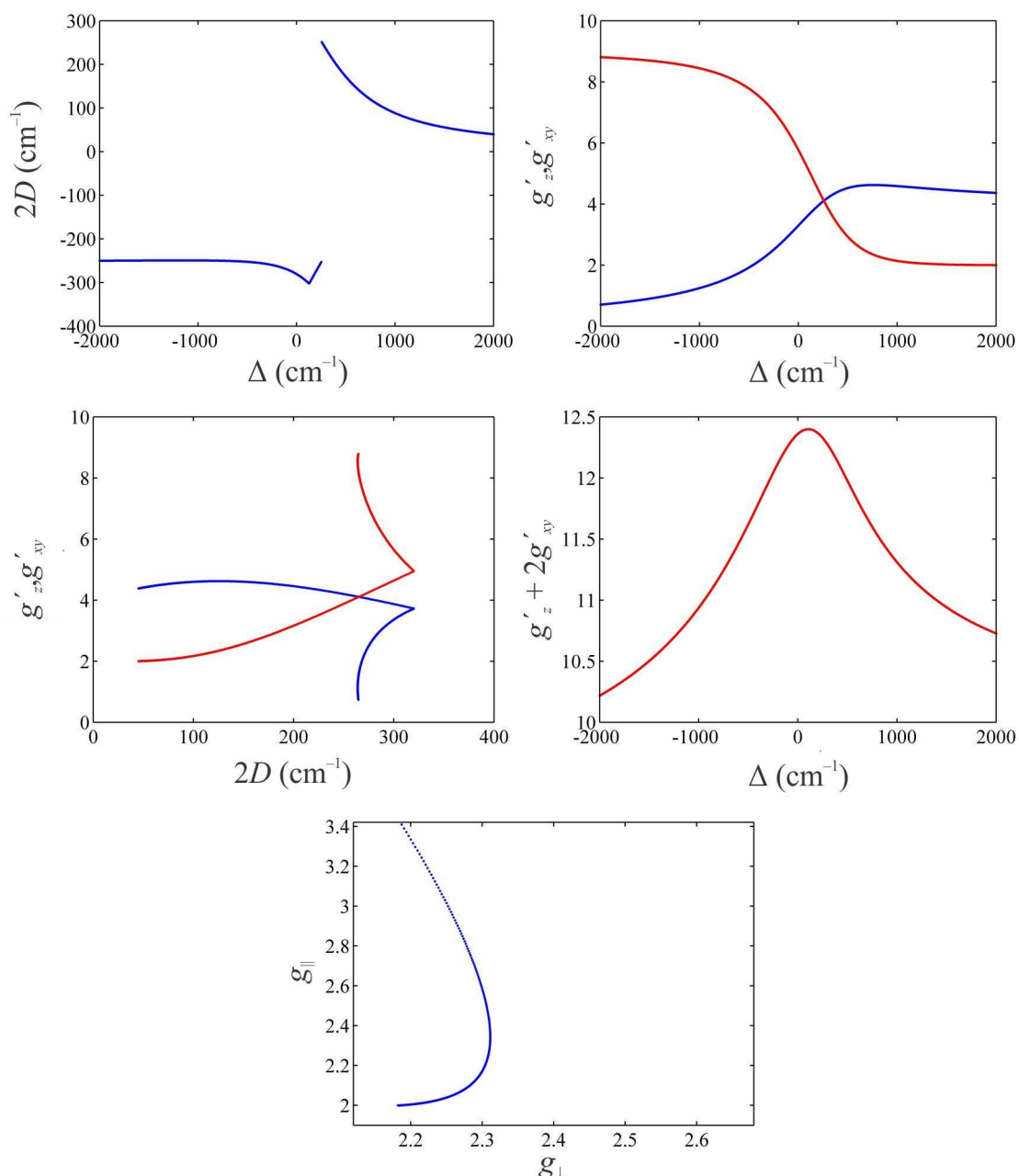


Figura 5.29. Valores de $2D$, g'_{xy} , g'_z y $2g'_{xy} + g'_z$ en función de Δ , g'_{xy} , g'_z en función de $2D$ y $g_{||}$ (g_z) versus g_{\perp} (g_{xy}) calculados a partir del Hamiltoniano (5.8).

Las curvas de g'_{xy} y g'_z muestran el comportamiento correcto respecto al signo de Δ y por lo tanto de D . Para $D > 0$, $g'_{xy} > g'_z$, y para $D < 0$ ocurre lo contrario. Sin embargo, los valores de los componentes del tensor \mathbf{g}' efectivo calculados con el Hamiltoniano de Figgis son menores que los calculados a partir de todos los estados provenientes del término ${}^4F \oplus {}^4P$. Esto queda claramente evidenciado al graficar g_z real en función de g_{xy} real, y comparar los valores de g_z vs. g_{xy} reales calculados a partir del

Hamiltoniano (5.8) con los valores experimentales de la Figura 5.25 correspondientes al número de coordinación 6.

¿A qué se debe esta discrepancia? El Hamiltoniano de Figgis actúa sobre un subespacio efectivo con $L' = 1$ que corresponde en simetría octahédrica a los tres niveles clasificados como ${}^4T_{1g}({}^4F)$

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{10}}{4}|3,\pm 3\rangle + \frac{\sqrt{6}}{4}|3,\mp 1\rangle &\rightarrow |L'=1, M'_L = \pm 1\rangle \\ |3,0\rangle &\rightarrow |L'=1, M'_L = 0\rangle \end{aligned}$$

El Hamiltoniano (5.8) permite considerar fenomenológicamente la mezcla entre los términos ${}^4T_{1g}({}^4F)$ y ${}^4T_{1g}({}^4P)$ causada por el campo cristalino octahédrico, pero no considera los términos ${}^4T_{2g}({}^4F)$ y ${}^4A_{2g}({}^4F)$, que pueden mezclarse con el estado fundamental a través del acoplamiento spin-órbita. La utilidad de este enfoque es que en simetría axial esencialmente un solo parámetro Δ permite calcular tanto el valor de D como g_z y g_{xy} reales. El otro parámetro, el factor de reducción orbital κ , varía en un rango limitado entre $2/3$ (límite de campo fuerte) y 1 (límite de campo débil) (Kahn 1993), y por lo tanto puede ser utilizado como parámetro fenomenológico para mejorar el acuerdo con valores experimentales. Por lo tanto resultaría útil modificar el Hamiltoniano de Figgis añadiendo factores que permitan un acuerdo mejor con el Hamiltoniano completo en el espacio ${}^4F \oplus {}^4P$. Para realizar esto podrían simularse todos los niveles de energía con el Hamiltoniano completo, en función de $E({}^4P)$, Dq , Ds y Dt , y modelar los niveles fundamentales con el Hamiltoniano (5.8), modificando el valor de κ o introduciendo nuevos parámetros fenomenológicos. Para simplificar el problema, en una primera etapa no sería necesario incluir los niveles de spin y el acoplamiento spin-órbita, y el Hamiltoniano completo, que actúa sobre diez estados, podría ser comparado con el Hamiltoniano (5.8), que actúa sobre los tres estados de menor energía. Este problema quedará pendiente para trabajos futuros.

Boča y col. han analizado detalladamente las propiedades magnéticas de complejos de Co(II) desde un punto de vista teórico y experimental (Boča 2006; Papánková y col. 2010; Titiš y Boča 2011; Titiš y col. 2012). En estos trabajos las propiedades magnéticas fueron analizadas a partir del Hamiltoniano anisotrópico de Figgis, entre otros niveles de aproximación. Una de las conclusiones que se desprenden del uso de estos modelos es que para Co(II) octahédrico con distorsión tetragonal el

factor g_z real es idéntico a 2, hecho que es contradicho por los resultados experimentales incluidos en la Tabla 5.7 y por las simulaciones realizadas a partir del Hamiltoniano (5.7). Dos de las ecuaciones predichas por el Hamiltoniano de Figgis cuando $\Delta \gg \lambda$, y comúnmente utilizadas son (Larrabee y col. 1997; Papánková y col. 2010)

$$\begin{aligned} D &= (|\lambda|/2)(g_z - (g_x + g_y)/2) \\ E &= (|\lambda|/4)(g_x - g_y) \end{aligned} \quad (5.9)$$

Los factores g en estas ecuaciones se refieren a los valores g reales, calculables a partir de los factores g' efectivos medidos por EPR. Para el caso de Co(II)Fumarato ($g_z = 2.61$, $g_{xy} = 2.5$) se obtiene con $|\lambda| = 172 \text{ cm}^{-1}$, $D = 8 \text{ cm}^{-1}$, un valor que resulta mucho más pequeño que el determinado experimentalmente, y mucho menor que los valores límites predichos por las simulaciones realizadas a partir del Hamiltoniano (5.7). En particular las simulaciones de g' en función de $2D$ (ver Figura 5.24) muestran que la relación entre estos parámetros es cuadrática, posee un máximo en $D \sim 60\text{-}80 \text{ cm}^{-1}$, y que por encima de estos valores la separación entre los componentes del tensor \mathbf{g}' efectivo disminuye. Las ecuaciones (5.9) en cambio predicen una relación lineal entre la separación entre g'_{xy} y g'_z y D .

Capítulo 6

Discusión General

Capítulo 6

Discusión General

6.1 Cu(tda)phen y Zn(Cu)(tda)phen.

En los capítulos 4 y 5 se estudiaron compuestos de Cu(II) y Co(II) utilizando espectroscopía de EPR en monocristales orientados, muestras policristalinas, y en el caso del Co(II), mediciones magnéticas y espectroscopía UV-visible.

Los estudios de EPR realizados en Cu(tda)phen y Zn(Cu)(tda)phen permitieron determinar el acoplamiento magnético entre iones Cu(II) en una unidad dimérica y entre unidades diméricas a través de interacciones no covalentes débiles tipo π - π stacking. El acoplamiento intradimérico resultó estar determinado principalmente por la interacción dipolar magnética. Como hemos mencionado en el capítulo de Teoría, y fue discutido en el libro de Bencini y Gatteschi (Bencini y Gatteschi 1990), el intercambio anisotrópico surge del efecto combinado de la repulsión interelectrónica (junto con la antisimetría requerida por la función de onda de dos o más electrones) y el acoplamiento spin-órbita. Los iones como Cu(II), que en presencia de un campo de ligandos poseen un estado fundamental no degenerado, experimentan una mezcla de este estado con estados excitados en segundo orden de perturbaciones debido al acoplamiento spin-órbita. Esto da lugar a la anisotropía del tensor \mathbf{g} y a la anisotropía de la interacción de intercambio en pares de iones Cu(II) acoplados. El orbital magnético del ión Cu(II) en un sitio de simetría tetragonal es esencialmente $3d_{x^2-y^2}$, en un sistema de referencia en que los ejes x e y apuntan en las direcciones de los enlaces ecuatoriales, y debido al acoplamiento spin-órbita posee una contribución pequeña del orbital $3d_{xy}$ y en menor medida de los orbitales $3d_{xz}$ y $3d_{yz}$ (ver Tabla 3.1 en el Capítulo 3). El tensor \mathbf{g} del ión Cu(II) es axial ($g_{\perp} = 2.079$ y $g_{\parallel} = 2.311$), lo que indica que el estado fundamental no contiene una fracción apreciable del orbital $3d_{z^2}$. El intercambio isotrópico surge de la repulsión electrónica entre los orbitales magnéticos fundamentales de los iones Cu(II) ($3d_{x^2-y^2}$ (1), $3d_{x^2-y^2}$ (2)). Los iones Cu(II) en Cu(tda)phen se encuentran conectados por puentes μ -oxo en configuración ecuatorial-apical, una disposición que no permite un solapamiento apreciable de los orbitales $3d_{x^2-y^2}$ de los iones. Esto explica la pequeña magnitud del intercambio isotrópico ($J = +3.2 \text{ cm}^{-1}$) y posiblemente su carácter ferromagnético. En su estudio de las propiedades magnéticas de $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,

Bleaney y Bowers (Bleaney y Bowers 1952) derivaron una fórmula para la contribución $D = 3/2D_{zz}$ del intercambio anisotrópico al ZFS

$$D = -\frac{1}{8} \left[J_1 \frac{(g_{\parallel} - 2)^2}{4} + J_2 (g_{\perp} - 2)^2 \right]$$

donde J_1 correspondía a la integral de intercambio entre el orbital $3d_{x^2-y^2}$ de un ión y el orbital $3d_{xy}$ del otro, y J_2 a la integral entre el orbital $3d_{x^2-y^2}$ de uno y los orbitales $3d_{xz}$ o $3d_{yz}$ del otro. Debido a que las constantes J_1 y J_2 implican acoplamientos entre el estado fundamental y estados excitados, estas son difíciles de evaluar, y los mismos autores señalaron que al intentar reemplazarlas por la constante J entre los estados fundamentales ($3d_{x^2-y^2}(1), 3d_{x^2-y^2}(2)$) (-315 cm^{-1} en $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), obtenían una magnitud demasiado grande del parámetro D . En $\text{Cu}(\text{tda})\text{phen}$, si consideramos que el estado excitado más importante es el $3d_{xy}$, la conexión ecuatorial-apical entre los iones no permite un mejor solapamiento de los orbitales $3d_{x^2-y^2}(1)$ y $3d_{xy}(2)$ que de los orbitales $3d_{x^2-y^2}(1)$ y $3d_{x^2-y^2}(2)$. Por lo tanto, asumiendo como límite superior que $J_1 \approx J = +3.2 \text{ cm}^{-1}$, utilizando $g_{\parallel} = 2.311$ y despreciando el término $(g_{\perp}-2)^2$, el valor calculado de la componente D del tensor \mathbf{J} anisotrópico debería tener un orden de magnitud máximo de $0.0097 \text{ cm}^{-1} \sim 9.7 \text{ mT}$. Dado que en la dirección de g_{\parallel} la separación entre las resonancias del dímero calculada a partir de la aproximación de dipolo puntual es aproximadamente 80 mT , la contribución del intercambio anisotrópico resulta mínima y puede despreciarse dentro del nivel de aproximación que empleamos en el estudio de los espectros de $\text{Cu}(\text{tda})\text{phen}$.

Este estudio espectroscópico muestra que en situaciones de acoplamiento de intercambio débil se pueden establecer conclusiones estructurales a partir del análisis de la interacción dipolar magnética, ya que el intercambio anisotrópico solo es importante cuando los iones se encuentran fuertemente acoplados. La interacción dipolar magnética predomina cuando los sitios paramagnéticos se encuentran débilmente acoplados, generalmente a distancias mayores de 4 \AA , o en los casos como el aquí analizado, cuando la configuración del dímero no permite un solapamiento apreciable entre los orbitales magnéticos, y puede ser utilizada para determinar distancias entre centros paramagnéticos en proteínas. Los sitios paramagnéticos pueden ser propios de la metaloproteína o exógenos, ya sea por sustitución de metales diamagnéticos por paramagnéticos o mediante la unión de marcadores de spin (Eaton y Eaton 2000).

Wilcox y Solomon (Wilcox y col. 1984) estudiaron sitios de Cu(II) tipo 3 distorsionados por la unión de ligandos exógenos que presentaron señales correspondientes a especies diméricas acopladas por interacción dipolar, y utilizaron la magnitud de estas interacciones para evaluar la distancia entre los iones Cu(II) en presencia de los distintos ligandos. Bennett y col. (Bennett y col. 2002) estudiaron por EPR la metalohidrolasa dinuclear de Zn(II) metionina aminopeptidasa sustituida con Cu(II), que no solo retiene sino que aumenta su actividad catalítica al sustituir Zn(II) con metales como Co(II) o Cu(II). Estos autores observaron en la proteína disustituida con Cu(II) espectros correspondientes a dímeros acoplados por interacción dipolar, y mediante simulaciones de los espectros experimentales determinaron la distancia Cu(II)-Cu(II) en 5 Å. Estos son solo un par de ejemplos de estudios espectroscópicos que permiten establecer conclusiones estructurales basadas en interacciones magnéticas en metaloproteínas. Debido a que muchos iones paramagnéticos como Cu(II) y en mucha mayor medida Co(II) presentan anisotropía en sus propiedades magnéticas e interacción hiperfina, el estudio detallado de compuestos acoplados de estos y otros iones paramagnéticos contribuye a la comprensión de relaciones sutiles entre estructura e interacciones magnéticas que pueden ser aplicadas a estudios en metaloproteínas u otros sistemas biológicos.

El uso de la aproximación de dipolo puntual para el cálculo de las resonancias de los dímeros aislados en Cu(tda)phen fue una suposición necesaria para poder estimar la magnitud del intercambio interdimérico y entender la variación angular de los espectros, ya que esas resonancias no fueron observadas experimentalmente. La razón principal por la que sintetizamos y cristalizamos el compuesto dopado Zn(Cu)(tda)phen fue para detectar las resonancias de dímeros aislados y poder verificar nuestras suposiciones. Si bien la separación de las resonancias calculadas y experimentales en la región de g_{\perp} no fue perfecta (ver Figuras 4.17 y 4.18), consideramos que la aproximación de dipolo puntual reprodujo razonablemente bien las posiciones experimentales halladas en el compuesto diluido, reforzando nuestras suposiciones originales y validando el uso de estas posiciones para determinar, mediante el modelo de colapso por intercambio extendido, la magnitud de la interacción interdimérica. Las discrepancias menores en las separaciones entre las líneas de los dímeros aislados posiblemente se deban a la delocalización del spin hacia los ligandos, pero el análisis detallado de este efecto quedará pendiente hasta que podamos obtener nuevos cristales de Zn(Cu)(tda)phen en

los que se maximice la proporción de homodímeros $\text{Cu}_2(\text{tda})_2\text{phen}_2$ respecto a la de heterodímeros $\text{CuZn}(\text{tda})_2\text{phen}_2$.

Para poder determinar las interacciones interdiméricas e interpretar los espectros de $\text{Cu}(\text{tda})\text{phen}$ utilizamos el modelo de colapso por intercambio de Anderson, aplicado a un número grande de resonancias (14 en el plano ca^* y 28 en el plano cb) y extendido para considerar poblaciones de dímeros con distinto número de vecinos en estado triplete. Nosotros hemos utilizado el modelo de colapso por intercambio para cuatro resonancias provenientes de la estructura hiperfina de un ión $\text{Cu}(\text{II})$ en el compuesto $\text{Cu}(\text{glu})\text{phen}$ ($\text{glu} = \text{L-glutamato}$, $\text{phen} = 1,10\text{-fenantrolina}$) (Neuman y col. 2012) y Strother y col. (Strother y col. 1971) lo han aplicado al análisis de seis resonancias provenientes de la estructura hiperfina de iones $\text{Mn}(\text{II})$ en soluciones de MnNO_3 , pero hasta dónde sabemos, es la primera vez que se analiza cuantitativamente el colapso de 14 o 28 resonancias. Los estudios que hemos realizado acerca del colapso de la estructura fina e hiperfina de un sistema dimérico pueden servir como guía en el estudio de otros sistemas diméricos u oligoméricos que posean distintos niveles de spin poblados térmicamente.

El análisis del colapso por intercambio de los espectros de $\text{Cu}(\text{tda})\text{phen}$ a partir de las resonancias de los dímeros aislados permitió determinar una constante de intercambio $J \sim 0.0120 \text{ cm}^{-1}$ entre dímeros adyacentes. Este valor, asignado a interacciones $\pi-\pi$, es consistente con lo encontrado por otros autores en compuestos de $\text{Cu}(\text{II})$ con este tipo de interacciones. Brondino y col. (Brondino y col. 1997) encontraron un intercambio $J \sim 0.0020 \text{ cm}^{-1}$ transmitido por interacciones $\pi-\pi$ en $\text{Cu}(\text{asp})\text{phen}$ ($\text{Cu}(\text{II})(\text{L-aspartato})(1,10\text{-fenantrolina})(\text{H}_2\text{O})$); Voronkova y col. (Voronkova y col. 2005) encontraron $J \sim 0.0100\text{-}0.0200 \text{ cm}^{-1}$ en compuestos diméricos de $\text{Cu}(\text{II})$ en los que los dímeros estaban formados a partir de interacciones $\pi-\pi$; Calvo y col. (Calvo y col. 2011) hallaron un intercambio interdimérico $J \sim 0.0400 \text{ cm}^{-1}$ entre unidades diméricas de $\text{Cu}_2(\text{acetato})_2(1,10\text{-fenantrolina})_2(\text{H}_2\text{O})_2$; Venegas-Yazigi y col. (Venegas-Yazigi y col. 2011) obtuvieron un valor $J_4 = 0.0034 \text{ cm}^{-1}$ en el compuesto $[(\text{Cu}(\text{bipy})(\text{en}))(\text{Cu}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})(\text{VO}_3)_4)]_n$ ($\text{bipy} = 2,2'\text{-bipiridina}$, $\text{en} = \text{etilendiamina}$). Finalmente, nosotros encontramos en el compuesto $\text{Cu}(\text{glu})\text{phen}$ ($[\text{Cu}(\text{II})(\text{L-glutamato})(1,10\text{-fenantrolina})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Neuman y col. 2012) un valor $J = 0.0025 \text{ cm}^{-1}$ transmitido a través de interacciones $\pi-\pi$.

Estos resultados proporcionan un intervalo entre 20×10^{-4} y $400 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ en la magnitud del intercambio entre iones $\text{Cu}(\text{II})$ a través de interacciones $\pi-\pi$ entre

ligandos 1,10-fenantrolina o 2,2'-bipiridina directamente coordinados a iones Cu(II). La definición de un orden de magnitud para estas interacciones resulta útil en estudios magnéticos y de EPR de otros compuestos de Cu(II) que contengan estos caminos químicos, particularmente combinados con otro tipo de interacciones, ya que la estimación del intercambio asociado a uno puede ayudar a determinar el intercambio asociado a otro con mayor precisión. Las interacciones π - π son importantes en química supramolecular porque las moléculas con grupos aromáticos planos tienden a autoensamblarse en solución acuosa (Zang y col. 2008; Reger y col. 2011). La evaluación de las constantes de acoplamiento asociadas a interacciones π - π podría ser relevante para diseñar estructuras supramoleculares con acoplamientos predecibles. No obstante que las interacciones magnéticas transmitidas por interacciones π - π parecen ser muy pequeñas para generar un orden magnético, existe un ejemplo de un magneto de cadena única (*single-chain magnet*) formado a partir de interacciones de este tipo en el compuesto Mn(III)(5,10,15-tris(pentafluorofenil)corrol) (Ding y col. 2012), lo cual implica que el estudio de estas interacciones presenta un gran potencial en el diseño de materiales magnéticos.

6.2 Co(II)Fumarato y Zn(II)Co(II)Fumarato.

6.2.1 Análisis de la orientación del tensor \mathbf{g}' efectivo.

En un compuesto con simetría estrictamente tetragonal el tensor \mathbf{D} y los tensores \mathbf{g} real y \mathbf{g}' efectivo deben ser axiales y su eje z debe coincidir con el eje tetragonal. La Tabla 5.7 muestra que en la mayoría de los compuestos de Co(II), y particularmente en todos los que poseen CN = 6, D es positivo y $g'_z < g'_{xy}$. Cuando la simetría es ortorrómbica los tensores \mathbf{D} y \mathbf{g}' deben apuntar en las direcciones de simetría, pero la definición del eje z debería hacerse teniendo en cuenta cual es el eje que posee ligandos más diferentes que los otros dos. Si todos los ligandos fueran iguales, el eje z sería el que posee distancias metal-ligando más diferentes de las distancias en las direcciones x e y . Pero la determinación de la orientación del tensor \mathbf{g}' efectivo sería la que realmente permitiría definir los ejes principales del campo cristalino. Si la simetría es menor que ortorrómbica, y en particular si las distancias metal-ligando son todas diferentes y los ángulos difieren de 90° , es posible que para el ión Co(II) el tensor \mathbf{g}' apunte en direcciones intermedias entre enlaces. Esto tiene sentido si observamos que las propiedades magnéticas del ión Co(II) de alto spin requieren para su cálculo de la aplicación de un Hamiltoniano con términos de campo cristalino y acoplamiento spin-

órbita sobre una base de diez estados orbitales y cuatro de spin, los cuales están compuestos por funciones de onda de tres electrones, que pueden ser afectadas de distinta manera por la covalencia y por la inclusión de términos de baja simetría (menor a la ortorrómbica) en el campo cristalino. Por lo tanto es esperable que las orientaciones de los tensores \mathbf{D} y \mathbf{g}' sean sensibles a estos términos de baja simetría.

Analizaremos ahora los resultados obtenidos para la orientación del tensor \mathbf{g}' molecular del ión Co(II), para lo cual discutiremos primero resultados reportados por otros autores. Borrás-Almenar y col. (Borrás-Almenar y col. 1992) estudiaron complejos catenarios bimetálicos de Co y Cu con EDTA y H₂O que presentan dos tipos de entorno de coordinación octahédrico distorsionado, “quelatado” e hidratado, alternantes a lo largo de la cadena. Los dos tipos de acoplamientos magnéticos (J y J') entre los iones Co(II) son muy diferentes ($J'/J < 0.01$), por lo que los compuestos se comportan casi como dímeros aislados. Los autores determinaron la orientación del tensor \mathbf{g}' efectivo de los iones Co(II) en ambos tipos de sitios mediante mediciones de EPR en monocristales isoestructurales de Zn dopados con Co(II). El sitio hidratado, cuyos ligandos son todos O, presentó un tensor \mathbf{g}' efectivo con componentes $g_1 = 5.80$, $g_2 = 3.76$ y $g_3 = 3.33$, con las componentes g_1 y g_3 bisecando enlaces Co-O, y la componente g_2 a lo largo de un enlace Co-O. Estos valores de g efectivos corresponden a $g_{\perp} = 2.4$, $g_{\parallel} = 3.52$ y $E/D = 0.14$. La componente $g_3 = 3.33$, que correspondería al eje z del campo cristalino, biseca enlaces Co-O₂(H₂O) y Co-O₃₂(carboxilato), de manera similar a la observada en Zn(II)Co(II)Fumarato.

Bencini y col. (Bencini y col. 1980a) obtuvieron para un compuesto de Co(II) en un entorno octahédrico con distorsión tetragonal tipo *trans*-CoN₄Cl₂ los siguientes autovalores del tensor \mathbf{g}' ($g_1 = 4.55$, $g_2 = 5.83$ y $g_3 = 2.14$), con g_3 formando un ángulo de $\sim 5^\circ$ con el enlace Co-Cl, y los otros dos autovalores aproximadamente bisecando los ángulos N-Co-N.

Los mismos autores (Bencini y col. 1980b) también obtuvieron para dos compuestos de Co(II) de fórmula *trans*-Co(acac)₂L₂ (acac = acetilacetato⁻, L =, H₂O) en entornos octahédricos distorsionados, las siguientes componentes del tensor \mathbf{g}' para L = 6-metilquinolina, $g_1 = 5.665$, $g_2 = 4.11$ y $g_3 = 1.902$, con g_3 formando un ángulo de 19° con el enlace Co-L (ligando apical) y los otros dos componentes aproximadamente a lo largo de los enlaces Co-O_{acac} y para L = H₂O ($g_1 = 6.84$, $g_2 = 2.74$ y $g_3 = 1.88$) orientados de manera que g_3 forma un ángulo de 11° con el enlace Co-O_w (H₂O apical)

y los otros componentes forman ángulos de 22° con los enlaces $\text{Co-O}_{\text{acac}}$, contenidos aproximadamente en el plano $\text{Co}(\text{acac})_2$.

Por otro lado, Rizzi y col. (Rizzi y col. 2003) estudiaron por EPR en monocristales orientados y mediciones magnéticas un complejo octahédrico distorsionado de Co(II) en un entorno tipo $\text{CoN}_2\text{O}_2(\text{c})\text{O}_2(\text{w})$, $\text{Co(II)}(\text{L-treoninato})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, con los ligandos N en configuración *trans* y ambos tipos de O en configuración *cis*. Los autores encontraron las siguientes componentes del tensor \mathbf{g}' ($g_1 = 5.81$, $g_2 = 4.56$ y $g_3 = 2.23$) y señalaron que, debido a que el cristal estudiado pertenecía al sistema monoclinico, existen para éste dos orientaciones posibles, en las que la componente $g_2 = 4.56$ biseca los enlaces Co-O_w ; en una de ellas la componente más pequeña del tensor \mathbf{g}' ($g_3 = 2.23$) apunta en la dirección bisectriz entre los enlaces Co-O_c y Co-O_w y la componente $g_1 = 5.81$ apunta aproximadamente en la dirección Co-N (ángulo $g_1\text{-Co-N} = 10.5^\circ$), mientras que en la otra opción la componente g_3 forma un ángulo de 32° con el enlace Co-N y la componente g_1 forma este mismo ángulo respecto a la bisectriz del ángulo $\text{O}_c\text{-Co-O}_w$. Por una cuestión de simetría del sitio de Co(II) los autores sugirieron que la primera opción es la correcta, pero teniendo en cuenta que en $\text{Zn(II)Co(II)Fumarato}$ la componente g_3' apunta en una dirección intermedia entre enlaces Co-O y que en $\text{Co(II)}(\text{L-treoninato})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ el ligando más fuerte parece ser el N, consideramos que la segunda opción también es posible.

En Co(II)Fumarato la componente $g_3' = 2.61$ forma un ángulo de 33° con la dirección del enlace más corto (Co-O_5). De la comparación de los resultados anteriormente descritos se desprende que, si bien en algunos la componente más pequeña del tensor \mathbf{g}' apunta aproximadamente en la dirección de ligandos apicales, existen otros casos que presentan desviaciones respecto a este comportamiento. Pequeñas distorsiones en la geometría del sitio llevan a una modificación apreciable en las orientaciones de las magnitudes tensoriales, en fuerte contraste con lo que suele ocurrir para el ión Cu(II) . Por esta razón resulta necesario realizar estudios en un mayor número de compuestos de Co(II) de alto spin antes de intentar establecer conclusiones con carácter predictivo sobre la orientación del tensor \mathbf{g}' . La determinación de su orientación podría ser útil en el estudio de metaloproteínas sustituidas con Co(II) , particularmente cuando existen centros dinucleares, ya que la orientación del tensor \mathbf{g}' de un sitio puede servir como sistema de referencia para definir interacciones magnéticas y establecer conclusiones estructurales. Además, debido a que el acoplamiento magnético efectivo entre espines $S' = 1/2$ está relacionado con la

anisotropía del tensor \mathbf{g}' , el conocimiento de los factores estructurales que afectan a este último pueden ser útiles en la predicción de acoplamientos y el posible diseño racional de nuevos materiales magnéticos.

6.2.2 Correlaciones entre parámetros magnéticos y número de coordinación.

Como se mencionó en la introducción, muchos estudios de EPR se han realizado en metalo- β -lactamasas sustituidas con Co(II) (Periyannan y col. 2006; Llarrull y col. 2007; Hawk y col. 2009; Griffin y col. 2011), así como en aminopeptidasas (Bennett y Holz 1997b; Bennett y Holz 1997a; D'Souza y col. 2000). En varios de estos estudios se asignaron los números de coordinación de los sitios de Co(II) a partir de datos de EPR. Claramente las gráficas generadas a partir de la Tabla 5.7 del Capítulo 5 pueden contribuir a determinar el número de coordinación. Por ejemplo, el rango de g_{\perp} entre 2.1 y 2.4, combinado con un g_{\parallel} entre 2 y 2.4 parecen ser característicos de CN = 4, aunque algunos compuestos con coordinación 5 también caen en estos valores, mientras que los compuestos con CN = 6 presentan una relación inversa entre g_{\perp} y g_{\parallel} , que se puede describir aproximadamente por la ecuación

$$\frac{g_{\perp}^2 - 2.2}{2.65 - 2.2} + \frac{g_{\parallel}^2 - 2}{3.4 - 2} = 1$$

Los valores de g_{\perp} y g_{\parallel} para compuestos con CN = 5 parecen ser intermedios entre los de 4 y 6. Estas tendencias en las componentes del tensor \mathbf{g} real se corresponden con los valores de los promedios de los valores de g' efectivos, g_{prom} , que varían entre 3.4 y 4 para compuestos tetracoordinados, y entre 3.9 y 4.3 para hexacoordinados. El tercer parámetro que posee una tendencia es el cociente de rombicidad E/D . Si bien para todos los tipos de coordinación hay algunos ejemplos con $E/D = 0$, se tienen muchos más ejemplos de compuestos hexacoordinados con E/D igual o muy cercano a cero. Por sí sola esta característica no parece suficiente como criterio de distinguibilidad, pero combinada con algunas de las otras correlaciones puede ayudar a obtener alguna conclusión adicional sobre el número de coordinación.

El análisis de esta sección permite extraer conclusiones muy importantes para la magnetoquímica del Co(II). Si bien los resultados de la orientación del tensor \mathbf{g}' no muestran una correlación clara entre las direcciones de los autovectores y de los enlaces Co-ligando, se ve claramente que las relaciones entre g_{\parallel} y g_{\perp} encontradas en este trabajo, permiten con un margen muy pequeño de dudas diferenciar los números de

coordinación 6 y 4, lo que puede resultar útil para la caracterización de sitios de Co(II) en metaloproteínas y compuestos de coordinación. Además, aún en estudios donde se conoce la estructura de un compuesto de Co(II), las relaciones encontradas permiten restringir el número de parámetros independientes en el ajuste de resultados magnéticos, permitiendo determinar con mayor precisión otros parámetros como los acoplamientos magnéticos.

6.2.3 Correlaciones entre acoplamientos magnéticos y caminos químicos.

El acoplamiento magnético entre los iones Co(II) equivalentes en Co(II)Fumarato puede estar transmitido por dos tipos de camino químico, los puentes de H entre las moléculas de H₂O que coordinan a los iones Co(II) y el puente fumarato. En cambio, los iones magnéticamente no equivalentes sólo poseen el camino químico consistente en los puentes de H. La discusión realizada en la sección 5.5 nos llevó a establecer rangos para las interacciones transmitidas a través de puentes de H y a través del ligando fumarato ($J_{3/2}(\text{H}) = (0.033-0.1) \text{ cm}^{-1}$ y $J_{3/2}(\text{Fum}) = (0.06-0.21) \text{ cm}^{-1}$, ambos antiferromagnéticos). Para intentar racionalizar y obtener conclusiones acerca de la magnitud del intercambio entre iones Co(II) transmitidos a través de distintos tipos de caminos químicos, compararemos nuestros resultados con otros reportados en la bibliografía. En lo que sigue reportaremos resultados obtenidos por otros autores intentando resumir las conclusiones que éstos obtuvieron. Solamente en los casos en que los autores no asignaron acoplamientos a caminos químicos específicos nos permitiremos realizar una asignación tentativa basándonos en los datos que se incluyan en el mismo trabajo. Finalmente, cuando sea necesario realizaremos conversiones de unidades adecuadas.

El primer trabajo que analizaremos reporta las propiedades magnéticas del complejo catenario [Co(II)(μ -fumarato)(4-metilpiridina)₂(H₂O)₂]_∞ (Zhang y col. 2005). Los iones Co(II) de una cadena se encuentran conectados por los ligandos fumarato, a una distancia Co-Co de 9.033 Å. Existen puentes de H indirectos entre un ligando H₂O de un ión Co(II) en una cadena y un O carboxilato no coordinado de otra cadena. Los autores analizaron resultados de susceptibilidad magnética en función de temperatura a partir de un Hamiltoniano correspondiente a una cadena de espines $S = 3/2$ acoplados isotrópicamente, hallando un valor de $J = -0.22 \text{ cm}^{-1}$. Debido a que los autores no profundizaron demasiado el análisis de las interacciones magnéticas solo concluiremos que este resultado es evidencia de que la interacción a través del ligando fumarato no es

despreciable, y posiblemente del mismo orden, respecto de las interacciones transmitidas por los puentes de H entre moléculas de H₂O coordinadas.

Kotsakis y col. (Kotsakis y col. 2003) estudiaron dos complejos dinucleares de Co(II) con citrato tribásico, en los cuales los iones Co(II) se encuentran a ~ 5.3 Å, conectados por dos puentes de H que involucran el grupo alcoholico de uno de los ligandos citrato y un O carboxilato correspondiente al segundo ligando, y por dos puentes covalentes de tipo Co–O_c–C–C–C–O_c–Co, a través de una fracción de los ligandos citrato. El análisis de experimentos de magnetización y susceptibilidad magnética a partir de un Hamiltoniano de spin con dos espines interactuantes $S' = 1/2$, acoplados mediante un intercambio anisotrópico, permitió a los autores obtener $J_z \sim -0.94$ cm⁻¹ y $J_{xy} \sim -0.12$ cm⁻¹, valores que dan lugar a un acoplamiento isotrópico $J_{1/2} \sim -0.4$ cm⁻¹.

Por otro lado, Calvo-Pérez y col. (Calvo-Pérez y col. 2006) estudiaron un trímero centrosimétrico lineal de iones Co(II) en entornos octahédricos distorsionados con seis ligandos O, en el cual los puentes Co₁-Co₂ y Co₁-Co₂', siendo Co₁ el ión central, consistían en dos puentes μ -carboxilato, provenientes de aniones trifluoroacetato (CF₃COO⁻) y un puente μ -H₂O. La distancia Co₁-Co₂ era de 3.696 Å. Los experimentos de magnetización y susceptibilidad magnética fueron analizados utilizando el Hamiltoniano de Figgis dentro del triplete fundamental $^4T_{1g}$, con parámetros de distorsión axial Δ y coeficientes de reducción orbital κ individuales para los iones Co₁ y Co₂ = Co₂', y un término de intercambio $H_{ex} = -2J(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1\mathbf{S}_2')$, utilizando los espines reales $S = 3/2$. El intercambio encontrado por los autores fue $J = -0.4$ cm⁻¹, aunque la metodología de cálculo no deja claro si este valor fue efectivamente calculado dentro del esquema de acoplamiento entre espines reales $S = 3/2$ o espines efectivos $S' = 1/2$.

Tomkowicz y col. (Tomkowicz y col. 2012) estudiaron una serie de cinco compuestos diméricos de iones Co(II) en entornos octahédricos distorsionados compuestos por seis ligandos O, y conectados por dos puentes μ -carboxilato y un puente μ -H₂O, con distancias Co-Co en el rango 3.43-3.66 Å. Los resultados magnéticos fueron analizados utilizando el Hamiltoniano axial de Figgis para cada ión Co(II) y un término de intercambio $H_{ex} = -2J\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2$ en la base de espines reales $S = 3/2$. Las constantes de intercambio obtenidas para los cinco compuestos se encontraron en el rango de -1.5 a -2.1 cm⁻¹.

Hudák y col. (Hudák y col. 2011) estudiaron complejos de Co(II) mononucleares, dinucleares y trinucleares de Co(II), todos centrosimétricos. El compuesto dinuclear tiene la estructura típica del Cu(ac)₂: los iones Cu(II) se encuentran en un entorno piramidal de base cuadrada de tipo O₄(carboxilato)N(quinolina), conectados a través de cuatro puentes μ -carboxilato con una distancia Co-Co de 2.83 Å, y con la dirección Co-Co perpendicular al plano de ligandos O provenientes de los grupos carboxilato. En el compuesto trinuclear el ión Co(II) central se encuentra en un entorno octahédrico distorsionado tipo O₄(carboxilato)N₂(*iso*-nicotinamida), conectado a través de dos puentes μ -carboxilato con cada uno de los iones Co(II) en los extremos (distancia Co-Co = 4.409 Å). Estos se encuentran en el mismo tipo de entorno que el ión central, excepto que dos de los átomos de O pertenecen a un mismo ligando carboxilato terminal, lo que aumenta la distorsión de los entornos pseudooctahédricos. Los valores obtenidos del intercambio a través de los puentes descriptos, a partir del ajuste de resultados de magnetización y susceptibilidad magnética fue $J = -1.65 \text{ cm}^{-1}$ para el compuesto dinuclear y $J = -1.51 \text{ cm}^{-1}$ para el compuesto trinuclear.

Rettig y col. (Rettig y col. 1999) estudiaron las propiedades magnéticas de complejos de Co(II) octahédricos conectados por puentes μ -formato con cuatro Co(II) vecinos (distancia Co-Co \sim 4-5 Å), constituyendo láminas que a su vez se conectan a través de puentes de H que involucran moléculas de formamida. Los autores encontraron un acoplamiento antiferromagnético $J = -3.3 \text{ cm}^{-1}$ entre iones Co(II) de una misma capa, aunque señalaron que no pudieron reproducir todo el rango de resultados de susceptibilidad magnética con el modelo empleado.

Glerup y col. (Glerup y col. 1995) estudiaron una serie de complejos diméricos de iones metálicos divalentes, conectados a través de un puente oxalato en una configuración bis-bidentada. Los resultados de susceptibilidad magnética de tres complejos diméricos de Co(II) (distancia Co-Co = 5.43 Å), en un entorno octahédrico distorsionado, fueron ajustados a partir de un Hamiltoniano de spin, en la base $S = 3/2$, consistente en un término Zeeman con un tensor \mathbf{g} axial, un término de ZFS axial y un acoplamiento isotrópico. Las magnitudes de los acoplamientos antiferromagnéticos fueron 8.8 cm^{-1} , 9.4 cm^{-1} y 11.4 cm^{-1} . Si bien los valores de g reales obtenidos son razonables, en el rango 2-3, los valores de $D < 7 \text{ cm}^{-1}$ son muy pequeños para iones Co(II) en un entorno octahédrico distorsionado; sin embargo, los datos de susceptibilidad magnética en función de la temperatura muestran un claro máximo alrededor de 20-30 K, lo que sustenta la magnitud de los acoplamientos J encontrados.

O'Connor y Sinn (O'Connor y Sinn 1981) analizaron las propiedades magnéticas de dos compuestos octahédricos de Co(II) con pirazincarboxilato (pzCOO) y uno con pirazindicarboxilato (pz(COO)COOH). En los primeros dos los iones Co(II) se encuentran conectados a través de puentes de H entre moléculas de H₂O coordinadas, y en el tercero se encuentran conectados a través de puentes de H entre moléculas de H₂O coordinadas y grupos carboxilato que pertenecen al ligando pirazindicarboxilato pero que no coordinan iones Co(II). La susceptibilidad magnética fue ajustada con la ley de Curie-Weiss (Kahn 1993) utilizando un spin efectivo $S' = 1/2$. Los valores de g obtenidos se encontraron en el rango 4.17-4.60, lo que es compatible con el uso de un spin efectivo, y las constantes de Weiss obtenidas fueron -0.78 K para el compuesto con el camino indirecto y -1.0 K y -1.1 K para los compuestos con puentes de H entre moléculas de H₂O de coordinación. La constante de Weiss, utilizando un modelo de campo molecular para considerar el acoplamiento entre iones paramagnéticos, está dada por la ecuación

$$\theta = \frac{zJS(S+1)}{3k}$$

donde z es el número de primeros vecinos, J sería el acoplamiento efectivo entre espines $S = 1/2$ y k es la constante de Boltzmann. Para el compuesto de Co(II) con pz(COO)COOH $z = 4$, y para los otros dos compuestos $z = 2$, si se consideran solamente los caminos mencionados, lo que permite calcular $J \sim -0.54$ cm⁻¹ para el camino indirecto y $J \sim -1.38$ cm⁻¹ y -1.52 cm⁻¹ para los puentes de H más directos. Estos valores estarían asociados a acoplamientos efectivos $J_{1/2}$, por lo que los valores reales $J_{3/2}$ serían aproximadamente un tercio, y se encontrarían en el orden de magnitud de lo observado para Co(II)Fumarato.

Zheng y col. (Zheng y col. 2013) estudiaron un compuesto dimérico y dos catenarios de Co(II) con 1,2-ciclohexeno-1,2-dicarboxilato (1,2-chedc). En el compuesto **1** los iones Co(II) se encuentran a 5.4 Å de distancia, conectados por dos puentes 1,2-chedc, que involucran seis átomos diamagnéticos (Co-O-C-(cis)C=C-C-O-Co). En **2** las cadenas poseen conexiones alternantes de un único puente μ -1,2-chedc (distancia Co-Co = 6.4 Å) y un puente bis- μ -Cl que conectan iones Co(II) a 3.66 Å. En el compuesto **3**, también catenario, los ligandos 1,2-chedc conectan los iones Co(II) de manera que existen puentes bis- μ -O_c (O_c = O del grupo carboxilato, distancia Co-Co = 3.44 Å) y puentes bis- μ -carboxilato (distancia Co-Co = 4.475 Å). Los autores analizaron los resultados magnéticos para el compuesto **1** a partir del Hamiltoniano de un dímero

de espines $S = 3/2$ con un término Zeeman y ZFS axial y rómbico, y hallaron $J = -0.16 \text{ cm}^{-1}$, asociado al puente bis- μ -1,2-chedc. Los compuestos catenarios fueron analizados utilizando un modelo de cadenas alternantes, y no fue considerado el ZFS de los iones Co(II). Para el compuesto **2** hallaron $J_1 = +4.75 \text{ cm}^{-1}$ y $J_2 = -5.8 \text{ cm}^{-1}$, y asociaron el acoplamiento ferromagnético J_1 al puente bis- μ -Cl, debido a que los ángulos Co-Cl-Co eran cercanos a 90° , y el acoplamiento J_2 al μ -1,2-chedc. Para el tercer compuesto hallaron $J_1 = -6.65 \text{ cm}^{-1}$ y $J_2 = -3.1 \text{ cm}^{-1}$, el primero asociado al puente bis- μ - O_c y el segundo al puente bis- μ -carboxilato.

En el complejo Co(II)(L-treoninato)₂(H₂O)₂ estudiado por Rizzi y col. (Rizzi y col. 2003), los iones Co(II) se agrupan en capas en las cuales cada ión Co(II) se encuentra conectado a 4 vecinos (distancia Co-Co = 5.84 Å) a través de puente de H entre las moléculas de H₂O de coordinación. Los autores, mediante la observación del fenómeno de colapso por intercambio en estudios de EPR en monocristales, estimaron la magnitud $|J|$ de la constante de intercambio transmitida por los puentes de H en $0.25 < |J| < 1.2 \text{ cm}^{-1}$, la cual equivale a la constante de intercambio entre iones Co(II) asociada al puente de H multiplicada por el número de vecinos ($z = 4$). Esto permitiría evaluar $0.06 < |J_H| < 0.3 \text{ cm}^{-1}$. El ajuste de experimentos de susceptibilidad magnética en función de la temperatura permitió a los autores evaluar una constante de intercambio antiferromagnético $zJ = -0.40 \text{ cm}^{-1}$ y debido a que los resultados de EPR permitieron fijar un límite superior de 0.07 cm^{-1} para la constante de intercambio J' entre capas, podemos asignar la constante de intercambio hallada a partir de las mediciones magnéticas a los caminos consistentes en puente de H. Esto es consistente con lo hallado por EPR y permite estimar $J_H \sim -0.1 \text{ cm}^{-1}$. Tanto los resultados de EPR como los resultados de susceptibilidad magnética fueron analizados asumiendo un spin efectivo $S' = 1/2$, lo que indica que los valores obtenidos de J deben considerarse $J_{1/2} \sim 3J_{3/2}$, por lo que $J_{H,3/2} \sim -0.03 \text{ cm}^{-1}$, en razonable acuerdo con los resultados obtenidos en Co(II)Fumarato.

A continuación, en la Tabla 6.1 resumiremos los resultados discutidos.

Tabla 6.1. Acoplamientos magnéticos entre iones Co(II) transmitidos por distintos puentes covalentes que contienen O y C y no covalentes (puentes de H). Se incluye la referencia del trabajo, el tipo de camino químico, la distancia Co-Co, un esquema de los átomos que componen el camino y el número de átomos diamagnéticos que conectan a los iones Co(II). PH = puente H.

Referencia	Camino	$d_{\text{Co-Co}}$ (Å)	Esquema	Nro. de átomos puente	J (cm^{-1})
(Zhang y col. 2005)	fumarato	~9	Co-O _c -C ₄ -O _c -Co	6	-0.22
(Kotsakis y col. 2003)	PH + fragmentos citrato	2.5.3	2(Co-O-H...O-Co) + 2(Co-O _c -C ₃ -O _c -Co)	3 + 5	-0.13
(Calvo-Pérez y col. 2006)	2 carboxilato + H ₂ O	3.7	2(Co-O _c -C-O _c -Co) + Co-O _w -Co	3 + 1	-0.4
(Tomkowicz y col. 2012)	2 carboxilato + H ₂ O	3.4-3.6	2(Co-O _c -C-O _c -Co) + Co-O _w -Co	3 + 1	-(1.5-2.1)
(Hudák y col. 2011)	1)4 carboxilato	1) 2.83	1) 4(Co-O _c -C-O _c -Co)	1) 3	1) -1.65
	2)2 carboxilato	2) 4.41	2) 2(Co-O _c -C-O _c -Co)	2) 3	2) -1.51
(Rettig y col. 1999)	formato	4-5	Co-O _c -C-O _c -Co	3	-3.3
(Glerup y col. 1995)	oxalato	5.43	Co(-O _c -C-O _c -) ₂ Co	3	-(9-11)
(O'Connor y Sinn 1981)	1) PH	?	1) (Co-O-H...O-Co)	3	1) -0.47
	2) PH		2) (Co-O-H...O-Co)		2) -0.51
	3) No lo considero				
(Zheng y col. 2013)	1) 2(1,2-chedc)	1) 5.4	1) Co(-O _c -C ₄ -O _c -) ₂ Co	1) 6	1) -0.16
	2a) 1,2-chedc	2a) 6.4	2a) Co-O _c -C ₄ -O _c -Co	2a) 6	2a) -5.8
	2b) 2 cloro	2b) 3.66	2b) 2 Co-Cl-Co	2b) 1	2b) +4.75
	3a) carboxilato	3a) 4.475	3a) Co-O _c -C-O _c -Co	3a) 3	3a) -3.1
	3b) 2 oxo	3b) 3.44	3b) 2 Co-O-Co	3b) 1	3b) -6.65
(Rizzi y col. 2003)	PH	5.84	(Co-O-H...O-Co)	3	-0.03
Co(II)Fumarato	PH	~5	(Co-O-H...O-Co)	3	-(0.033-0.1)
	fumarato	9.8	Co-O _c -C ₄ -O _c -Co	6	-(0.06-0.21)

Nuestros resultados para el intercambio a través de puentes de H son similares a los obtenidos por Rizzi y col. (Rizzi y col. 2003) y por Kotsakis y col. (Kotsakis y col. 2003). Los valores obtenidos por O'Connor y Sinn (O'Connor y Sinn 1981) son un poco mayores, pero todavía considerablemente menores a 1 cm^{-1} . El valor que obtuvimos para el intercambio a través del ligando fumarato sin duda es similar al obtenido por

Zhang y col. (Zhang y col. 2005). La tendencia general que muestra la Tabla 6.1 es que en la gran mayoría de los casos en los cuales los iones Co(II) se encuentran acoplados a través de moléculas de H₂O, puentes de H, puentes carboxilato o puentes que contienen grupos carboxilato y otros átomos de C, las interacciones magnéticas suelen ser antiferromagnéticas y menores a 5-10 cm⁻¹. Las interacciones magnéticas transmitidas a través de puentes de H parecen pertenecer al rango 0.03-0.5 cm⁻¹. Muy tentativamente podemos asociar a las interacciones transmitidas a través de moléculas de H₂O el rango 0.4-2 cm⁻¹ y a las interacciones transmitidas a través de grupos carboxilato un orden de magnitud centrado en ~3 cm⁻¹ (el ligando oxalato no puede ser clasificado como un simple puente carboxilato porque constituye un puente bis-bidentado).

Los datos que se encuentran en la Tabla 6.1 no alcanzan más que para establecer órdenes de magnitud, sobre todo porque en casi todos los casos existe más de un camino químico que conecta los iones Co(II), pero también porque no se utilizaron los mismos modelos y técnicas en los distintos trabajos. La generación de correlaciones más acotadas requerirá del análisis de muchos más resultados magnéticos y espectroscópicos en compuestos de Co(II) y también de una discusión sobre las distintas metodologías de análisis de los resultados y de las relaciones entre los parámetros asociados a los espines reales $S = 3/2$ y a los espines efectivos $S' = 1/2$. No obstante, es evidente que el ión Co(II) de alto spin presenta en general constantes de acoplamiento muy pequeñas comparadas con las encontradas para complejos de Cu(II) con caminos químicos similares, lo cual seguramente está relacionado con las diferentes estructuras electrónicas que presentan dichos metales.

Capítulo 7

Conclusiones

Capítulo 7

Conclusiones

7.1 Conclusiones generales.

En esta Tesis estudiamos las propiedades magnéticas del compuesto dimérico de Cu(II) Cu(tda)phen, del compuesto Zn(tda)phen dopado con Cu(II) y de los compuestos Co(II)Fumarato y Zn(II)Co(II)Fumarato. La técnica central empleada fue EPR aplicada a monocristales orientados y muestras policristalinas. En el caso de los compuestos de Co(II), se utilizó también espectroscopía UV-visible y mediciones de magnetización y susceptibilidad magnética. Los resultados obtenidos para Cu(tda)phen y Zn(Cu)(tda)phen fueron analizados utilizando el modelo de colapso por intercambio de Anderson, el cual fue extendido para considerar poblaciones de dímeros con vecinos en distintos estados magnéticos y aplicado al análisis del colapso de múltiples resonancias. Los resultados obtenidos para Co(II)Fumarato y Zn(II)Co(II)Fumarato fueron analizados empleando la teoría de campo cristalino para racionalizar la dependencia de los parámetros magnéticos del ión Co(II) con la geometría de su entorno de coordinación. Una consideración cuidadosa de las diferencias entre el uso del spin real $S = 3/2$ y el spin efectivo $S' = 1/2$ permitió relacionar interacciones magnéticas evaluadas a partir de técnicas magnéticas termodinámicas y de EPR, posibilitando adjudicar con una buena precisión las interacciones magnéticas que transmiten los dos tipos de caminos químicos que conectan los iones Co(II).

Los logros más importantes que se desprenden de este trabajo son:

- Se determinaron los autovalores y autovectores de los tensores \mathbf{g} y \mathbf{A} del ión Cu(II) en el compuesto homodimérico Cu₂(tda)₂(phen)₂ y en el compuesto heterodimérico CuZn(tda)₂(phen)₂. Los autovalores A_3 y g_{\parallel} son prácticamente coincidentes, lo que es razonable para un ión Cu(II) en un entorno de simetría tetragonal levemente distorsionada.
- Las señales de EPR obtenidas en monocristales orientados de Cu(tda)phen fueron interpretadas considerando el espectro de un dímero de iones $S = 1/2$ acoplados por una interacción anisotrópica moduladas por el intercambio interdimérico J' . Para analizar cuantitativamente el efecto de esta interacción en los espectros de dímeros aislados se asumió que la interacción intradimérica es predominantemente dipolar y descrita por la aproximación de dipolo puntual,

suposición que fue verificada por la observación de las resonancias provenientes de homodímeros $\text{Cu}_2(\text{tda})_2\text{phen}_2$ en el compuesto magnéticamente diluido.

- El uso del modelo de colapso por intercambio de Anderson permitió determinar la magnitud del intercambio interdímérico J' . El análisis detallado de los espectros en el plano ca^* de $\text{Cu}(\text{tda})\text{phen}$, particularmente en la región correspondiente a g_{\perp} , requirió la consideración estadística de poblaciones de dímeros en estado triplete con distinto número de tripletes vecinos, análisis que generó una de las publicaciones de esta Tesis (Neuman y col. 2010).
- La inclusión de la estructura hiperfina proveniente de los dos núcleos de $^{63,65}\text{Cu}$ en la simulación de los espectros del homodímero $\text{Cu}_2(\text{tda})_2\text{phen}_2$, avalada por la observación de estas resonancias en $\text{Zn}(\text{Cu})(\text{tda})\text{phen}$, nos llevó a utilizar el modelo de Anderson extendido para reproducir globalmente los espectros del plano ca^* y cb , simulaciones a partir de las cuales obtuvimos $J' = 0.0121 \text{ cm}^{-1}$. Estas simulaciones utilizaron un gran número de resonancias (14 en el plano ca^* y 28 en el plano cb) cuyas posiciones se fijaron a partir de los tensores \mathbf{g} y \mathbf{A} de los iones $\text{Cu}(\text{II})$ y de la aproximación de dipolo puntual para el tensor \mathbf{D} . A su vez los espectros correspondientes a distintos números de vecinos fueron sumados con pesos fijos provenientes de una distribución binomial del número de vecinos en estado triplete. De todos los parámetros involucrados en la simulación conjunta de 19 espectros para cada plano solo se varió el parámetro J' , permitiendo reproducir todos los tipos de espectros observados, lo que consideramos una fuerte evidencia de que el modelo es esencialmente correcto. La extensión del modelo de colapso por intercambio de Anderson para considerar distintas poblaciones de dímeros con distinto número de vecinos en estado triplete es una idea, hasta donde sabemos, inédita.
- El intercambio J' evaluado se encuentra asociado a interacciones π - π entre anillos aromáticos de 1,10-fenantrolina, coordinadas a los iones $\text{Cu}(\text{II})$. La comparación de este resultado con los obtenidos en otros compuestos de $\text{Cu}(\text{II})$ con este ligando o 2,2'-bipiridina permite establecer un orden de magnitud para la interacción de intercambio (20×10^{-4} – $400 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) asociada con este tipo de camino químico. El análisis de los resultados de este trabajo junto con otros previos muestran indudablemente el rol de las interacciones π - π en transmitir interacciones de intercambio débiles, lo cual determina que las mismas deben ser

tenidas en cuenta en el análisis de las propiedades magnéticas en compuestos donde están presentes, aún en presencia de otros caminos químicos como puentes de H o covalentes.

- El ión Co(II) en Co(II)Fumarato y Zn(II)Co(II)Fumarato se encuentra en una configuración de alto spin ($S = 3/2$) en un entorno octahédrico distorsionado. El análisis de los espectros UV-vis permitió determinar el parámetro $Dq = -960 \text{ cm}^{-1}$ asociado al potencial octahédrico y la separación $E(^4P) = 12100 \text{ cm}^{-1}$ entre los términos 4F y 4P .
- Los resultados de magnetización y susceptibilidad magnética permitieron determinar que el cuádruplete $S = 3/2$ fundamental se encuentra separado en dos dobletes por el ZFS. El parámetro D encontrado por susceptibilidad magnética fue 65 cm^{-1} , indicando que el doblete $M_S = \pm 1/2$ es el estado fundamental. Esta conclusión fue confirmada por los valores de g' efectivos determinados a partir de los experimentos de EPR.
- Los espectros de EPR de monocristal en el sistema concentrado no presentaron estructura hiperfina resuelta ni permitieron observar las resonancias correspondientes a los iones Co(II) no equivalentes, lo que indica que estas se encuentran colapsadas por intercambio. La presencia de intercambio fue confirmada mediante la necesidad de incluir un término de campo molecular zJ antiferromagnético en las simulaciones de magnetización y susceptibilidad magnética.
- El análisis de la variación angular de los espectros de EPR de monocristal en el compuesto diluido Zn(II)Co(II)Fumarato permitió determinar las componentes y los autovectores del tensor g' efectivo asociado al spin $S' = 1/2$ correspondiente al doblete fundamental y las componentes del tensor hiperfino A . Estas componentes fueron $g'_1 = 4.89$, $g'_2 = 5.14$ y $g'_3 = 2.61$. La componente g'_3 y A_3 son cercanamente coincidentes, y g'_3 forma un ángulo de 33° con el enlace más corto (Co-O5).
- El análisis de las interacciones magnéticas a través de mediciones magnéticas y EPR en el compuesto concentrado y en el diluido permitieron estimar las magnitudes de las interacciones magnéticas transmitidas a través de puentes de H ($J_{3/2,H} = 0.033\text{-}0.1 \text{ cm}^{-1}$) y a través del ligando fumarato ($J_{3/2,Fum} = 0.06\text{-}0.21 \text{ cm}^{-1}$). La magnitud del acoplamiento entre iones Co(II) transmitido a través de

puentes de H es similar a las obtenidas por Rizzi y col. (Rizzi y col. 2003), por O'Connor y Sinn (O'Connor y Sinn 1981) y por Kotsakis y col. (Kotsakis y col. 2003). A su vez la magnitud del acoplamiento transmitido a través del ligando fumarato es similar a la reportada por Zhang y col. (Zhang y col. 2005). Nuestros resultados sobre interacciones magnéticas muestran la capacidad de la técnica de EPR en monocristales para determinar selectivamente interacciones asociadas a distintos caminos químicos. Además los resultados de EPR permitieron añadir restricciones en los parámetros g_{\parallel} , g_{\perp} o E/D que mejoraron la precisión de las mediciones magnéticas para determinar acoplamientos magnéticos muy débiles.

- El análisis de resultados de EPR en compuestos de Co(II) permitió observar tendencias claras para los valores de g_{\perp} y g_{\parallel} en función de la geometría del entorno (octahédrica distorsionada o tetrahédrica distorsionada). A partir de cálculos de los niveles de energía del ión Co(II) utilizando la teoría de campo cristalino se obtuvieron rangos de valores de g_{\perp} y g_{\parallel} , los cuales no son independientes, así como correlaciones entre estos valores y el parámetro D del ZFS . Estas correlaciones son más detalladas que otras que se han propuesto anteriormente (Titiš y Boča 2011), y pueden resultar útiles en la caracterización de nuevos compuestos de Co(II) de alto spin o en metaloproteínas sustituidas con este ión.

7.2 Perspectivas futuras.

El trabajo experimental y teórico realizado en esta Tesis puede ser profundizado en diversos aspectos. Las mediciones en monocristales de $Zn(tda)phen$ dopados con Cu(II) debieron ser restringidas a la relación 1:5 Cu:Zn porque en otras relaciones los cristales obtenidos eran muy pequeños y producían señales muy débiles con una mala relación señal/ruido. La obtención de cristales de mayor tamaño para distintas relaciones Cu:Zn y sus mediciones permitiría determinar con mayor precisión la forma del tensor \mathbf{D} intradimérico y analizar los posibles efectos de la delocalización del spin a los ligandos. A su vez podrían estudiarse interacciones entre pares aislados de dímeros $Cu_2(tda)_2phen_2$ o entre iones Cu(II) pertenecientes a heterodímeros, acoplados mediante la interacción $\pi-\pi$. La facilidad de obtener cristales de $Zn(tda)phen$ dopado con Cu(II) puede ser explotada para obtener sistemas con distintos números de espines débilmente

acoplados. También se hicieron intentos de obtener el compuesto $\text{Co}(\text{tda})\text{phen}$ isoestructural a $\text{Cu}(\text{tda})\text{phen}$, los cuales produjeron en poco tiempo cristales rojos, pero con un hábito muy diferente al del compuesto de $\text{Cu}(\text{II})$. Los cristales obtenidos formaban agujas que crecían radialmente en ramilletes y estas agujas eran extremadamente delgadas y frágiles, lo que impidió las mediciones de EPR. Si fuera posible obtener cristales puros de $\text{Co}(\text{II})$ isoestructurales a $\text{Cu}(\text{tda})\text{phen}$ o cristales de $\text{Zn}(\text{tda})\text{phen}$ dopados con $\text{Co}(\text{II})$ y estos presentaran espectros correspondientes a una especie dimérica, sin duda se podría realizar un análisis muy interesante del efecto de la anisotropía del ión $\text{Co}(\text{II})$ sobre el intercambio y la interacción dipolar.

Respecto a las correlaciones magnéticas obtenidas para iones $\text{Co}(\text{II})$ en entornos octahédricos y tetraédricos distorsionados, sería útil recopilar una mayor cantidad de resultados obtenidos por otros autores que proporcionen mayor robustez a los intervalos observados en los parámetros. Los cálculos de campo cristalino realizados para un entorno de simetría cúbica con distorsión axial pueden ser extendidos a simetría bipiramidal trigonal u otras, y las simulaciones numéricas pueden intentar ser reemplazadas por relaciones analíticas utilizando teoría de perturbaciones, contrastando estas aproximaciones con los cálculos numéricos más exactos.

Finalmente, resultaría útil estudiar otros compuestos de $\text{Cu}(\text{II})$ y $\text{Co}(\text{II})$ similares a los analizados en esta Tesis. Nosotros hemos obtenido cristales de $\text{Cu}(\text{mal})\text{phen}$ (mal = maleato), un compuesto dimérico de estructura similar a la de $\text{Cu}(\text{tda})\text{phen}$ que mostraba características espectrales similares, y del compuesto $\text{Co}(\text{II})\text{Maleato}$, que posee iones $\text{Co}(\text{II})$ con el mismo tipo de entorno que $\text{Co}(\text{II})\text{Fumarato}$ y que presenta puentes de H que conectan iones $\text{Co}(\text{II})$ pero no posee una estructura catenaria. Las mediciones en estos compuestos presentaron dificultades experimentales que retrasaron el análisis de los resultados, pero su continuación puede producir muchos resultados complementarios a los que se presentaron en esta Tesis.

Bibliografía

Bibliografía

- Abragam, A. (1961) *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, Nueva York.
- Abragam, A. y Bleaney, B. (1970) *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Clarendon Press, Oxford.
- Abragam, A. y Pryce, M. H. L. (1951) *The Theory of Paramagnetic Resonance in Hydrated Cobalt Salts*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 206, 1085: 173-191.
- Anderson, P. W. (1954) *A Mathematical Model for the Narrowing of Spectral Lines by Exchange or Motion*. Journal of the Physical Society of Japan 9: 316.
- Baggio, R.; Garland, M. T.; Manzur, J.; Peña, O.; Pereg, M.; Spodine, E. y Vega, A. (1999) *A dinuclear copper(II) complex involving monoatomic O-carboxylate bridging and Cu-S(thioether) bonds: [Cu(tda)(phen)]₂.H₂tda (tda=thiodiacetate, phen=phenanthroline)*. Inorganica Chimica Acta 286, 1: 74-79.
- Ballhausen, C. J. (1962) *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw-Hill, Nueva York.
- Banci, L.; Benelli, C.; Gatteschi, D. y Mani, F. (1982) *Unusual electronic spectra of the pseudotetrahedral complex [tris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)ethylamine]cobalt(II) bis(tetraphenylborate)*. Inorganic Chemistry 21, 3: 1133-1136.
- Bencini, A.; Benelli, C.; Gatteschi, D. y Zanchini, C. (1979a) *ESR spectra of low-symmetry high-spin cobalt(II) complexes. 2. Pseudotetrahedral dichlorobis(triphenylphosphine oxide)cobalt(II)*. Inorganic Chemistry 18, 8: 2137-2140.
- Bencini, A.; Benelli, C.; Gatteschi, D. y Zanchini, C. (1979b) *ESR spectra of low-symmetry high-spin cobalt(II) complexes. 3. Square-pyramidal nitratotetrakis(methyldiphenylarsine oxide)cobalt(II) nitrate*. Inorganic Chemistry 18, 9: 2526-2528.
- Bencini, A.; Benelli, C.; Gatteschi, D. y Zanchini, C. (1980a) *Electron spin resonance spectra of low-symmetry high-spin cobalt(II) complexes. 4. Tetragonal-octahedral dichlorotetrakis(pyridine)- and dichlorotetrakis(pyrazole)cobalt(II)*. Inorganic Chemistry 19, 5: 1301-1304.
- Bencini, A.; Benelli, C.; Gatteschi, D. y Zanchini, C. (1980b) *ESR spectra of low-symmetry high-spin cobalt(II) complexes. 6. 6-Methylquinoline, pyridine, and water adducts of cobalt(II) acetylacetonate*. Inorganic Chemistry 19, 10: 3027-3030.
- Bencini, A.; Benelli, C.; Gatteschi, D. y Zanchini, C. (1980c) *ESR spectra of low-symmetry high-spin cobalt(II) complexes. 7. Trigonal-bipyramidal pentakis(picoline N-oxide)cobalt(II) perchlorate*. Inorganic Chemistry 19, 12: 3839-3841.

- Bencini, A.; Benelli, C.; Gatteschi, D. y Zanchini, C. (1983) *pi-Bonding interactions of nonlinearly ligating ligands with octahedral cobalt(II) complexes*. Inorganic Chemistry 22, 15: 2123-2126.
- Bencini, A. y Gatteschi, D. (1977) *Electron spin resonance spectra of low-symmetry pseudotetrahedral high-spin cobalt(II) complexes. Tetra-n-butylammonium tribromo(quinoline)cobaltate(II)*. Inorganic Chemistry 16, 8: 2141-2142.
- Bencini, A. y Gatteschi, D. (1990) *Electron paramagnetic resonance of exchange coupled systems*. Springer, Berlin.
- Bennett, B. (2010). *EPR of Cobalt-Substituted Zinc Enzymes*. En: *Metals in Biology*. (Eds.: Hanson, G. y Berliner, L.) Springer, Nueva York, p. 345-371.
- Bennett, B.; Antholine, W. E.; D'Souza, V. M.; Chen, G.; Ustinyuk, L. y Holz, R. C. (2002) *Structurally Distinct Active Sites in the Copper(II)-Substituted Aminopeptidases from Aeromonas proteolytica and Escherichia coli*. Journal of the American Chemical Society 124, 44: 13025-13034.
- Bennett, B. y Holz, R. C. (1997a) *EPR Studies on the Mono- and Dicobalt(II)-Substituted Forms of the Aminopeptidase from Aeromonas proteolytica. Insight into the Catalytic Mechanism of Dinuclear Hydrolases*. Journal of the American Chemical Society 119, 8: 1923-1933.
- Bennett, B. y Holz, R. C. (1997b) *Spectroscopically Distinct Cobalt(II) Sites in Heterodimetallic Forms of the Aminopeptidase from Aeromonas proteolytica: Characterization of Substrate Binding*. Biochemistry 36, 32: 9837-9846.
- Bleaney, B. y Bowers, K. D. (1952) *Anomalous Paramagnetism of Copper Acetate*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 214, 1119: 451-465.
- Boča, R. (2006) *Magnetic Parameters and Magnetic Functions in Mononuclear Complexes Beyond the Spin-Hamiltonian Formalism*. Structure & Bonding 117: 1-264.
- Borras-Almenar, J. J.; Coronado, E.; Gatteschi, D. y Zanchini, C. (1992) *Anisotropic exchange and dimerization in the ordered bimetallic chains $\text{Co}_2(\text{EDTA})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CoCu}(\text{EDTA})\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Single-crystal EPR investigation*. Inorganic Chemistry 31, 2: 294-298.
- Brondino, C. D.; Calvo, R.; Atria, A. M.; Spodine, E.; Nascimento, O. R. y Peña, O. (1997) *Magnetic Interactions in the Copper Complex (l-Aspartato)(1,10-phenanthroline)copper(II) Hydrate. An Exchange-Coupled Extended System with Two Dissimilar Copper Ions*. Inorganic Chemistry 36, 14: 3183-3189.
- Brondino, C. D.; Casado, N. M. C.; Passeggi, M. C. G. y Calvo, R. (1993) *Exchange interaction between copper(II) ions through glutamic acid molecules*. Inorganic Chemistry 32, 10: 2078-2084.
- Brondino, C. D.; Rivas, M. G.; Romão, M. J.; Moura, J. J. G. y Moura, I. (2006) *Structural and Electron Paramagnetic Resonance (EPR) Studies of Mononuclear Molybdenum Enzymes from Sulfate-Reducing Bacteria*. Accounts of Chemical Research 39, 10: 788-796.
- Burgess, B. K. y Lowe, D. J. (1996) *Mechanism of Molybdenum Nitrogenase*. Chemical Reviews 96, 7: 2983-3012.

- Calvo-Pérez, V.; Ostrovsky, S.; Vega, A.; Pelikan, J.; Spodine, E. y Haase, W. (2006) *Novel Example of a Chain Structure Formed by 1,4-Dioxane and Cobalt(II) Links. Chain $[Co_3(\mu-OOCCF_3)_4(\mu-H_2O)_2(OOCCF_3)_2(H_2O)_2(C_4H_8O_2)] \cdot 2C_4H_8O_2$* . Inorganic Chemistry 45, 2: 644-649.
- Calvo, R. (2007) *EPR measurements of weak exchange interactions coupling unpaired spins in model compounds*. Applied Magnetic Resonance 31, 1: 271-299.
- Calvo, R.; Abud, J. E.; Sartoris, R. P. y Santana, R. C. (2011) *Collapse of the EPR fine structure of a one-dimensional array of weakly interacting binuclear units: A dimensional quantum phase transition*. Physical Review B 84, 10: 104433.
- Calvo, R. y Mesa, M. A. (1983) *EPR study of electronic and magnetic properties of bis(DL- α -amino-n-butyrate)copper(II). A layered magnetic system*. Physical Review B 28, 3: 1244-1248.
- Camarero, J. y Coronado, E. (2009) *Molecular vs. inorganic spintronics: the role of molecular materials and single molecules*. Journal of Materials Chemistry 19, 12: 1678-1684.
- Candini, A.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Wernsdorfer, W. y Affronte, M. (2011) *Graphene Spintronic Devices with Molecular Nanomagnets*. Nano Letters 11, 7: 2634-2639.
- Carlin, R. L. (1986) *Magnetochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, Alemania.
- Carrell, C. J.; Ma, J. K.; Antholine, W. E.; Hosler, J. P.; Mathews, F. S. y Davidson, V. L. (2007) *Generation of Novel Copper Sites by Mutation of the Axial Ligand of Amicyanin. Atomic Resolution Structures and Spectroscopic Properties*. Biochemistry 46, 7: 1900-1912.
- Causa, M. T. y Passeggi, M. C. G. (1983) *Temperature dependence of the EPR spectra of KNiF₃*. Physics Letters A 98, 5-6: 291-294.
- Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B. y Laloë, F. (1977) *Quantum Mechanics*. Hermann, Paris.
- Crichton, R. R. (2008) *Biological Inorganic Chemistry. An Introduction*. Elsevier, Amsterdam.
- Chesnut, D. B. y Phillips, W. D. (1961) *EPR Studies of Spin Correlation in Some Ion Radical Salts*. Journal of Chemical Physics 35, 3: 1002-1012.
- D'Souza, V. M.; Bennett, B.; Copik, A. J. y Holz, R. C. (2000) *Divalent Metal Binding Properties of the Methionyl Aminopeptidase from Escherichia coli*. Biochemistry 39, 13: 3817-3826.
- Ding, M.; Wang, B.; Wang, Z.; Zhang, J.; Fuhr, O.; Fenske, D. y Gao, S. (2012) *Constructing Single-Chain Magnets by Supramolecular π - π Stacking and Spin Canting: A Case Study on Manganese(III) Corroles*. Chemistry – A European Journal 18, 3: 915-924.
- Drulis, H.; Dyrek, K.; Hoffmann, K. P.; Hoffmann, S. K. y Weselucha-Birczynska, A. (1985) *EPR spectra of low-symmetry tetrahedral high-spin cobalt(II) in a cinchoninium tetrachlorocobaltate(II) dihydrate single crystal*. Inorganic Chemistry 24, 24: 4009-4012.
- Eaton, S. S. y Eaton, G. R. (2000). *Distance Measurements by CW and Pulsed EPR*. En: *Distance Measurements in Biological Systems by EPR*. (Eds.: Berliner, L.,

- Eaton, S. S. y Eaton, G. R.) Kluwer Academic / Plenum Publishers, Nueva York, p. 2-28.
- Edgar, A. (1976) *Electron paramagnetic resonance studies of divalent cobalt ions in some chloride salts*. Journal of Physics C: Solid State Physics 9, 23: 4303.
- Enemark, J. H.; Astashkin, A. V. y M., R. A. (2010). *High-Resolution EPR Spectroscopy of Mo Enzymes. Sulfite Oxidases: Structural and Functional Implications*. En: *Metals In Biology*. (Eds.: Hanson, G. y Berliner, L.) Springer, Nueva York, p. 121-168.
- Farach, H. A.; Strother, E. F. y Poole Jr, C. P. (1970) *Solution to the Anderson exchange narrowing model for $I > 1/2$* . Journal of Physics and Chemistry of Solids 31, 7: 1491-1510.
- Figgis, B. N. y Hitchman, M. A. (2000) *Ligand Field Theory and Its Applications*. Wiley-VCH, Nueva York.
- Foglio, M. E. y Barberis, G. E. (2006) *Study of Co^{2+} in different crystal field environments*. Brazilian Journal of Physics 36: 40-54.
- Foglio, M. E.; Santos, M. C. d.; Barberis, G. E.; Rojo, J. M.; Mesa, J. L.; Lezama, L. y Rojo, T. (2002) *Theoretical and experimental investigation of the electron spin resonance of Co^{2+} in $Zn_2(OH)PO_4$ and $Mg_2(OH)AsO_4$* . Journal of Physics: Condensed Matter 14, 8: 2025.
- Folgado, J. V.; Ibanez, R.; Coronado, E.; Beltran, D.; Savariault, J. M. y Galy, J. (1988) *Extremely weak magnetic exchange interactions in terpy-containing copper(II) dimer. Crystal and molecular structure of $Cu(terpy)(CA) \cdot H_2O$ and $[Cu_2(terpy)_2(CA)](PF_6)_2$ complexes (terpy = 2,2':6',2''-terpyridine, CA = dianion of chloranilic acid)*. Inorganic Chemistry 27, 1: 19-26.
- Fukui, K.; Masuda, H.; Ohya-Nishiguchi, H. y Kamada, H. (1995) *Effects of Co-S torsion angle variation in a cobalt(II)-thiolate complex: X-ray crystal structure analysis, single-crystal EPR measurements and ligand-field calculations*. Inorganica Chimica Acta 238, 1-2: 73-81.
- Gatteschi, D.; Sessoli, R. y Villain, J. (2006) *Molecular nanomagnets*. Oxford University Press, Oxford, Inglaterra.
- Gavel, O. Y.; Bursakov, S. A.; Calvete, J. J.; George, G. N.; Moura, J. J. G. y Moura, I. (1998) *ATP Sulfurylases from Sulfate-Reducing Bacteria of the Genus Desulfovibrio. A Novel Metalloprotein Containing Cobalt and Zinc*. Biochemistry 37, 46: 16225-16232.
- Gennaro, A. M.; Levstein, P. R.; Steren, C. A. y Calvo, R. (1987) *EPR of layered magnetic metal-amino acid salts. I. $Cu(L-Phe)_2$* . Chemical Physics 111, 3: 431-438.
- Glerup, J.; Goodson, P. A.; Hodgson, D. J. y Michelsen, K. (1995) *Magnetic Exchange through Oxalate Bridges: Synthesis and Characterization of $(\mu-Oxalato)dimetal(II)$ Complexes of Manganese, Iron, Cobalt, Nickel, Copper, and Zinc*. Inorganic Chemistry 34, 25: 6255-6264.
- Goñi, A.; Lezama, L. M.; Rojo, T.; Foglio, M. E.; Valdivia, J. A. y Barberis, G. E. (1998) *ESR of Co^{2+} in $NH_4NiPO_4 \cdot 6H_2O$* . Physical Review B 57, 1: 246-251.

- Griffin, D. H.; Richmond, T. K.; Sanchez, C.; Moller, A. J.; Breece, R. M.; Tierney, D. L.; Bennett, B. y Crowder, M. W. (2011) *Structural and Kinetic Studies on Metallo- β -lactamase IMP-I*. *Biochemistry* 50, 42: 9125-9134.
- Hall, M. D. y Hambley, T. W. (2002) *Platinum(IV) antitumour compounds: their bioinorganic chemistry*. *Coordination Chemistry Reviews* 232, 1–2: 49-67.
- Hawk, M. J.; Breece, R. M.; Hajdin, C. E.; Bender, K. M.; Hu, Z.; Costello, A. L.; Bennett, B.; Tierney, D. L. y Crowder, M. W. (2009) *Differential Binding of Co(II) and Zn(II) to Metallo- β -Lactamase Bla2 from Bacillus anthracis*. *Journal of the American Chemical Society* 131, 30: 10753-10762.
- Hilczer, W.; Goslar, J.; Tritt-Goc, J. y Hoffmann, S. K. (1995) *Weak Inter- and Intralayer Exchange Coupling between Copper(II) Dimers and a Triplet Density Effect in EPR of Tris(ethylenediamine)cobalt(III) Bis(μ -chloro)bis[trichlorocuprate(II)] Dichloride Dihydrate*. *Inorganic Chemistry* 34, 7: 1852-1858.
- Hille, R. (2010). *EPR Studies of Xanthine Oxidoreductase and Other Molybdenum-Containing Hydroxylases*. En: *Metals in Biology*. (Eds.: Hanson, G. y Berliner, L.) Springer, Nueva York, p. 91-120.
- Hitchman, M. A.; Kwan, L.; Engelhardt, L. M. y White, A. H. (1987) *Electron spin resonance and electronic spectra and crystal and molecular structures of copper(II) amino acid complexes*. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2: 457-465.
- Hoffmann, S. K.; Hodgson, D. J. y Hatfield, W. E. (1985a) *Crystal structures and magnetic and EPR studies of intradimer and interdimer exchange coupling in $[M(en)_3]_2[Cu_2Cl_8]Cl_2 \cdot 2H_2O$ ($M = Co, Rh, Ir$) crystals*. *Inorganic Chemistry* 24, 8: 1194-1201.
- Hoffmann, S. K.; Towle, D. K.; Hatfield, W. E.; Chaudhuri, P. y Wieghardt, K. (1985b) *Study of intradimer and interdimer exchange interactions in $[Cu_2(dien)_2Cl_2](ClO_4)_2$ by electron paramagnetic resonance and magnetic susceptibility measurements*. *Inorganic Chemistry* 24, 9: 1307-1312.
- Hudák, J.; Boča, R.; Dlháň, L.; Kožíšek, J. y Moncol, J. (2011) *Structure and magnetism of mono-, di-, and trinuclear benzoato cobalt(II) complexes*. *Polyhedron* 30, 7: 1367-1373.
- Hudák, J.; Boča, R.; Moncol, J. y Titiš, J. (2013) *Magnetism of dinuclear benzoato cobalt(II) complexes modeled by a general bilinear exchange*. *Inorganica Chimica Acta* 394, 0: 401-409.
- Idešicová, M.; Dlháň, L.; Moncol, J.; Titiš, J. y Boča, R. (2012) *Zero-field splitting in tetracoordinate Co(II) complexes*. *Polyhedron* 36, 1: 79-84.
- Jesson, J. P. (1968) *Analysis of the Paramagnetic Resonance and Optical Spectra of $d^{3,7}$ Ions in Tetragonal Crystal Fields. I. Orbitally Nondegenerate Ground States*. *The Journal of Chemical Physics* 48, 1: 161-168.
- Jones, M. T. y Chesnut, D. B. (1963) *Triplet Spin Exchange in Some Ion Radical Salts*. *Journal of Chemical Physics* 38, 6: 1311-1317.
- Kahn, O. (1985) *Dinuclear Complexes with Predictable Magnetic Properties*. *Angewandte Chemie International Edition in English* 24, 10: 834-850.

- Kahn, O. (1993) *Molecular Magnetism*. VCH Publishers, New York.
- Kobayashi, M. y Shimizu, S. (1999) *Cobalt proteins*. *European Journal of Biochemistry* 261, 1: 1-9.
- Konar, S.; Zangrando, E. y Ray Chaudhuri, N. (2003) *Combination of covalent and hydrogen bonding in the formation of 3D Co(II)-fumarate networks*. *Inorganica Chimica Acta* 355, 0: 264-271.
- Kotsakis, N.; Raptopoulou, C. P.; Tangoulis, V.; Terzis, A.; Giapintzakis, J.; Jakusch, T.; Kiss, T. y Salifoglou, A. (2003) *Correlations of Synthetic, Spectroscopic, Structural, and Speciation Studies in the Biologically Relevant Cobalt(II)-Citrate System: The Tale of the First Aqueous Dinuclear Cobalt(II)-Citrate Complex*. *Inorganic Chemistry* 42, 1: 22-31.
- Lancaster, K. M.; George, S. D.; Yokoyama, K.; Richards, J. H. y Gray, H. B. (2009) *Type-zero copper proteins*. *Nature Chemistry* 1, 9: 711-715.
- Lancaster, K. M.; Zaballa, M. E.; Sproules, S.; Sundararajan, M.; DeBeer, S.; Richards, J. H.; Vila, A. J.; Neese, F. y Gray, H. B. (2012) *Outer-Sphere Contributions to the Electronic Structure of Type Zero Copper Proteins*. *Journal of the American Chemical Society* 134, 19: 8241-8253.
- Larrabee, J. A.; Alessi, C. M.; Asiedu, E. T.; Cook, J. O.; Hoerning, K. R.; Klingler, L. J.; Okin, G. S.; Santee, S. G. y Volkert, T. L. (1997) *Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy as a Probe of Geometric and Electronic Structure of Cobalt(II)-Substituted Proteins: Ground-State Zero-Field Splitting as a Coordination Number Indicator*. *Journal of the American Chemical Society* 119, 18: 4182-4196.
- Lever, A. B. P. y Solomon, E. I. (1999). *Ligand Field Theory and the Properties of Transition Metal Ions*. En: *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy. Volume I: Methodology*. (Eds.: Solomon, E. I. y Lever, A. B. P.) John Wiley and Sons, Nueva York, p. 1-91.
- Lubitz, W.; Reijerse, E. y van Gastel, M. (2007) *[NiFe] and [FeFe] Hydrogenases Studied by Advanced Magnetic Resonance Techniques*. *Chemical Reviews* 107, 10: 4331-4365.
- Llarrull, L. I.; Tioni, M. F.; Kowalski, J.; Bennett, B. y Vila, A. J. (2007) *Evidence for a Dinuclear Active Site in the Metallo- β -lactamase BcII with Substoichiometric Co(II): A NEW MODEL FOR METAL UPTAKE*. *Journal of Biological Chemistry* 282, 42: 30586-30595.
- Maganas, D.; Milikisyants, S.; Rijnbeek, J. M. A.; Sottini, S.; Levesanos, N.; Kyritsis, P. y Groenen, E. J. J. (2009) *A Multifrequency High-Field Electron Paramagnetic Resonance Study of Co^{II}S₄ Coordination*. *Inorganic Chemistry* 49, 2: 595-605.
- Makinen, M. W.; Kuo, L. C.; Yim, M. B.; Wells, G. B.; Fukuyama, J. M. y Kim, J. E. (1985) *Ground term splitting of high-spin cobalt(2+) ion as a probe of coordination structure. I. Dependence of the splitting on coordination geometry*. *Journal of the American Chemical Society* 107, 18: 5245-5255.
- Makinen, M. W. y Yim, M. B. (1981) *Coordination environment of the active-site metal ion of liver alcohol dehydrogenase*. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 78, 10: 6221-6225.

- McEvoy, J. P. y Brudvig, G. W. (2006) *Water-Splitting Chemistry of Photosystem II*. Chemical Reviews 106, 11: 4455-4483.
- Neese, F. (2007) *Calculation of the zero-field splitting tensor on the basis of hybrid density functional and Hartree-Fock theory*. The Journal of Chemical Physics 127, 16: 164112-164119.
- Neese, F. (2009) *Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange-coupling*. Coordination Chemistry Reviews 253, 5–6: 526-563.
- Neuman, N. I.; Franco, V. G.; Ferroni, F. M.; Baggio, R.; Passeggi, M. C. G.; Rizzi, A. C. y Brondino, C. D. (2012) *Single Crystal EPR of the Mixed-Ligand Complex of Copper(II) with L-Glutamic Acid and 1,10-Phenanthroline: A Study on the Narrowing of the Hyperfine Structure by Exchange*. The Journal of Physical Chemistry A 116, 50: 12314-12320.
- Neuman, N. I.; Perec, M.; González, P. J.; Passeggi, M. C. G.; Rizzi, A. C. y Brondino, C. D. (2010) *Single Crystal EPR Study of the Dinuclear Cu(II) Complex [Cu(tda)(phen)]₂·H₂tda (tda = Thiodiacetate, phen = Phenanthroline): Influence of Weak Interdimeric Magnetic Interactions*. The Journal of Physical Chemistry A 114, 50: 13069-13075.
- Nguyen, T. N.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A. y Christou, G. (2011) *A Supramolecular Aggregate of Four Exchange-Biased Single-Molecule Magnets*. Journal of the American Chemical Society 133, 51: 20688-20691.
- O'Connor, C. J. y Sinn, E. (1981) *Crystal structures and magnetic properties of cobalt(II) pyrazinecarboxylate and pyrazinedicarboxylate complexes*. Inorganic Chemistry 20, 2: 545-551.
- Palii, A. V.; Tsukerblat, B. S.; Coronado, E.; Clemente-Juan, J. M. y Borrás-Almenar, J. J. (2003) *Microscopic Approach to the Pseudo-Spin-1/2 Hamiltonian for Kramers Doublets in Exchange Coupled Co(II) Pairs*. Inorganic Chemistry 42, 7: 2455-2458.
- Papánková, B.; Boča, R.; Dlháň, Ľ.; Nemeč, I.; Titiš, J.; Svoboda, I. y Fuess, H. (2010) *Magneto-structural relationships for a mononuclear Co(II) complex with large zero-field splitting*. Inorganica Chimica Acta 363, 1: 147-156.
- Periyannan, G. R.; Costello, A. L.; Tierney, D. L.; Yang, K.-W.; Bennett, B. y Crowder, M. W. (2006) *Sequential Binding of Cobalt(II) to Metallo-β-lactamase CcrA*. Biochemistry 45, 4: 1313-1320.
- Pilbrow, J. R. (1978) *Effective g values for S = 3/2 and S = 5/2*. Journal of Magnetic Resonance (1969) 31, 3: 479-490.
- Pilbrow, J. R. (1990) *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance*. Clarendon Press, Oxford.
- Porollo, N. P.; Aliev, Z. G.; Dzhardimalieva; Ivleva, I. N.; Uflyand, I. E.; D., P. A. y Ovanesyan, N. S. (1997) *Synthesis and reactivity of metal-containing monomers 47. Synthesis and structure of salts of unsaturated dicarboxylic acids*. Russian Chemical Bulletin 46, 2: 362-370.
- Rasmussen, T.; Berks, B. C.; Butt, J. N. y Thomson, A. J. (2002) *Multiple forms of the catalytic centre, CuZ, in the enzyme nitrous oxide reductase from Paracoccus pantotrophus*. Biochem. J. 364, 3: 807-815.

- Reger, D. L.; Debreczeni, A.; Smith, M. D.; Jezierska, J. y Ozarowski, A. (2011) *Copper(II) Carboxylate Dimers Prepared from Ligands Designed to Form a Robust $\pi\cdots\pi$ Stacking Synthron: Supramolecular Structures and Molecular Properties*. *Inorganic Chemistry* 51, 2: 1068-1083.
- Reger, D. L.; Pascui, A. E.; Smith, M. D.; Jezierska, J. y Ozarowski, A. (2012) *Halide and Hydroxide Linearly Bridged Bimetallic Copper(II) Complexes: Trends in Strong Antiferromagnetic Superexchange Interactions*. *Inorganic Chemistry* 51, 15: 7966-7968.
- Rettig, S. J.; Thompson, R. C.; Trotter, J. y Xia, S. (1999) *Crystal Structure and Magnetic Properties of Polybis(formamide)bis(μ -formato)cobalt(II): An Extended Two-Dimensional Square Lattice Material Which Exhibits Spontaneous Magnetization below 9 K*. *Inorganic Chemistry* 38, 6: 1360-1363.
- Riplinger, C.; Kao, J. P. Y.; Rosen, G. M.; Kathirvelu, V.; Eaton, G. R.; Eaton, S. S.; Kutateladze, A. y Neese, F. (2009) *Interaction of Radical Pairs Through-Bond and Through-Space: Scope and Limitations of the Point-Dipole Approximation in Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy*. *Journal of the American Chemical Society* 131, 29: 10092-10106.
- Rizzi, A. C.; Brondino, C. D.; Calvo, R.; Baggio, R.; Garland, M. T. y Rapp, R. E. (2003) *Structure and Magnetic Properties of Layered High-Spin Co(II)(l-threonine)₂(H₂O)₂*. *Inorganic Chemistry* 42, 14: 4409-4416.
- Rizzi, A. C.; Piro, O. E.; Castellano, E. E.; Nascimento, O. R. y Brondino, C. D. (2000) *Structure and single crystal EPR study of Cu(II)(L-threonine)₂·H₂O*. *Inorganica Chimica Acta* 305, 1: 19-25.
- Sack, R. A. (1958) *A contribution to the theory of the exchange narrowing of spectral lines*. *Molecular Physics* 1, 2: 163-167.
- Sakuraba, H.; Koga, K.; Yoneda, K.; Kashima, Y. y Ohshima, T. (2011) *Structure of a multicopper oxidase from the hyperthermophilic archaeon Pyrobaculum aerophilum*. *Acta Crystallographica Section F* 67, 7: 753-757.
- Sartoris, R. P.; Ortigoza, L.; Casado, N. M. C.; Calvo, R.; Castellano, E. E. y Piro, O. E. (1999) *Structure, Single Crystal EPR Spectra, and Exchange Interactions in [Cu(L-proline)₂]₂·5H₂O and Cu(D,L-proline)₂·2H₂O*. *Inorganic Chemistry* 38, 16: 3598-3604.
- Sati, P.; Stepanov, A. y Pashchenko, V. (2007) *Exchange broadening of EPR line in ZnO:Co*. *Low Temperature Physics* 33, 11: 927-930.
- Seefeldt, L. C.; Hoffman, B. M. y Dean, D. R. (2012) *Electron transfer in nitrogenase catalysis*. *Current Opinion in Chemical Biology* 16, 1-2: 19-25.
- Shankle, G. E.; McElearney, J. N.; Schwartz, R. W.; Kampf, A. R. y Carlin, R. L. (1972) *Low-Temperature Magnetic Characteristics of Tetrahedral CoCl₄²⁻. I. g-Tensor Orientation in Doped [(C₂H₅)₄N]₂ZnCl₄*. *The Journal of Chemical Physics* 56, 8: 3750-3754.
- Sheldrick, G. (2008) *A short history of SHELX*. *Acta Crystallographica Section A* 64, 1: 112-122.
- Shiga, D.; Funahashi, Y.; Masuda, H.; Kikuchi, A.; Noda, M.; Uchiyama, S.; Fukui, K.; Kanaori, K.; Tajima, K.; Takano, Y.; Nakamura, H.; Kamei, M. y Tanaka, T.

- (2012) *Creation of a Binuclear Purple Copper Site within a de Novo Coiled-Coil Protein*. *Biochemistry* 51, 40: 7901-7907.
- Solomon, E. I.; Brunold, T. C.; Davis, M. I.; Kemsley, J. N.; Lee, S.-K.; Lehnert, N.; Neese, F.; Skulan, A. J.; Yang, Y.-S. y Zhou, J. (2000) *Geometric and Electronic Structure/Function Correlations in Non-Heme Iron Enzymes*. *Chemical Reviews* 100, 1: 235-350.
- Stoll, S. y Schweiger, A. (2006) *EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR*. *Journal of Magnetic Resonance* 178, 1: 42-55.
- Strother, E. F.; Farach, H. A. y Poole, C. P., Jr. (1971) *Electron-Spin-Resonance Study of High-Concentration Manganese Nitrate Aqueous Solutions*. *Physical Review A* 4, 5: 2079-2087.
- Titiš, J. y Boča, R. (2011) *Magnetostructural D Correlations in Hexacoordinated Cobalt(II) Complexes*. *Inorganic Chemistry* 50, 22: 11838-11845.
- Titiš, J.; Hudák, J.; Kožíšek, J.; Krutošiková, A.; Moncol, J.; Tarabová, D. y Boča, R. (2012) *Structural, spectral and magnetic properties of carboxylato cobalt(II) complexes with heterocyclic N-donor ligands: Reconstruction of magnetic parameters from electronic spectra*. *Inorganica Chimica Acta* 388, 0: 106-113.
- Tomkowicz, Z.; Ostrovsky, S.; Foro, S.; Calvo-Perez, V. y Haase, W. (2012) *Magneto-optical and Structural Investigations of Five Dimeric Cobalt(II) Complexes Mimicking Metalloenzyme Active Sites*. *Inorganic Chemistry* 51, 11: 6046-6055.
- Valentine, J. S.; Silverstein, A. J. y Soos, Z. G. (1974) *Interdimer exchange in linear chain copper acetate-pyrazine*. *Journal of the American Chemical Society* 96, 1: 97-103.
- Vallee, W. y Maret, B. L. (1993). [3] *Cobalt as probe and label of proteins*. En: *Methods in Enzymology*. (Eds.: James, F. R. y Bert, L. V.) Academic Press, p. 52-71.
- Venegas-Yazigi, D.; Brown, K. A.; Vega, A.; Calvo, R.; Aliaga, C.; Santana, R. C.; Cardoso-Gil, R.; Kniep, R.; Schnelle, W. y Spodine, E. (2011) *Exchange Interactions Through π - π Stacking in the Lamellar Compound $[\{Cu(bipy)(en)\}\{Cu(bipy)(H_2O)\}\{VO_3\}_4]_n$* . *Inorganic Chemistry* 50, 22: 11461-11471.
- Venkateswara Rao, P. y Holm, R. H. (2003) *Synthetic Analogues of the Active Sites of Iron-Sulfur Proteins*. *Chemical Reviews* 104, 2: 527-560.
- Voronkova, V.; Galeev, R.; Korobchenko, L.; Madalan, A.; Andruh, M.; Kravtsov, V. y Simonov, Y. (2005) *Exchange interaction at the supramolecular level. EPR investigation of two copper (II) compounds: $[Cu_2(acac)_2(phen)_2(bpe)](ClO_4)_2 \cdot (bpe) \cdot CH_3CN \cdot H_2O$ and $[Cu_2(acac)_2(phen)_2(bpp)](ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($bpe = trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene$, $bpp = bis(4-pyridyl)propane$)*. *Applied Magnetic Resonance* 28, 3: 297-310.
- Weil, J. A. y Bolton, J. R. (2007) *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Werth, M. T.; Tang, S.-F.; Formicka, G.; Zeppezauer, M. y Johnson, M. K. (1995) *Magnetic Circular Dichroism and Electron Paramagnetic Resonance Studies of*

- Cobalt-Substituted Horse Liver Alcohol Dehydrogenase*. Inorganic Chemistry 34, 1: 218-228.
- Wilcox, D. E.; Long, J. R. y Solomon, E. I. (1984) *EPR studies of the "EPR-nondetectable" met derivative of hemocyanin: perturbations and displacement of the endogenous bridge in the coupled binuclear copper active site*. Journal of the American Chemical Society 106, 7: 2186-2194.
- Xu, W. y Zheng, Y.-Q. (2004) *Refinement of the crystal structure of catena-tetraaquafumarato-O,O'-zinc(II), $Zn(H_2O)_4(C_4H_2O_4)$* . Zeitschrift für Kristallographie. New crystal structures 219, 3: 235-236.
- Yachandra, V. K.; Sauer, K. y Klein, M. P. (1996) *Manganese Cluster in Photosynthesis: Where Plants Oxidize Water to Dioxygen*. Chemical Reviews 96, 7: 2927-2950.
- Zang, L.; Che, Y. y Moore, J. S. (2008) *One-Dimensional Self-Assembly of Planar π -Conjugated Molecules: Adaptable Building Blocks for Organic Nanodevices*. Accounts of Chemical Research 41, 12: 1596-1608.
- Zhang, K.-L.; Xu, Y. y You, X.-Z. (2005) *Synthesis, crystal and molecular structure and magnetic properties of an extended two-dimensional fumarato-bridged polymeric cobalt(II) complex $[Co(\mu\text{-fumarato})(\gamma\text{-methylpyridine})_2(H_2O)_2]_{\infty}$* . Transition Metal Chemistry 30, 3: 376-379.
- Zheng, Y.-Q. y Xie, H.-Z. (2004) *Two fumarato-bridged Co(II) coordination polymers: syntheses, crystal structures and properties of $Co(H_2O)_4L$ and $[Co_3(H_2O)_4(OH)_2L_2] \cdot 2H_2O$ with $H_2L=HOOCCH=CHCOOH$* . Journal of Solid State Chemistry 177, 4-5: 1352-1358.
- Zheng, Y.-Z.; Qin, L.; Zheng, Z.; Xue, W. y Chen, X.-M. (2013) *Assembly of alternating spin-chains with magnetically anisotropic cobalt(ii) dimers*. Dalton Transactions.