



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
Departament de Química

# DIFERENCIAS DE ENERGIA ENTRE ESTADOS DE ALTO Y BAJO ESPIN EN SISTEMAS POLIRRADICALARIOS

Oscar Castell Marcos  
Tarragona, Septiembre de 1996

## Objetivos

- ◆ Elaboración de un método que permita la determinación precisa de diferencias de energía entre estados electrónicos a nivel *ab initio* con inclusión de correlación electrónica.
- ◆ Aplicación del método a la determinación de diferencias energía entre estados de espín alto y bajo en sistemas poliradicalarios.
- ◆ Obtención de un método de selección racional de los orbitales moleculares de este tipo de sistemas que permita abordar problemas de gran tamaño.
- ◆ Construcción de un Hamiltoniano efectivo a partir de los resultados obtenidos, que pueda ser comparado directamente con el Hamiltoniano de Heisenberg para un sistema magnético.

## Objetivos

- ◆ Elaboración de un método que permita la determinación precisa de diferencias de energía entre estados electrónicos a nivel *ab initio* con inclusión de correlación electrónica.
- ◆ Aplicación del método a la determinación de diferencias energía entre estados de espín alto y bajo en sistemas polirradicalarios.
- ◆ Obtención de un método de selección racional de los orbitales moleculares de este tipo de sistemas que permita abordar problemas de gran tamaño.
- ◆ Construcción de un Hamiltoniano efectivo a partir de los resultados obtenidos, que pueda ser comparado directamente con el Hamiltoniano de Heisenberg para un sistema magnético.

## Antecedentes Históricos

- ◆ Estudio fenomenológico → Heisenberg (1928)

Hamiltoniano de espín :

$$H = -2 \sum_{A,B} J_{A,B} S_A S_B$$

- ◆ Interpretación datos experimentales → Bleaney y Bowers (1952)

J a partir de medidas de  $\chi$  en función de T

- ◆ Interpretación teórica → Anderson (1963), Superintercambio  
*intercambio potencial* : ferromagnético  
*intercambio cinético* : antiferromagnético

- ◆ Interpretación semicuantitativa → Hay, Thibeault y Hoffmann (1975)

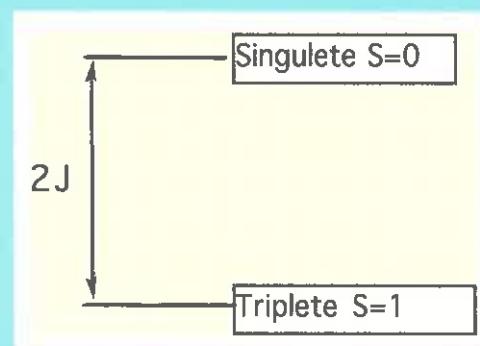
→ Kahn y colaboradores (1979)

- ◆ Evaluación cuantitativa → método de Noddeman (1981)

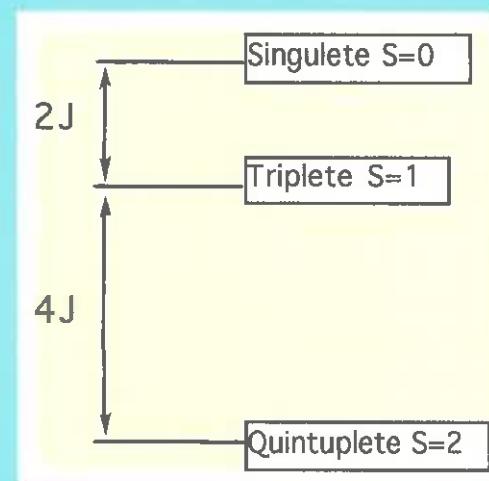
→ método perturbativo, De Loth y colaboradores (1981)

## Relación entre la constante de acoplamiento y las diferencias de energía

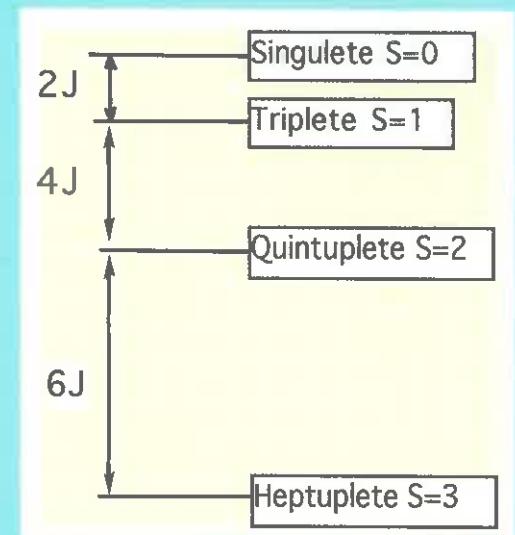
- ◆ A partir del Hamiltoniano de Heisenberg  $\rightarrow$  Regla del intervalo de Landé
- ◆ En el caso concreto de los complejos dinucleares  $\rightarrow \hat{H} = -2 J_{A,B} S_A S_B$   
Los valores propios del mismo se expresan como  $\rightarrow E(S) = -S(S+1) J$   
Diferencias de energía entre los estados cumplen  $\rightarrow E(S) - E(S-1) = -2JS$
- ◆ Ejemplos:



1e- por centro



2e- por centro



3e- por centro

## Antecedentes Históricos

- ◆ Estudio fenomenológico → Heisenberg (1928)

Hamiltoniano de espín :

$$H = -2 \sum_{A,B} J_{AB} S_A S_B$$

- ◆ Interpretación datos experimentales → Bleaney y Bowers (1952)

J a partir de medidas de  $\chi$  en función de T

- ◆ Interpretación teórica → Anderson (1963), Superintercambio  
*intercambio potencial* : ferromagnético  
*intercambio cinético* : antiferromagnético

- ◆ Interpretación semicuantitativa → Hay, Thibeault y Hoffmann (1975)

→ Kahn y colaboradores (1979)

- ◆ Evaluación cuantitativa → método de Noddeman (1981)

→ método perturbativo, De Loth y colaboradores (1981)

## Método perturbativo

- ◆ Objetivo del método → Determinación  $\Delta E_{\text{ST}}$  en birradicales  
Evaluación perturbativa a 2º orden  
necesaria una pequeña parte del 2º orden, Malrieu (1967)
- ◆ Mejora de los resultados → Órdenes superiores  
4º orden, De Loth y colaboradores (1981)
- ◆ Tratamiento variacional → Broer y Maaskant (1986)  
Aplicación a modelos basados en dímeros de Cu  
→ Miralles, Caballol y Daudey (1992)  
Aplicación a dímeros de Cu

## Método DDCI

### Difference-Dedicated Configuration Interaction

- ◆ Clasificación de los orbitales moleculares en tres subconjuntos:
  - a) conjunto de  $n_o$  orbitales inactivos doblemente ocupados  $\rightarrow p, q, \dots$
  - b) conjunto de  $n_v$  orbitales inactivos virtuales  $\rightarrow i, j, \dots$
  - c) conjunto de  $n_a$  orbitales activos  $\rightarrow a, b, \dots$
- ◆ Estados al orden cero  $\rightarrow$  CAS de  $n$  electrones y  $n_a$  orbitales activos  
Espacio modelo S
- ◆ Espacio de determinantes  $\rightarrow$  Criterio perturbativo  
 $\rightarrow$  Hamiltoniano efectivo construido a 2º orden

$$\langle \Phi_i | \hat{H}_{\text{ef}}^{(2)} | \Phi_j \rangle = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle + \sum_{\Phi_\alpha \notin S} \frac{\langle \Phi_i | \hat{H} \Phi_\alpha \rangle \langle \Phi_\alpha | \hat{H} | \Phi_j \rangle}{E_j^{(0)} - E_\alpha^{(0)}}$$

- ◆ Elementos extradiagonales  $\rightarrow$  doble excitación inactiva  $\{D_{pq,ij}^+ \Phi_i\}$

$$\langle D_{pq,ij}^+ \Phi_i | H | \Phi_j \rangle = 0, \quad i \neq j$$

- ◆ Elementos diagonales  $\rightarrow$  Hamiltoniano Møller-Plesset

$$\hat{H}_0^{MP} = \sum_i \varepsilon_i a_i^\dagger a_i$$

$\rightarrow$  contribución constante a la diagonal

$$\sum_I \frac{\langle \Phi_I | \hat{H} | D_{pq,ij}^+ \Phi_I \rangle \times D_{pq,ij}^+ \Phi_I | \hat{H} | \Phi_I \rangle}{E_I^{(0)} - E_{D_{pq,ij}^+ \Phi_I}^{(0)}} = \sum_{i,j,p,q} \frac{\langle pqlij \rangle^2}{\Delta_{pq \rightarrow ij}}$$

- ◆ El Método DDCI general  $\rightarrow$  Tratamiento variacional del espacio

CAS

+

Monoexcitaciones del CAS

+

Diexcitaciones del CAS con al menos un OM activo

## Sistemas magnéticos

- ◆ OMs "magnéticos": localizados → Descripción VB: determinantes neutros del CAS  
Simplificación del espacio modelo S  
Caso 4e-/4OMs activos:  
 $\lvert abcd \rangle$     $\lvert abc\bar{d} \rangle$     $\lvert ab\bar{c}\bar{d} \rangle$     $\lvert \bar{a}bc\bar{d} \rangle$     $\lvert \bar{a}b\bar{c}\bar{d} \rangle$     $\lvert \bar{a}\bar{b}cd \rangle$     $\lvert \bar{a}\bar{b}\bar{c}\bar{d} \rangle$
- ◆ Elementos extradiagonales → determinantes  $\{D_{pq,ia}^+ \Phi_i\}$  contribución nula
- ◆ Elementos diagonales → determinantes  $\{D_{pq,ia}^+ \Phi_i\}$   
contribución constante a la diagonal  
partición Moller-Plesset
- ◆ Método DDCI2 → tratamiento variacional del espacio

CAS

+

Monoexcitaciones del CAS

+

Diexcitaciones del CAS con al menos dos OM activos

DIFERENTES APLICACIONES REALIZADAS CONFIRMAN EL BUEN COMPORTAMIENTO DEL MÉTODO RESPECTO AL FCI.

DDCI:  $\text{CH}_2$ ,  $\text{SiH}_2$  → errores inferiores a 0.1 eV

DDCI2: Modelos de Li → errores inferiores al 20%

## Características principales del Método

Es un método de Interacción de Configuraciones multireferencial

Es un método no contraído

Las  $\psi$  resultantes son funciones propias de  $S^2$

Es un método invariante a la rotación de los orbitales moleculares

Permite obtener funciones adaptadas a la simetría y al valor de  $S_z$  máximo

Reducción del número de determinantes vs CAS\*SDCI:

$$\text{CAS*SDCI} \quad M n_o^2 n_v^2$$

$$\text{DDCI2} \quad M(n_o^2 + n_v^2 + n_o n_v)$$

## Relación entre la constante de acoplamiento y las diferencias de energía

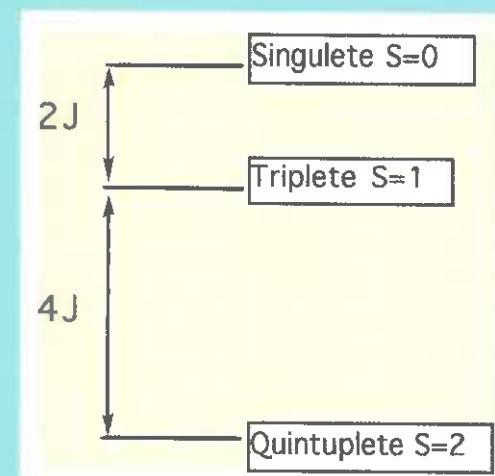
◆ A partir del Hamiltoniano de Heisenberg → Regla del intervalo de Landé

◆ En el caso concreto de los complejos dinucleares →  $\hat{H} = -2 J_{AB} S_A S_B$

Los valores propios del mismo se expresan como →  $E(S) = -S(S+1) J$

Diferencias de energía entre los estados cumplen →  $E(S) - E(S-1) = -2JS$

◆ En un complejo dinuclear con 2e<sup>-</sup> por centro →



◆ Se calcula J si se conocen las energías de los estados → Método DDCI2: valores propios

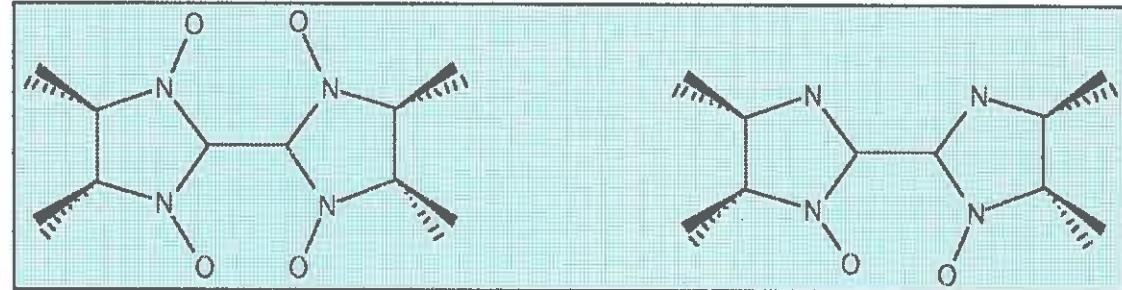
◆ El método debería reproducir la regla del intervalo de Landé

## Aplicaciones

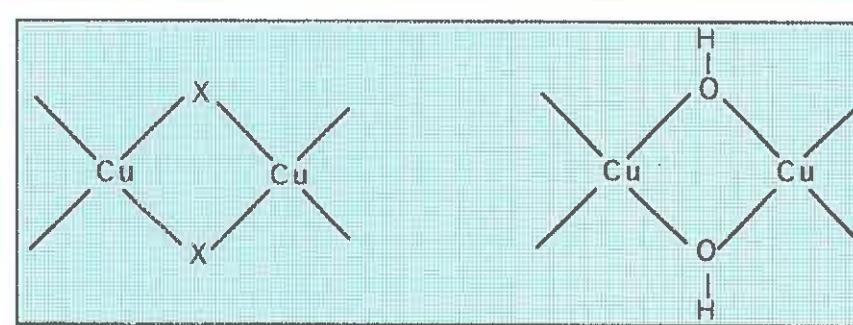
- ◆ Objetivos principales → Signo del acoplamiento
  - Determinación de la dependencia estructural
  - Comparación con el valor experimental
- ◆ Sistemas 1e<sup>-</sup> por centro → Birradicales orgánicos Ullman, grupos NO
  - Complejos dinucleares de Cu (II), d<sup>9</sup>, Cu<sub>2</sub>X<sub>6</sub><sup>2-</sup> con doble puente Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>
- ◆ Sistemas 2e<sup>-</sup> y 3e<sup>-</sup> por centro →
  - Complejos dinucleares de Ni (II), d<sup>8</sup> con doble puente Cl<sup>-</sup>, doble y triple puente N<sub>3</sub><sup>-</sup>
  - Complejos dinucleares de Cr (III), d<sup>3</sup> con doble puente OH<sup>-</sup>
  - Cálculos que requieren gran potencial se impone un método de selección de OMs, OMDCA

◆ Birradicales:

Tipo Ullman →

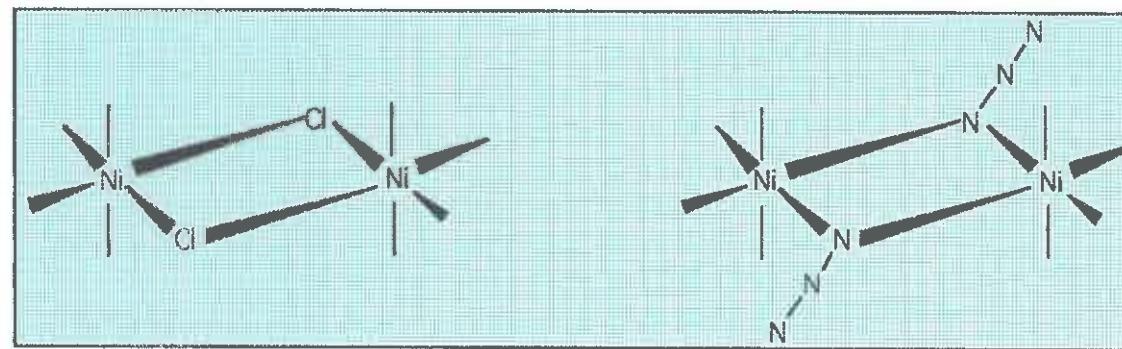


Dímeros de Cu →

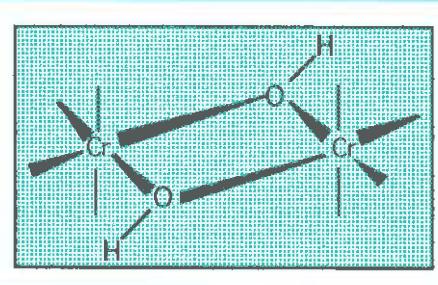


◆ 4 y 6 electrones:

Dímeros de Ni →

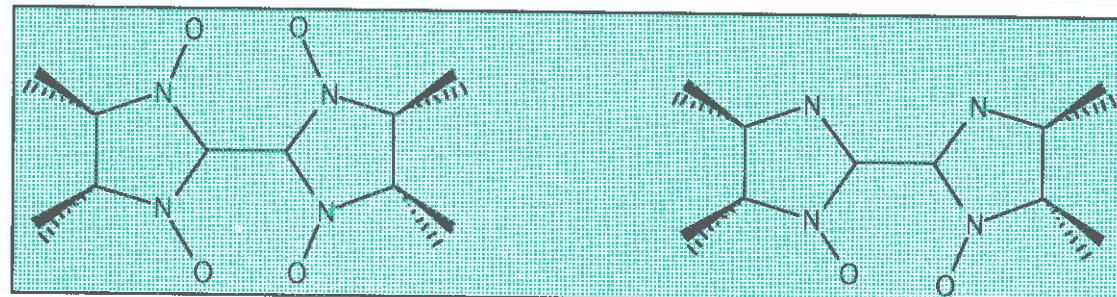


Dímeros de Cr →

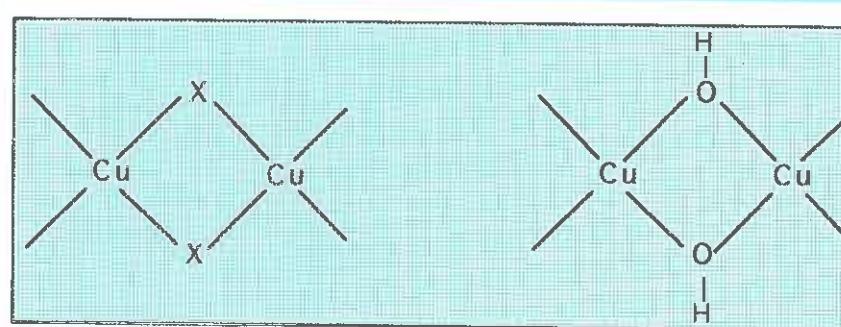


◆ Birradicales:

Tipo Ullman →

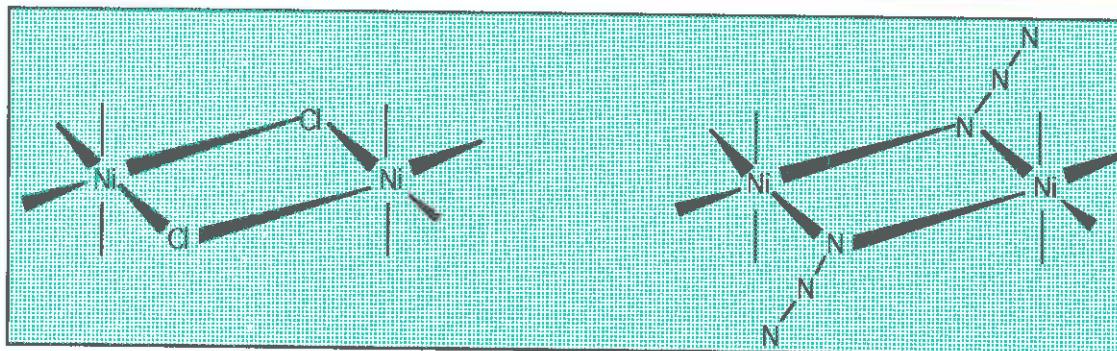


Dímeros de Cu →

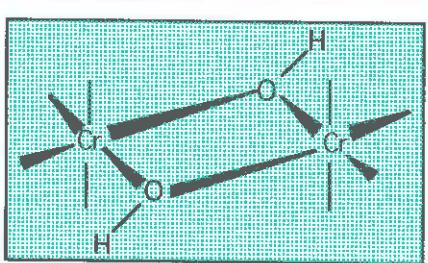


◆ 4 y 6 electrones:

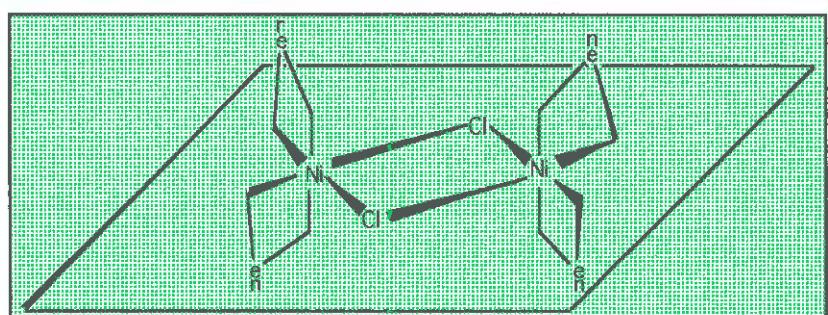
Dímeros de Ni →



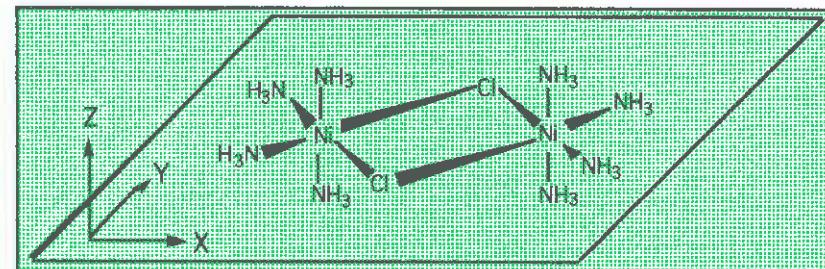
Dímeros de Cr →



## Complejos dinucleares de Ni con doble puente cloruro



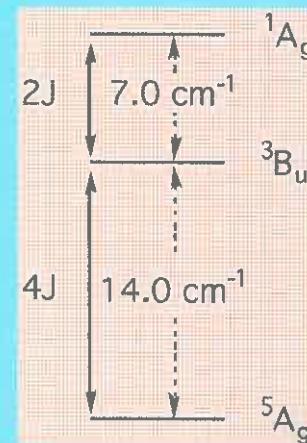
$[\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}]_2^{2+}$   
en = etilendiamina



$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}]_2^{2+}$   
Modelización: simetría  $\text{C}_{2h}$

- ◆ Estados más bajos  $\rightarrow$   $5\text{A}_g$ ,  $3\text{B}_u$  y  $1\text{A}_g$ , ... pero en qué orden?
- ◆ Experimentalmente  $J = 3.5 \text{ cm}^{-1}$   $\rightarrow$  ferromagnético: estado quintuplete el más estable

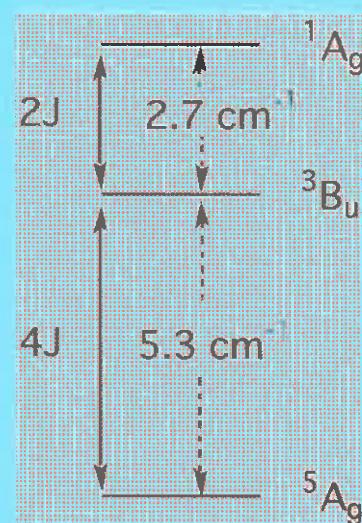
- ◆ Según el Hamiltoniano de Heisenberg



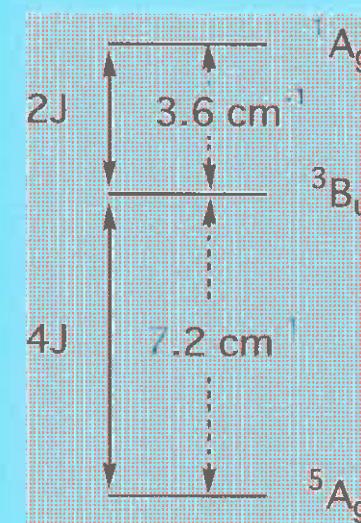
- ◆ Cálculo DDCI2 → Base de valencia [3s,2p,2d] para el Ni  
Base de valencia DZP + s difusa para el Cl  
Base de valencia SZ para grupos NH<sub>3</sub>  
OMs obtenidos mediante OSRHF  
Simetría C<sub>2h</sub>: número de determinantes S[A<sub>g</sub>] = 137828  
número de determinantes S[B<sub>u</sub>] = 137588

◆ Espectro determinado:

A nivel CASCI



A nivel DDCI2

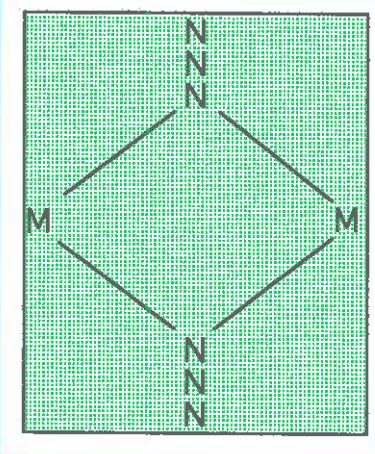


$$J_{\text{CASCI}} = 1.3 \text{ cm}^{-1}$$

$$J_{\text{DDCI2}} = 1.8 \text{ cm}^{-1}$$

## Complejos dinucleares de Ni con doble y triple puente azida

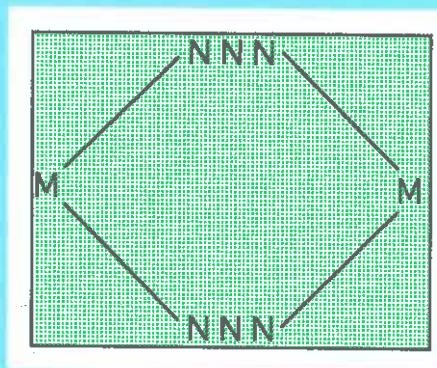
- ◆ Ferro - antiferromagnéticos → coordinación de los grupos  $\text{N}_3^-$   
Los datos experimentales muestran que



Coordinación "end-on"



Ferromagnético



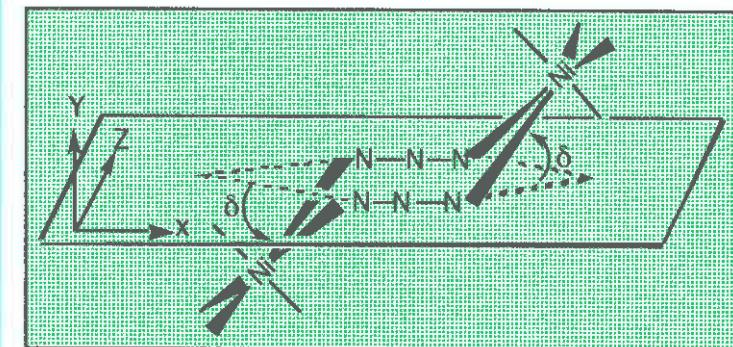
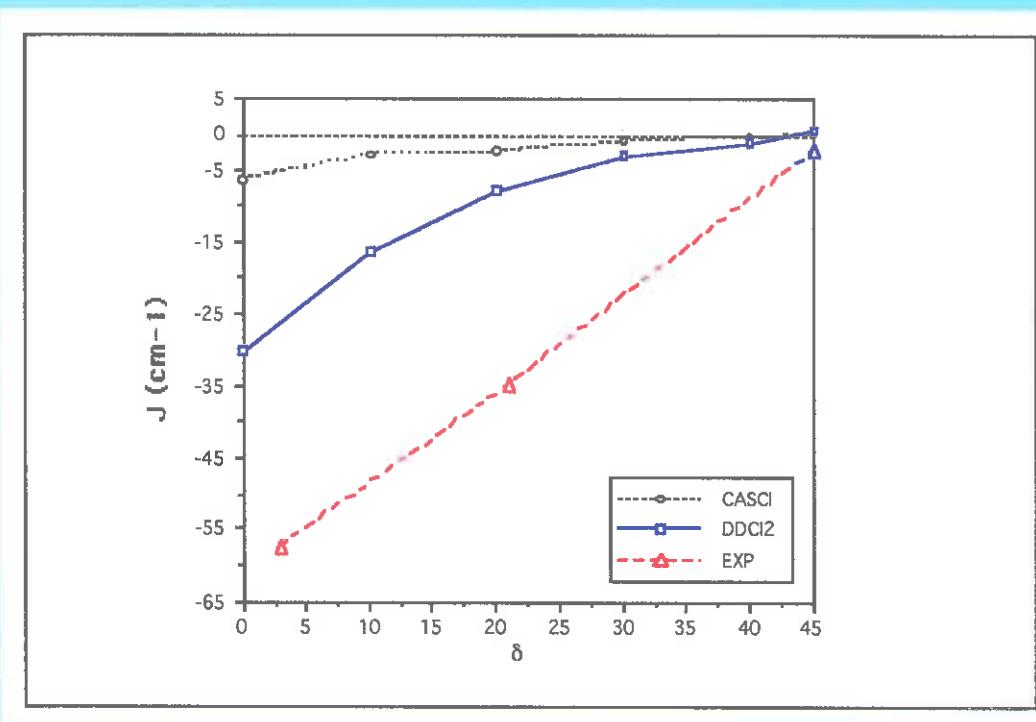
Coordinación "end-to-end"



Antiferromagnético

◆ Compuestos estudiados → Complejos con dos grupos azida

i) Coordinación “end-to-end”: dependencia con el ángulo  $\delta$



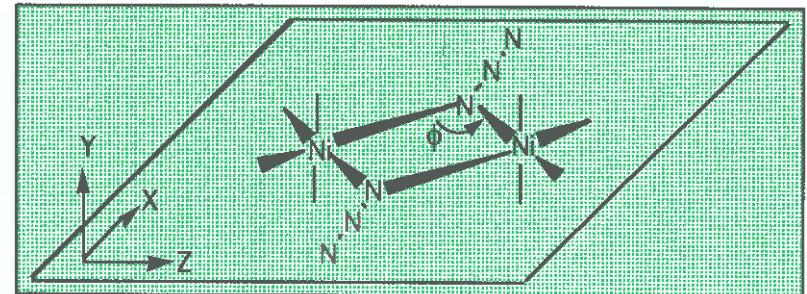
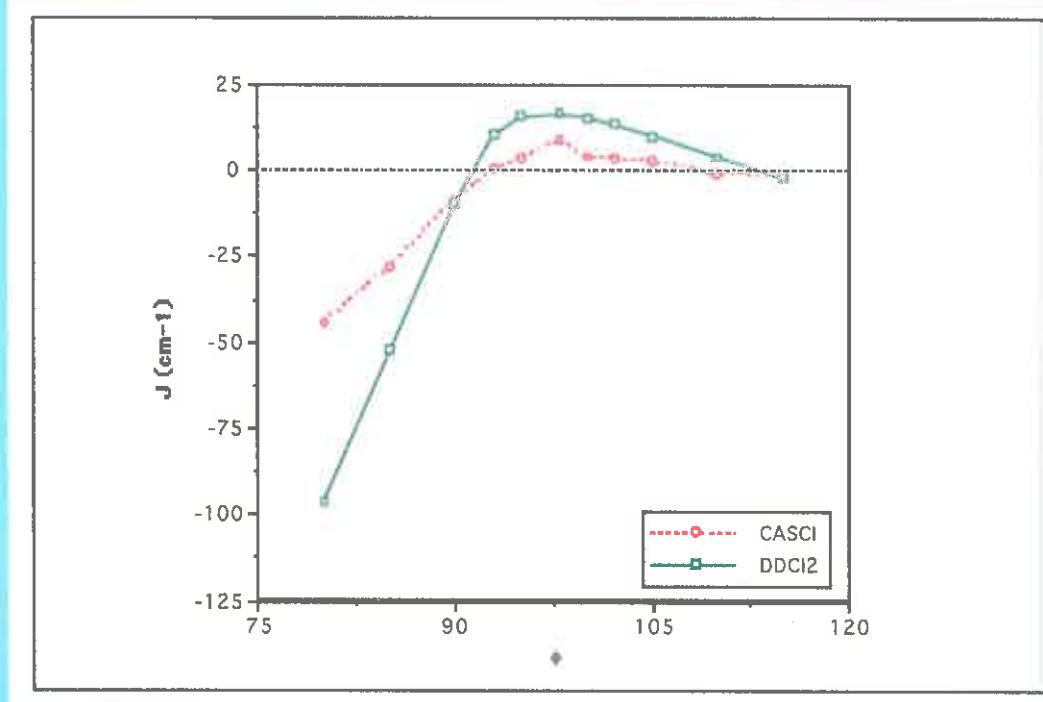
← Modelo de simetría  $C_{2h}$ : rango  $\delta = 0-45^\circ$

Estructura experimental del puente

↓ Modelos de simetría  $C_1$

$(\mu-\text{N}_3)_2[\text{Ni}(\text{en})_2]_2^{2+}$	$\delta=45.0^\circ$	$J_{\text{exp}} = -2.3 \text{ cm}^{-1}$	$J_{\text{DDCI2}} = -1.0 \text{ cm}^{-1}$
$(\mu-\text{N}_3)_2[\text{Ni}(\text{en})_2]_2^{2+}$	$\delta=21.0^\circ$	$J_{\text{exp}} = -35.0 \text{ cm}^{-1}$	$J_{\text{DDCI2}} = -17.7 \text{ cm}^{-1}$
$(\mu-\text{N}_3)_2[\text{Ni}(1,3-\text{pn})_2]_2^{2+}$	$\delta=3.0^\circ$	$J_{\text{exp}} = -57.3 \text{ cm}^{-1}$	$J_{\text{DDCI2}} = -32.1 \text{ cm}^{-1}$

ii) Coordinación “end-on”: dependencia con el ángulo  $\phi$

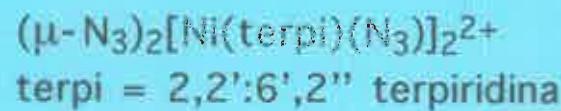
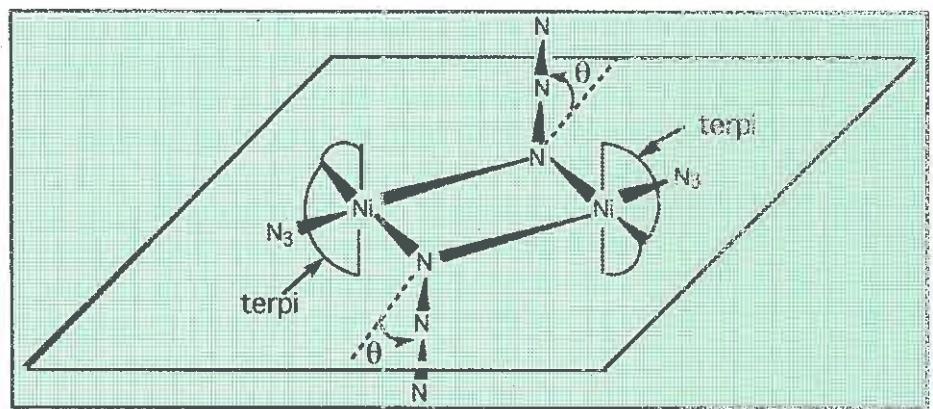


Modelo de simetría  $D_{2h}$ : rango  $\phi = 75-120^\circ$

Estructura experimental del puente

Modelos de simetría  $C_i$

$(\mu-\text{N}_3)_2[\text{Ni}(\text{Me}[12]\text{N}_3)]_2^{2+}$	$\phi=103.8^\circ$	$J_{\text{exp}}= 43.9 \text{ cm}^{-1}$	$J_{\text{DDCI2}}= 8.5 \text{ cm}^{-1}$
$(\mu-\text{N}_3)_2[\text{Ni}(232-\text{N}_4)]_2^{2+}$	$\phi=104.9^\circ$	$J_{\text{exp}}= 33.8 \text{ cm}^{-1}$	$J_{\text{DDCI2}}= 10.1 \text{ cm}^{-1}$
$(\mu-\text{N}_3)_2[\text{Ni}(\text{terpi})\text{N}_3]_2^{2+}$	$\phi=101.3^\circ$	$J_{\text{exp}}= 20.1 \text{ cm}^{-1}$	$J_{\text{DDCI2}}= 11.7 \text{ cm}^{-1}$



→ Experimentalmente

$$J = 20.0 \text{ cm}^{-1}$$

Grupos azida coordinación "end-on"

Distorsión fuera del plano  $\theta = 33^\circ$

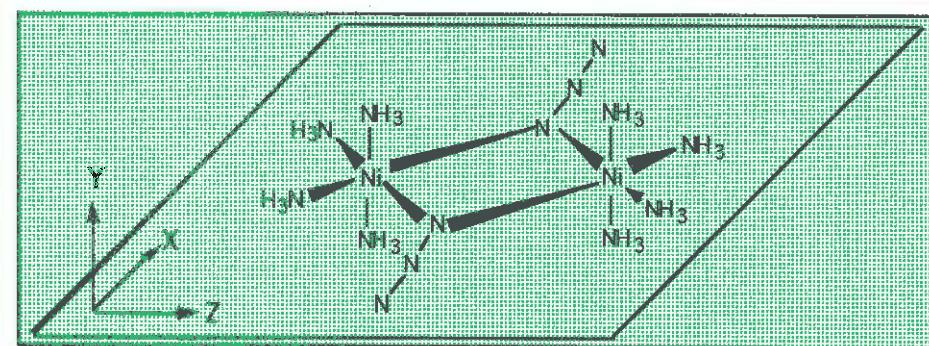
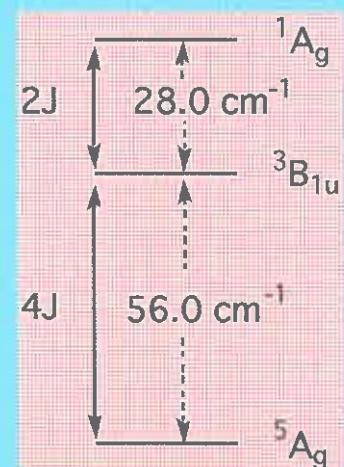


Modelización  $\theta = 0^\circ$ , simetría  $D_{2h}$



◆ Cálculo DDCI2:  $S[A_g] (S_z=0) = 136648$

$S[B_{1u}] (S_z=0) = 136248$

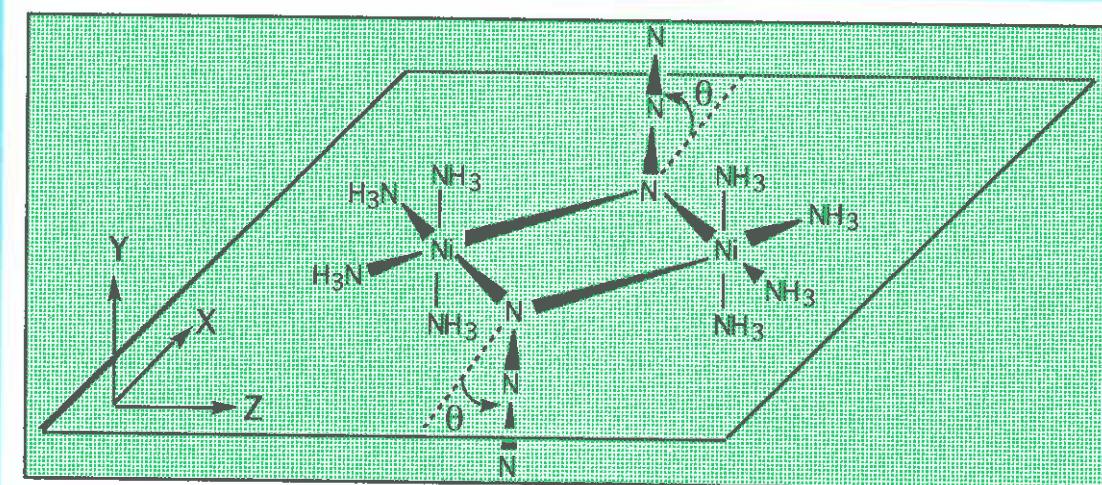


$$J = 14.0 \text{ cm}^{-1}$$

→ Se cumple la regla del intervalo de Landé

- ◆ Considerando la distorsión fuera del plano  $\theta = 33^\circ$

Modelación  $\theta = 33^\circ$ , simetría  $C_{2h}$



- ◆ Cálculo DDCI2 gran tamaño → Solución: espacios con  $S_z$  máximo para cada estado y QMDCA

$$S[A_g] \quad (S_z=2) = 39321$$

$$S[B_u] \quad (S_z=1) = 160232$$

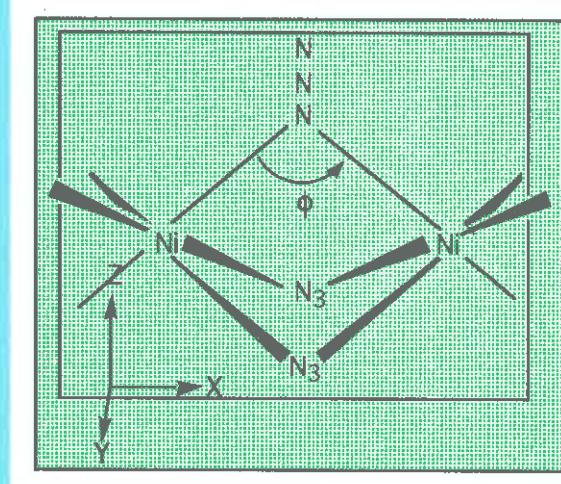
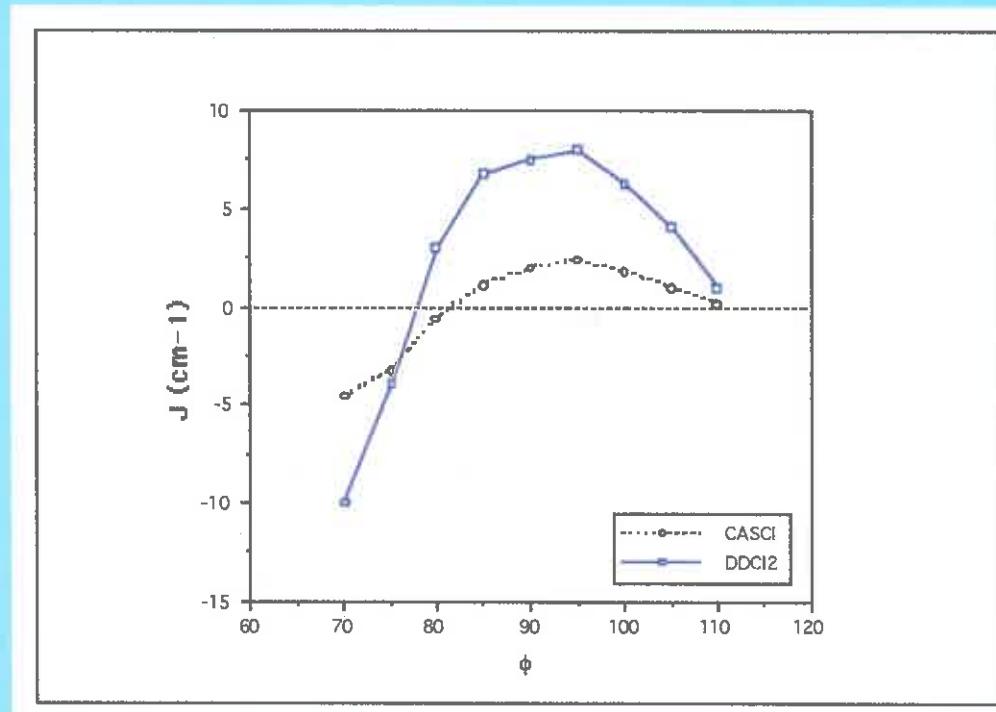
→ J se determina como:  $4J = E(3B_u) - E(5A_g)$ , únicamente no se puede comprobar la regla de Landé

→ Valor de

**J = 17.1 cm<sup>-1</sup>**

◆ Compuestos estudiados → Complejos con tres grupos azida

Coordinación “end-on”: dependencia con el ángulo  $\phi$



← Modelo de simetría  $C_{2v}$ : rango  $\phi = 70-110^\circ$

Estructura experimental del puente

↓ Modelos de simetría  $C_s$



$$\phi = 84.0^\circ$$

$$J_{\text{exp}} = -29.3 \text{ cm}^{-1}$$

$$J_{\text{DDCI2}} = 1.5 \text{ cm}^{-1}$$



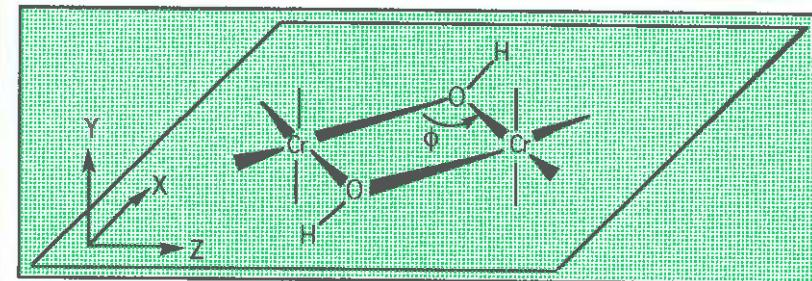
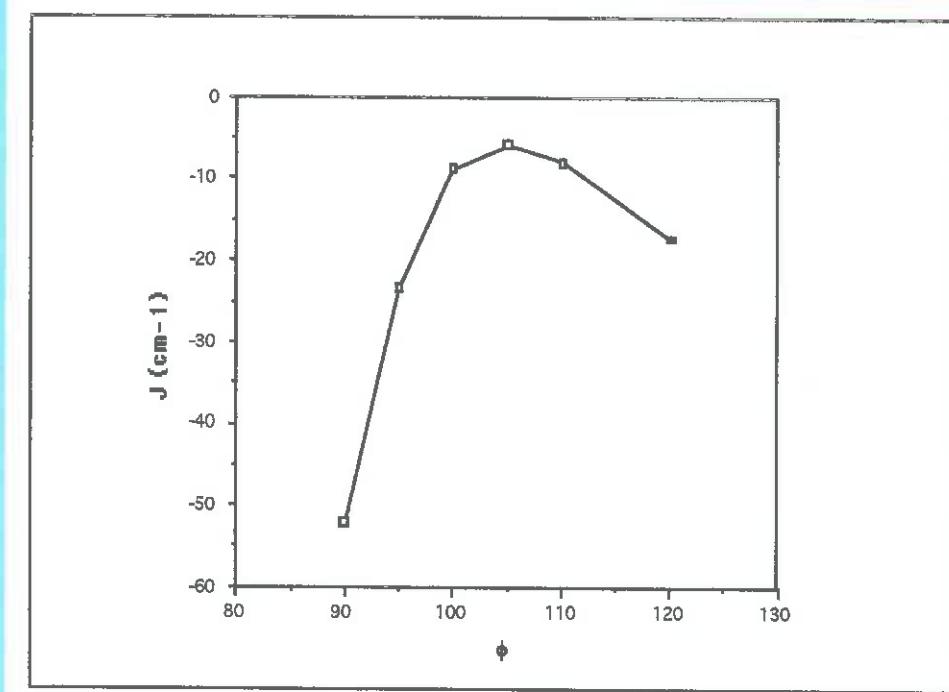
$$\phi = 86.0^\circ$$

$$J_{\text{exp}} = 17.0 \text{ cm}^{-1}$$

$$J_{\text{DDCI2}} = 9.5 \text{ cm}^{-1}$$

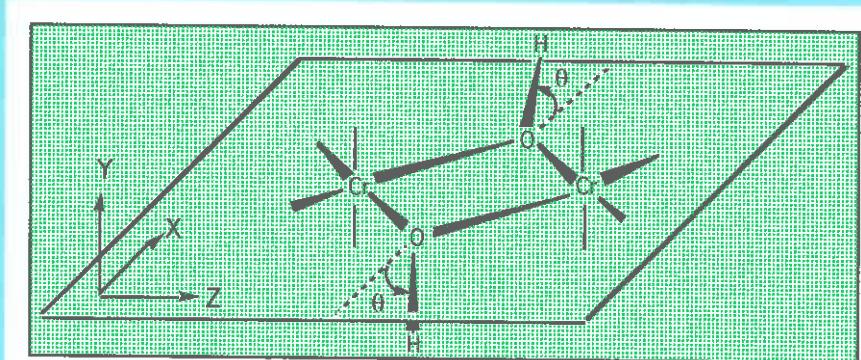
## Complejos dinucleares de Cr con puente hidroxilo

◆ Dependencia estructural → ángulo del puente



← Modelo simetría  $O_{2h}$ ; rango de  $\phi=90-120^\circ$

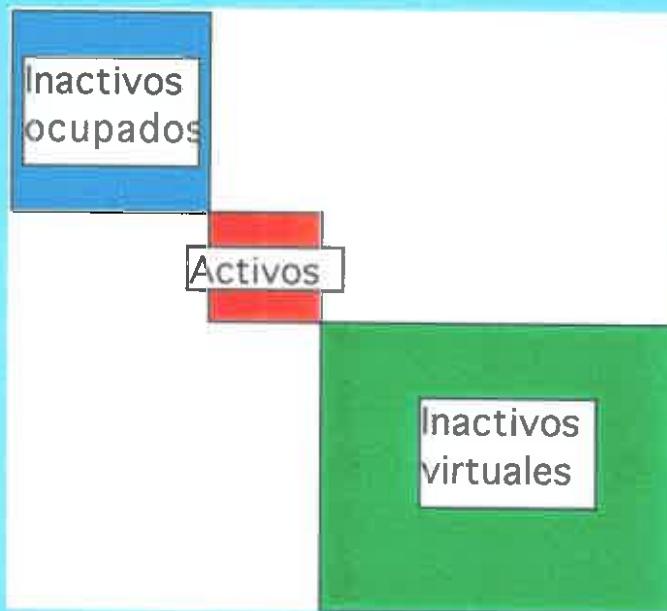
◆ Otras distorsiones: OH fuera del plano



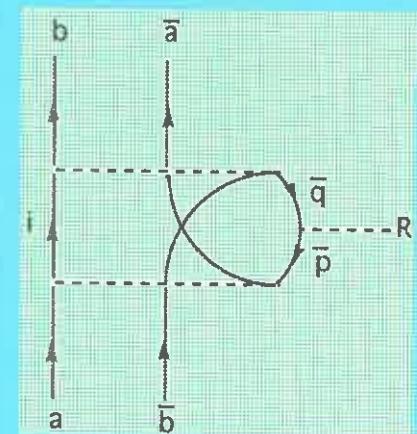
$[Cr(NH_3)_4(OH)]_2(S_2O_2)_2 \cdot 4H_2O$	C1	$\phi = 101.5^\circ$	$\theta = 24^\circ$	$J_{exp} = -3.2 \text{ cm}^{-1}$
$[Cr(NH_3)_4(OH)]_2Cl_4 \cdot 4H_2O$	C2	$\phi = 99.9^\circ$	$\theta = 41^\circ$	$J_{exp} = -2.1 \text{ cm}^{-1}$

## Orbitales Dedicados: OMDCA

- ◆ Selección de los OMs inactivos → criterio de selección lógico
- ◆ Orbitales dedicados al observable → similares a los ONs
  - Matriz de participación perturbativa
  - Operador  $a_r + a_s$  en las líneas de propagación de los diagramas de Feynman del observable



$$R_{pq}^{(III)} = - \sum_i \frac{(ai, qa)(ib, bp) + (qb, bi)(ap, ia)}{(\epsilon_p - \epsilon_i)(\epsilon_q - \epsilon_i)}$$



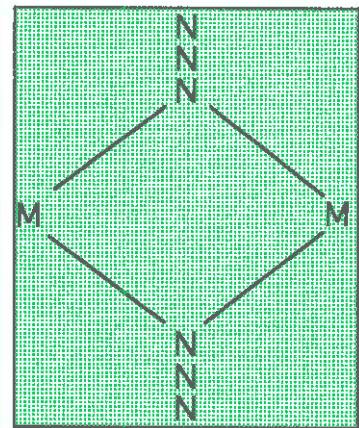
- ◆ Diagonalización → por bloques de inactivos ocupados y virtuales
  - transformación unitaria, función invariante
  - vectores propios = OMDCA
  - valores propios = número de participación de cada OMDCA

APLICACIONES REALIZADAS SOBRE COMPLEJOS  
DE TAMAÑO MEDIANO MUESTRAN QUE  
CON UNA SELECCIÓN DEL 75% DE LOS OMDCA  
SE OBTIENE EL VALOR DE J 'FullDDCI2'.

El número de integrales moleculares  
pasa a ser un 30% del total.

El número de determinantes DDCI2  
pasa a ser un 50% del total.

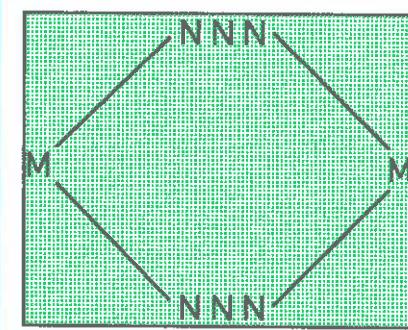
- ◆ Ferro - antiferromagnéticos → coordinación de los grupos  $N_3^-$   
Ampliamente aceptado



Coordinación "end-on"



Ferromagnético



Coordinación "end-to-end"



Antiferromagnético

- ◆ Compuesto con tres grupos azida "end-on" → carácter antiferromagnético !!  
Ribas y colaboradores:  $[Ni(N_3)_2tmen]_n$
- ◆ Estudio de la dependencia del acoplamiento vs parámetros estructurales del puente

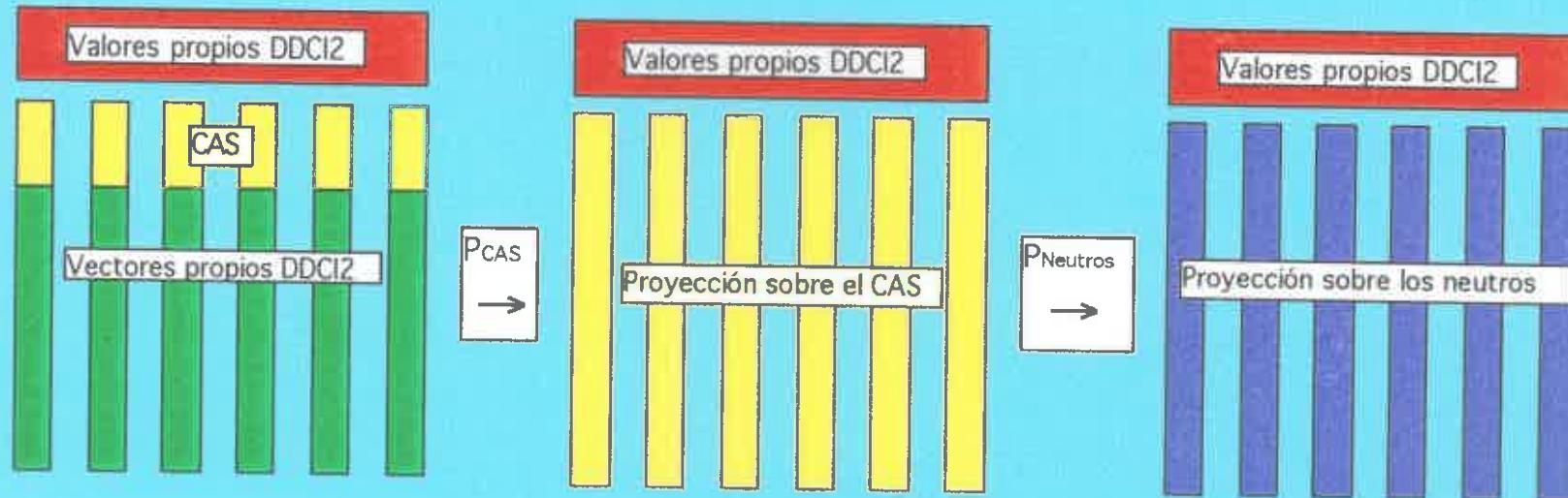
- ◆ Dependencia con la base atómica → Base A: Cr [3s,4p,3d]  
O, H del puente bases DZ  
→ Base B: Cr [3s,4p,3d,1f]  
O, H del puente bases DZP  
→ átomos grupos NH<sub>3</sub> externos base S<sub>Z</sub>
- ◆ Cálculo DDCI2 → simetría C<sub>2h</sub>  
→ espacios adaptados al valor S<sub>Z</sub> máximo de los estados  
→ J en función de las energías del <sup>7</sup>B<sub>u</sub> y <sup>5</sup>A<sub>g</sub>: E(S=3) - E(S=2) = -6J

Complejo	J <sub>EXP</sub>	Base	J <sub>DDCI2</sub>	S[Bu]	S[Ag]
C1 θ=24°	-3.2	A	-5.7	54372	463792
		B	-6.1	65435	560716
C2 θ=41°	-2.1	A	-3.6	54372	463792
		B	-4.2	65435	560716

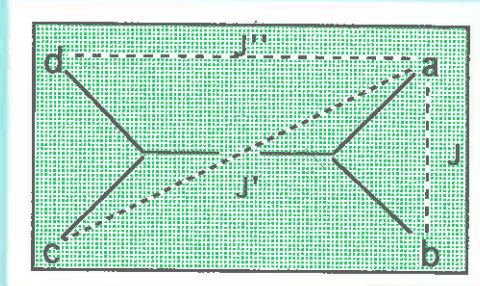
## Generación de un Hamiltoniano Efectivo

- ◆ Objetivo → Hamiltoniano efectivo a partir de los resultados DDCI2  
Proyección sobre el espacio S: determinantes neutros VB  
Comparación directa con el Hamiltoniano de Heisenberg: J directamente
- ◆ Otros puntos de interés → No son necesarias suposiciones iniciales  
La correlación permite observar acoplamientos a 4 cuerpos
- ◆ Procedimiento:

$$H_J = \sum \langle N_j | \psi_{P,m} \rangle E_m \langle \psi_{P,m} | N_j \rangle$$



◆ Aplicación: cluster modelo de Li con cuatro centros



◆ Hamiltoniano de Heisenberg  
Valores propios:

$$E_1 = E(^5A_g) = 0$$

$$E_2 = E(^3B_{1u}) = 2J' + 2J''$$

$$E_3 = E(^3B_{2g}) = 2J + 2J'$$

$$E_4 = E(^3B_{3u}) = 2J + 2J''$$

$$E_5 = E(^1A_g) = 4J + 4J' + 4J'' + 4\sqrt{J^2 - JJ' + J'^2 - JJ'' - J'J'' + J''^2}$$

$$E_6 = E(^1A_g) = 4J + 4J' + 4J'' - 4\sqrt{J^2 - JJ' + J'^2 - JJ'' - J'J'' + J''^2}$$

$ abcd\rangle$	$ ab\bar{cd}\rangle$	$ \bar{a}bcd\rangle$	$ \bar{a}b\bar{cd}\rangle$	$ ab\bar{\bar{cd}}\rangle$	$ a\bar{b}\bar{c}\bar{d}\rangle$
$D_1$	$-J$	$-J$	$\underline{0}$	$-J''$	$-J''$
$-J$	$D_2$	$\underline{0}$	$-J$	$-J'$	$-J'$
$-J$	$0$	$D_2$	$-J$	$-J'$	$-J'$
$0$	$-J$	$-J$	$D_1$	$-J''$	$-J''$
$-J''$	$-J'$	$-J'$	$-J''$	$D_3$	$\underline{0}$
$-J''$	$-J'$	$-J'$	$-J''$	$0$	$D_3$

◆ Cálculo DDCI2: Valores propios

$$E(^5A_g)=0 \quad E(^3B_{1u})=-115.9 \quad E(^3B_{2g})=-137.4 \quad E(^3B_{3u})=-159.3 \quad E(^1A_g)=-166.8 \quad E(^1A_g)=-237.3$$

◆ Hamiltoniano efectivo



$$J=-43.7 \text{ cm}^{-1} \quad J'=-23.5 \text{ cm}^{-1} \quad J''=-33.8 \text{ cm}^{-1}$$

$ abcd\rangle$	$ ab\bar{cd}\rangle$	$ \bar{a}bcd\rangle$	$ \bar{a}b\bar{cd}\rangle$	$ ab\bar{\bar{cd}}\rangle$	$ a\bar{b}\bar{c}\bar{d}\rangle$
-152.0	43.7	43.7	<u>-2.2</u>	33.8	33.8
43.7	-135.0	-1.5	43.7	23.5	23.5
43.7	-1.5	-135.0	43.7	23.5	23.5
-2.2	43.7	43.7	-152.0	33.8	33.8
33.8	23.5	23.5	33.8	-115.0	0.7
33.8	23.5	23.5	33.8	0.7	-115.0