



UNIVERSITAT DE
BARCELONA

Mecanismos de interacción magnética en cristales moleculares

Jordi Ribas Ariño

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

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

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service and by the UB Digital Repository (diposit.ub.edu) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

TD RIB

DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA
UNIVERSITAT DE BARCELONA

Programa de Doctorat de Química Teòrica i Computacional: Química Física

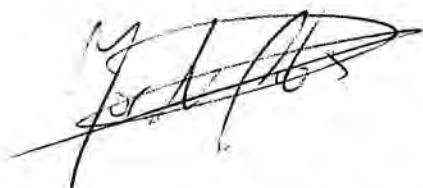
Bienni 2002-2004

MECANISMOS DE INTERACCIÓN
MAGNÉTICA EN
CRISTALES MOLECULARES

Memoria presentada por Jordi Ribas Ariño
para optar al Título de Doctor por la Universidad de Barcelona

Dirigida por el Dr. Juan J. Novoa Vide

Barcelona, Julio de 2006



0700558541
BIBLIOTECA DE LA UNIVERSITAT DE BARCELONA



0700558941

6

La realización de la presente Memoria de Tesis Doctoral ha sido posible gracias a la concesión de una Beca para la Formación de Profesorado Universitario por parte del Ministerio de Educación y Ciencia de España

Quisiera expresar mi agradecimiento a varias personas que han hecho posible que la Tesis Doctoral que presento se haya llevado a cabo:

A Juan, mi director de tesis, por haberme dado la oportunidad de conocer el mundo de la investigación científica a través de proyectos muy interesantes, por preocuparse de mi formación, por haberme dado buenas ideas y consejos cuando no lograba avanzar en alguno de los proyectos que se presentan en esta memoria, y por las charlas distendidas acerca de temas distintos a los científicos que hemos tenido a lo largo de estos años.

A Fernando, por darme buenos consejos en el plano científico, y por ayudarme a resolver los problemas informáticos.

A Carme, por haber propuesto el proyecto de la hemoglobina y por toda la información que ha dado al respecto.

A Mercè, por ser una magnífica compañera de despacho, por las interesantes colaboraciones científicas que hemos llevado a cabo, y por las sugerencias dadas a nivel científico, burocrático, etc.

A Guillem y a mi padre, por confiar en nosotros a la hora de interpretar y racionalizar sus datos experimentales. Las colaboraciones científicas llevadas a cabo con ellos han sido, y siguen siendo, muy estimulantes e interesantes.

A Mark y a Tunna, por ser unos excelentes anfitriones durante mis estancias breves de investigación en el U.S. Naval Research Laboratory.

A Carme, Coen y David, por ofrecerme su ayuda con el programa MOLCAS.

A mis compañeros de grupo de investigación, por ser todos ellos muy buena gente y haber podido compartir con ellos ratos estupendos. A lo largo de estos años siempre nos hemos ayudado mutuamente.

A todos mis amigos, por su apoyo y por facilitar que desconectara del trabajo en los momentos en que lo necesitaba.

Y por último, pero no por ello menos importante, a mi familia, por su apoyo, sus consejos y la confianza depositada en mí. Agradezco a mi padre todas las charlas que hemos tenido en casa acerca de temas relacionados con el Magnetismo Molecular y a mi madre la paciencia que ha tenido con nuestras sesiones científicas "caseras".

A mis padres

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1. METODOLOGÍA EMPLEADA	11
1.1 Teoría del Funcional de la Densidad	11
1.1.1 Introducción	11
1.1.2 Teoremas de Hohenberg y Kohn	12
1.1.3 Ecuaciones de Kohn-Sham	14
1.1.4 Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación	17
1.1.5 Cálculos DFT periódicos con ondas planas y pseudopotenciales	19
1.2 Métodos multiconfiguracionales	24
1.2.1 El método Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF)	24
1.2.2 El método Complete Active Space Perturbation Theory to Second Order (CASPT2)	25
1.2.3 El método Level-Shift CASPT2 (LS-CASPT2)	29
1.3 Cálculo de constantes de acoplamiento magnético	30
1.3.1 Interacción magnética en Magnetismo Molecular	30
1.3.2 Modelo de Hay-Thibeault-Hoffmann (HTH)	31
1.3.3 Modelo de Kahn-Briat	33
1.3.4 Cálculo de constantes de acoplamiento magnético mediante cálculos <i>ab initio</i> y cálculos DFT	35
2. MECANISMO DE INTERACCIÓN MAGNÉTICA EN POLÍMEROS DE FULERENO C₆₀	45
2.1 Datos experimentales	46
2.2 Mecanismo basado en la ruptura de los enlaces intermoleculares del polímero de C ₆₀	48

2.2.1	Análisis de las curvas de potencial del dímero $C_{32}H_{10}-C_{32}H_{10}$	48
2.2.2	Análisis de las curvas de potencial del dímero $C_{60}-C_{60}$	51
2.2.3	Propagación de la interacción magnética en el sólido	58
2.3	Mecanismo basado en la generación de vacantes en las moléculas de C_{60}	62
2.4	Mecanismo basado en estructuras parcialmente abiertas del fullereno C_{60}	67
2.5	Conclusiones	71
3.	ESTRUCTURA ELECTRÓNICA E INTERACCIÓN MAGNÉTICA EN METALOPORFIRINAS	77
3.1	Análisis de las correlaciones magneto-estructurales en los derivados del tetracianoetilenuro de <i>meso</i> -tetrafenilporfirinatomanganeso(III)	77
3.2	Estructura electrónica del complejo oxihemo. Mecanismo de la unión reversible del oxígeno a la hemoglobina	91
4.	INTERACCIÓN MAGNÉTICA EN COMPUESTOS POLINUCLEARES DE Cu^{II}	103
4.1	Interacciones magnéticas en el compuesto $[Cu_4(\text{aspartato})_2(\text{bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	103
4.2	Interacciones magnéticas a través de ligandos puente derivados del <i>m</i> -fenileno	106
	CONCLUSIONES	121
	PUBLICACIONES	125

El Magnetismo Molecular es uno de los campos de investigación de mayor actividad en la actualidad¹⁻⁵, ya que los materiales moleculares que produce no sólo tienen una gran importancia desde el punto de vista de ciencia básica, sino que además, pueden permitir desarrollar en un futuro próximo nuevas aplicaciones tecnológicas. El conjunto de los materiales magnéticos moleculares se puede dividir en dos grupos: los *imanes de base molecular*, formados por moléculas o especies de baja dimensionalidad unidas de forma tridimensional, y los *nanoimanes* o *imanes unimoleculares*, que son moléculas con un gran momento de spin y una fuerte anisotropía magnética, y que presentan una lenta relajación de la magnetización.

En los imanes de base molecular, los enlaces entre las diferentes moléculas pueden ser covalentes o enlaces intermoleculares débiles del tipo puente de hidrógeno o del tipo Van der Waals. La estructura de dichos materiales difiere notablemente de la estructura en forma de red iónica de los imanes basados en los óxidos obtenidos por los métodos cerámicos (ferrita, magnetita, etc.) y de la estructura de los imanes de tipo metálico (Fe, Co, aleaciones, etc.).

Uno de los primeros imanes de base molecular fue obtenido por Miller y colaboradores⁶ en 1986. Dicho compuesto es una sal de transferencia de carga constituida por el catión del decametilferricinio, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+$, y el anión tetracianoetileno (TCNE), $[\text{C}_2(\text{CN})_4]^-$. En el mismo año, Kahn y colaboradores describieron otro imán de base molecular, el compuesto $[\text{MnCu}(\text{obze})]^{7}$. A pesar de la relevancia de estos descubrimientos, cabe mencionar que la temperatura crítica (T_c) de los dos compuestos no supera los 5 K, lo que significa que estos dos compuestos sólo se comportan como un imán a temperaturas por debajo de los 5 K. Desde entonces, se han dedicado y se siguen dedicando muchos esfuerzos en la obtención de imanes de base molecular con temperaturas críticas superiores a la temperatura ambiente.

De entre los imanes de base molecular, con temperatura crítica del orden de la temperatura ambiente, destacan la sal de transferencia de carga $\text{V}(\text{TCNE})_x(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_y$ sintetizada por parte de Miller y colaboradores⁸, que fue el primer compuesto sintetizado con estas propiedades, y los compuestos de la familia del azul de Prusia⁹⁻¹².

Las principales ventajas que ofrecen los imanes de base molecular con respecto a los imanes de tipo metálico o de tipo cerámico son las siguientes: su

síntesis se lleva a cabo normalmente en condiciones suaves (temperaturas cercanas a la temperatura ambiente y presiones cercanas a la presión atmosférica); igualmente, su síntesis se realiza en disolución, lo que permite preparar materiales cristalinos y homogéneos de composición exactamente conocida y abre las puertas a la obtención de nuevos imanes solubles; dicha síntesis en disolución, por otro lado, permite la deposición de capas finas de materiales magnéticos sobre superficies; pueden exhibir propiedades diferentes a las de los imanes tradicionales, tales como: flexibilidad mecánica, baja densidad, transparencia, quiralidad, o ser semiconductores o aislantes de la corriente eléctrica; y, por último, pueden ser biocompatibles, lo que implica potenciales aplicaciones biomédicas.

El otro grupo de los materiales magnéticos moleculares, los *imanes unimoleculares* (*nanoimanes* o *SMM*, Single-Molecule Magnets), ha suscitado un enorme interés en los últimos años puesto que sus propiedades físicas se hallan en la frontera entre la física de estado sólido y la física cuántica. El ejemplo más destacado de SMM es el del clúster $Mn_{12}Ac$, que fue el primero en ser publicado¹³⁻¹⁵. El alto momento de espín de este clúster, junto con su elevada anisotropía magnética, dan lugar a fenómenos relacionados con el efecto túnel¹⁶⁻¹⁷. Las propiedades magnéticas del clúster $Mn_{12}Ac$ sugieren que los SMM pueden tener aplicaciones tecnológicas importantes, tales como el almacenaje de información o la computación cuántica¹⁸⁻²¹. Cabe destacar que dichas aplicaciones pueden ser factibles cuando la temperatura de bloqueo (temperatura por debajo de la cual el compuesto exhibe las propiedades de un imán) aumente. Actualmente, el clúster de $Mn_{12}Ac$ es el SMM con una temperatura de bloqueo mayor (4 K, aproximadamente).

La falta de un conocimiento preciso de los factores clave que determinan las propiedades magnéticas de ciertos materiales magnéticos moleculares pone un límite a la mejora de las propiedades de estos y a la preparación de nuevos materiales con las propiedades deseadas. Esto dificulta el diseño puramente racional de materiales moleculares magnéticos con aplicaciones tecnológicas inmediatas. En este contexto, pues, no resulta sorprendente que los modelos teóricos y las simulaciones computacionales adquieran una relevancia cada vez mayor. Dichos estudios teóricos y computacionales buscan, entre otras cosas, entender y predecir los fenómenos de acoplamiento entre los electrones desapareados de un sistema determinado y racionalizar la anisotropía magnética de los SMM. Desde hace unos años, además, estos problemas se pueden abordar de forma cuantitativa, gracias al desarrollo de los supercomputadores, a la aplicación de los métodos multiconfiguracionales de la química cuántica²² a sistemas cada vez

mayores, y, sobre todo, gracias a la implementación en los programas de cálculo de los métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad²³.

En los proyectos desarrollados en esta Tesis Doctoral se han llevado a cabo estudios teóricos de las propiedades magnéticas de diferentes sistemas moleculares. Dichos estudios han permitido establecer los mecanismos de interacción magnética de varios sistemas, lo cual puede derivar en la preparación de nuevos imanes de base molecular o en la mejora de las propiedades o las condiciones de preparación de imanes de base molecular ya existentes. Los resultados obtenidos a raíz de dichos estudios se recopilan en esta Memoria, que se ha estructurado tal y como se detalla a continuación.

En el primer capítulo de la Memoria, se presenta una breve descripción de los métodos de la Química Cuántica que se han usado para realizar los cálculos cuyos resultados se exponen posteriormente, a saber, los métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), el método CASSCF y el método CASPT2. En relación con los métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad, se procederá a la descripción de los funcionales usados (B3LYP y BLYP) y se pondrá especial énfasis en la metodología de cálculos periódicos con pseudopotenciales y con ondas planas como funciones de base. Asimismo, se discutirá cómo se calculan las constantes de acoplamiento magnético entre espines de diferentes centros magnéticos en el marco de los métodos configuracionales y de la Teoría del Funcional de la Densidad. Por último, se describirán dos modelos semicuantitativos (modelo de Kahn, y modelo de Hay, Thibeault y Hoffmann) para el cálculo de las constantes de acoplamiento magnético, que permiten una racionalización de los valores y tendencias obtenidos con los métodos multiconfiguracionales y los métodos DFT.

El segundo capítulo de la Memoria está consagrado al estudio teórico del origen de las interacciones magnéticas en la fase romboédrica del polímero de C_{60} . Este compuesto es el primer imán de base molecular puramente orgánico con una temperatura crítica por encima de la temperatura ambiente. Teniendo en cuenta este factor y que los experimentos realizados hasta la fecha no proporcionan datos suficientes para postular un mecanismo de la interacción magnética en estos sólidos, no es de extrañar que un estudio teórico al respecto adquiriera la máxima relevancia. En concreto, se discutirá el mecanismo de interacción magnética que hemos propuesto nosotros y se hará un análisis crítico de otros dos mecanismos propuestos en la literatura.

En el tercer capítulo de la Memoria se presenta un estudio computacional de la dependencia de la constante de acoplamiento magnético entre los fragmentos constituyentes de la sal de transferencia de carga $[\text{Mn}(\text{por})][\text{TCNE}]$ (por = porfirina; TCNE = tetracianoetileno) con respecto de varios parámetros estructurales. Existen muchos compuestos derivados de dicha sal (los derivados se preparan normalmente añadiendo sustituyentes de diferente naturaleza al anillo de porfirina, y por cristalización en diferentes disolventes) y todos ellos son ferrimagnéticos y cristalizan en forma de cadena. Algunos de estos compuestos, además, se comportan como un imán con una temperatura crítica de aproximadamente 20 K. Las correlaciones magneto-estructurales que se derivan de nuestro estudio, pues, son una herramienta valiosa de cara al diseño y síntesis de nuevos imanes de base molecular con este tipo de compuestos. Por otro lado, en este mismo capítulo también se expondrá el análisis, mediante métodos multiconfiguracionales, de la estructura electrónica y de la ordenación energética de los estados electrónicos más bajos en energía del grupo hemo de la hemoglobina.

A pesar de que este tema no está directamente relacionado con el Magnetismo Molecular, se ha incluido en esta Memoria porque la metodología empleada es la misma que la que se usó para el proyecto de $[\text{Mn}(\text{por})][\text{TCNE}]$ y porque los sistemas moleculares de ambos proyectos son muy similares (en ambos casos, se trata de una metaloporfirina a la que se le coordinan dos ligandos más: el oxígeno y un imidazol, en el caso de la hemoglobina, y dos moléculas de TCNE, en el caso de $[\text{Mn}(\text{por})][\text{TCNE}]$). Desde un punto de vista cronológico, el proyecto de la hemoglobina fue el primer proyecto en el que se empezó a trabajar. En principio se pensó que este sistema sería conveniente para familiarizarse con los métodos multiconfiguracionales (CASSCF/CASPT2) que posteriormente se emplearían en el proyecto del compuesto $[\text{Mn}(\text{por})][\text{TCNE}]$. Si bien esto último es cierto, también es verdad que el proyecto de la hemoglobina ha resultado ser mucho más complicado de lo que en principio se creía. Debido a esto, a su similitud con el proyecto referente a la sal de transferencia de carga, y al hecho de que los resultados obtenidos pueden ser importantes en el campo de la bioquímica, se ha optado por incluir este trabajo en la presente Memoria.

El cuarto y último capítulo está dedicado a dos proyectos que combinan datos teóricos y resultados experimentales, de compuestos polinucleares de Cu^{II} que presentan propiedades de especial interés, y que han sido desarrollados en colaboración con el Dr. Guillem Aromí y el Prof. Joan Ribas, del Departamento de

Química Inorgánica de la Universidad de Barcelona. El primer proyecto se basa en el estudio teórico/experimental de las propiedades magnéticas del clúster $[\text{Cu}_4(\text{bpy})_4(\text{aspartato})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (bpy se refiere a la 2,2'-bipiridina). En dicho proyecto, se demuestra que los cálculos teóricos son absolutamente necesarios para determinar de manera inequívoca la naturaleza ferromagnética o antiferromagnética de las diferentes constantes de acoplamiento magnético que definen la topología magnética de dicho compuesto. El segundo proyecto, por su parte, es un estudio de la capacidad que tienen los meta-fenilenos sustituidos para actuar como acopladores ferromagnéticos entre iones Cu^{II} . Fruto de este trabajo, se ha podido preparar un nuevo compuesto dinuclear de Cu^{II} con una interacción ferromagnética entre los dos centros metálicos y se ha predicho cómo hay que modificar los ligandos del sistema para que dicho acoplamiento ferromagnético sea aún mayor. No cabe duda, pues, que este trabajo también aporta información muy valiosa de cara a la preparación de imanes de base molecular con temperaturas críticas elevadas. Los trabajos incluidos en este capítulo constituyen, en definitiva, un claro ejemplo de la importancia que tiene la colaboración entre grupos de investigación experimentales y teóricos en el diseño racional de nuevos materiales moleculares magnéticos.

En esta Memoria no se ha incluido todo el trabajo realizado durante los años de formación doctoral. Aparte de los proyectos de interacciones magnéticas ya citados, también se han llevado a cabo dos proyectos relacionados con el estudio teórico de la anisotropía magnética de compuestos polinucleares de Fe^{II} y Fe^{III} con propiedades de SMM. Como dichos estudios de la anisotropía no han sido realizados bajo la supervisión de mi director de tesis (se han efectuado a raíz de dos estancias de investigación breves en el grupo de investigación del Dr. Mark R. Pederson, del U.S. Naval Research Laboratory) no serán incluidos en esta Memoria. De todas formas, el lector interesado puede consultar las referencias 24 y 25 para conocer los resultados obtenidos.

Por último, advertir que esta Memoria se presenta como un compendio de los artículos que se han publicado (o se han enviado a publicar) a raíz de los resultados obtenidos en cada uno de los proyectos. Por consiguiente, la exposición de resultados de los capítulos 2, 3 y 4, por ser autocontenida, consistirá en un resumen que sólo incluirá aquella información que sea relevante desde un punto de vista químico o físico. Los detalles de cada uno de los proyectos se hallan en los correspondientes artículos, que se encuentran en la parte final de esta Memoria.

Los artículos que aún no han sido publicados se presentan con el formato del manuscrito original enviado a publicar.

Bibliografía

- [1] *Magnetic Molecular Materials*, edited by D. Gatteschi, O. Kahn, J.S. Miller and F. Palacio (Kluwer Academic Publisher, The Netherlands, 1991).
- [2] *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices*, edited by E. Coronado, P. Delhaes, D. Gatteschi, and J.S. Miller (NATO ASI series, Kluwer Academic Publisher, Vol. 321, The Netherlands, 1996).
- [3] *Magnetic Properties of Organic Materials*, edited by M. Lahti (Marcel Dekker, New York, 1999).
- [4] *Molecular Magnetism: New Magnetic Materials*, edited by K. Itoh and M. Kinoshita (Gordon and Breach, Tokyo, 2001).
- [5] *Magnetism: Molecules to Materials. I, II, III and IV*, edited by J.S. Miller and M. Drillon (Wiley-VCH, Weinheim, 2001-2003).
- [6] Miller, J. S.; Calabrese, J. C.; Rommelmann, H.; Chittapeddi, S.; Zhang, J. H.; Reiff, W. M.; Epstein, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 769.
- [7] O.Kahn, Y. Pei, M. Verdaguer, J.P. Renard, J. Sletten. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 782.
- [8] Manríquez, J. M.; Yee, G. T.; McLean, R. S.; Epstein, A. J.; Miller, J. S. *Science* **1991**, 252, 1415.
- [9] Verdaguer, M. *Science* **1996**, 272, 698.
- [10] Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *Science* **1996**, 272, 704.
- [11] Mallah, T.; Thiébaud, S.; Verdaguer, M.; Veillet, P. *Science* **1993**, 262, 1554.
- [12] Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahès, R.; Veillet, P.; Verdaguer, M. *Nature* **1995**, 378, 701.
- [13] Lis, T. *Acta Cryst. B* **1980**, 36, 2042.
- [14] Sessoli, R.; Tsai, H-L.; Schake, A. R.; Wang, S.; Vincent, J. B.; Folting, K.; Gatteschi, D.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1804.
- [15] Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A.; *Nature*, **1993**, 365, 141.
- [16] Friedman, J.R.; Sarachik, M. P.; Tejada, J.; Ziolo, R. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 76 (20), 3830.
- [17] Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 268.
- [18] Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Pardi, L.; Sessoli, R. *Science* **1994**, 265, 1054.
- [19] Wernsdorfer, W.; Sessoli, R. *Science* **1999**, 284, 133.
- [20] Leuenberger M.N.; Loss D. *Nature* **2001**, 410, 789.
- [21] S. Hill, R.S. Edward, N. Aliaga-Alcalde, G. Christou. *Science* **2003**, 302, 1015.

- [22] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. McGraw-Hill Publishing Company, New York, 1989.
- [23] Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2000.
- [24] Ribas-Arino, J.; Baruah, T.; Pederson, M. R. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 044303.
- [25] Ribas-Arino, J.; Baruah, T.; Pederson, M. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, en prensa.

CAPÍTULO 1

METODOLOGÍA EMPLEADA

- 1.1 Teoría del Funcional de la Densidad
- 1.2 Métodos multiconfiguracionales
- 1.3 Cálculo de constantes de acoplamiento magnético

En este capítulo se describen los aspectos esenciales de la metodología empleada en los proyectos cuyos resultados se exponen en los capítulos posteriores. Las explicaciones incluidas en este capítulo no pretenden ser exhaustivas, sino que sólo tienen como objetivo el que los lectores no expertos en el campo se puedan hacer una idea general de los fundamentos teóricos de las técnicas computacionales que se presentan. La primera sección de este capítulo está consagrada a la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). En concreto, se hablará de sus fundamentos teóricos, de cómo se aplica en la práctica, de los dos funcionales que se han empleado a lo largo de la tesis (BLYP y B3LYP), y de la metodología de cálculos periódicos con pseudopotenciales y con ondas planas como funciones de base, una de las implementaciones computacionales del DFT más eficaces a la hora de calcular con ordenadores paralelos. La segunda sección del capítulo está dedicada a los métodos multiconfiguracionales empleados: CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field), CASPT2 (Complete Active Space Perturbation Theory up to Second Order) y LS-CASPT2 (Level-Shift CASPT2), una variante del CASPT2 que permite minimizar los efectos de los estados intrusos. Por último, en la tercera sección se discutirá el cálculo de constantes de acoplamiento magnético en el marco del modelo de Hay-Thibeault-Hoffmann, del modelo de Kahn, de los cálculos de simetría rota (*broken symmetry*) con DFT, y de los métodos multiconfiguracionales.

1.1 Teoría del funcional de la densidad

1.1.1 Introducción

Los métodos convencionales de la Química Cuántica están basados en la función de onda, puesto que su objetivo es hallar la expresión matemática de dicha función a partir de la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. El motivo por el cual se procede así es que, una vez se conoce la función de onda de un sistema, se tiene acceso a toda la información que podemos saber acerca de dicho sistema. El principal inconveniente que tienen los métodos basados en la función de onda es la extraordinaria complejidad de la expresión matemática de la misma.

La función de onda como tal no es un observable físico y depende de $4N$ variables, donde N es el número de electrones (tres variables de espacio y una de espín para cada electrón). Los sistemas que se estudian en los campos en los que se aplican los métodos de la Química Cuántica (Química, Biología, Ciencia de

Materiales ...) contienen muchos electrones. Ello implica que la cantidad de variables de las que depende su función de onda asociada puede llegar a ser enorme, con las dificultades computacionales que esto comporta. Por otro lado, el hamiltoniano electrónico de un sistema químico sólo contiene términos que dependen de las coordenadas de un electrón o a lo sumo de dos electrones simultáneamente. Caba preguntarse, pues, si el cálculo de la compleja función de onda es estrictamente necesario para hallar la energía u otras propiedades de un sistema determinado, o si, por el contrario, la función de onda contiene información irrelevante y redundante para tal fin. La teoría del funcional de la densidad proporciona una respuesta a dicha pregunta, por cuanto postula que la entidad matemática necesaria para el cálculo de la energía de un sistema N-electrónico es la densidad electrónica, una cantidad que sólo depende de tres variables espaciales y que está definida por la siguiente integral múltiple del módulo al cuadrado de la función de onda del sistema sobre las coordenadas de espín de todos los electrones y sobre las coordenadas espaciales de todos los electrones, excepto uno

$$\rho(r_1) = N \int \cdots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 ds_1 dx_2 \cdots dx_N. \quad [1-1]$$

$\rho(r_1)$ determina la probabilidad de hallar cualquiera de los N electrones del sistema en el diferencial de volumen dr_1 , independientemente de las coordenadas espaciales y de espín de los otros electrones.

1.1.2 Teoremas de Hohenberg y Kohn

Los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad tienen su origen en dos teoremas enunciados por P. Hohenberg y W. Kohn en 1964¹. En primer lugar se comentarán dichos teoremas en su formulación original, y a continuación se detallará la versión posterior de M. Levy y E.H. Lieb.

De manera resumida, el primer teorema de Hohenberg y Kohn afirma que todas las propiedades de un sistema N-electrónico sometido a un potencial externo V_{ext} (en el caso de moléculas y de átomos, V_{ext} es el potencial electrostático que crean los núcleos en la región en que se mueven los electrones, V_{Ne}) están determinadas por la densidad electrónica del estado fundamental. En concreto, la energía del estado fundamental está relacionada con la densidad electrónica ρ de dicho estado mediante el siguiente funcional:

$$E[\rho] \equiv F_{\text{HK}}[\rho] + \int_{\mathbb{R}^3} V_{\text{Ne}}(r)\rho(r)dr \quad [1-2]$$

El primer término de este funcional se llama funcional de Hohenberg-Kohn y dentro de él se engloban dos contribuciones a la energía total del sistema, a saber, la

energía cinética de los electrones y la energía de repulsión entre los electrones. Es decir,

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad [1-3]$$

Es importante recalcar que el funcional de Hohenberg-Kohn es un funcional universal, en el sentido que su expresión es independiente del sistema químico considerado. El segundo término de la ecuación [1-2] constituye la energía potencial electrostática de atracción entre los núcleos y electrones, y, evidentemente, depende del sistema químico que se considere.

El segundo teorema de Hohenberg-Kohn (el denominado teorema de Hohenberg-Kohn variacional) afirma que el funcional $E[\rho]$ alcanza su valor mínimo si y sólo si la densidad electrónica que se incluye en su expresión es la densidad electrónica exacta del estado fundamental. Matemáticamente,

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad [1-4]$$

En este sentido y usando la terminología del principio variacional, se puede decir que si se introduce cualquier densidad electrónica de prueba, $\tilde{\rho}$, que cumpla las condiciones de contorno del problema ($\tilde{\rho} \geq 0$, $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$ (N es el número de electrones del sistema) y $\tilde{\rho}$ tiene que estar asociada con algún potencial externo V_{ext}) en la ecuación [1-2] la energía que proporcionará el funcional será una energía mayor o igual que la energía exacta del sistema. La condición de igualdad sólo se alcanza cuando se introduce la densidad electrónica verdadera.

La formulación de la teoría del funcional de la densidad elaborada por Levy² es una formulación basada en minimizaciones restringidas y su importancia radica en el hecho de que permite establecer una conexión entre el principio variacional de la mecánica cuántica y los teoremas de Hohenberg y Kohn. El principio variacional postula que de todas las funciones de onda N-electrónicas antisimétricas asociadas al espacio de Hilbert de un sistema N-electrónico, la función de onda exacta del estado fundamental es aquella que minimiza el valor esperado del hamiltoniano del sistema:

$$E_0 = \min_{\Psi \in H} \langle \Psi | \hat{H} \Psi \rangle \quad [1-5]$$

Teniendo en cuenta esta ecuación y que dada una densidad electrónica existen infinitas funciones de onda relacionadas por transformaciones unitarias que conducen a ella, Levy formuló la teoría del funcional de la densidad basada en minimizaciones restringidas de la siguiente manera: para cada densidad electrónica

ρ se busca la función de onda Ψ_{ρ}^{\min} que minimiza la integral variacional $\langle \Psi | \hat{H} \Psi \rangle$ (entre todas las funciones de onda con densidad electrónica ρ) y de las integrales variacionales mínimas obtenidas con las diferentes densidades se escoge la menor. La ecuación [1-5] en el marco de esta formulación se expresa, pues, de la siguiente manera:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F[\rho] + \int \rho(r) V_{Ne} dr \right) \quad [1-6]$$

Obsérvese que en esta ecuación no aparece el funcional $F_{HK}[\rho]$ de la ecuación [1-3]; aparece, en cambio, el funcional $F[\rho]$. La diferencia entre ambos funcionales reside en el hecho de que el último está definido únicamente para densidades electrónicas que deriven de funciones N-electrónicas antisimétricas.

Si bien es cierto que los dos teoremas de Hohenberg-Kohn constituyen el fundamento teórico sobre el que se basa la teoría del funcional de la densidad, también es verdad que no proporcionan la suficiente información para la aplicación de dicha teoría al cálculo computacional de la energía y de otras propiedades de sistemas químicos. Así pues, el primer teorema afirma que hay una correspondencia biunívoca entre la densidad electrónica y la energía del estado fundamental de un sistema, pero no proporciona ninguna expresión matemática en concreto del funcional que las relaciona. Asimismo, el segundo teorema establece el principio variacional, pero el problema que aparece cuando se intenta aplicar es que no se conoce la expresión que adopta el funcional universal $F[\rho]$. En las aplicaciones del DFT, se trabaja con una expresión aproximada de este funcional y conviene tener en cuenta que el principio variacional sólo se cumple para el funcional exacto.

1.1.3 Ecuaciones de Kohn-Sham

Si se conociera la expresión explícita del funcional $F[\rho]$ bastaría con minimizar la ecuación [1-2] para hallar la densidad electrónica y la energía del estado fundamental. Sin embargo, tal y como se ha dicho, actualmente no se dispone de ninguna expresión explícita para $F[\rho]$. Los métodos más usados hoy en día para aproximar el funcional $F[\rho]$ se basan en una estrategia propuesta por W. Kohn y L.J. Sham en 1965³. La idea central de dicha estrategia es buscar el hamiltoniano de un hipotético sistema N-electrónico en el que los electrones no interaccionen entre sí y que tenga la misma densidad electrónica para el estado

fundamental que el estado real, es decir, $\rho_0^{KS} = \rho_0$. Puesto que en este hipotético sistema los electrones no interactúan entre sí, su función de onda asociada será un determinante de Slater, Φ_0^{KS} . Dicho determinante de Slater se construye con los N espinorbitales propios de menor valor propio (espinorbitales Kohn-Sham) del operador monoeléctrico de Kohn-Sham (KS) $\hat{h}^{KS}(r)$, cuya expresión es:

$$\hat{h}^{KS}(r) = -\frac{\nabla^2}{2} + v^{KS}(r) \quad [1-7]$$

El primer término de este operador está asociado a la energía cinética de un electrón y v^{KS} es un potencial externo que tiene que reproducir los efectos de la atracción nuclear y de la repulsión interelectrónica sobre la densidad ρ_0 . Su expresión debe ser tal que se cumpla $\rho_0^{KS} = \rho_0$. Para hallar el valor de este potencial efectivo que sienten los electrones sin interactuar se escribe, en primer lugar, la energía del sistema real tal y como sigue:

$$E[\rho] = T^{KS}[\rho] + J[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad [1-8]$$

El primer término de esta ecuación es el funcional de la energía cinética del sistema sin interacciones entre electrones; el segundo término es el funcional de la energía de repulsión electrostática clásica entre los electrones del sistema real, esto es,

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad [1-9]$$

(se dice que este término da cuenta de la repulsión clásica entre los electrones porque deriva directamente de la Ley de Coulomb); el tercer término es la energía electrostática de interacción entre los electrones y los núcleos del sistema; el cuarto y último término es el denominado funcional de intercambio y correlación, cuya definición es:

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T^{KS}[\rho]) + (V_{el}[\rho] - J[\rho]) \quad [1-10]$$

Este funcional de intercambio-correlación es suma de dos términos relativamente pequeños. El primero de ellos es la diferencia entre los funcionales de energía cinética de los sistemas real y sin interacción, que incluye efectos causados por la falta de correlación en el determinante de Slater Φ_0^{KS} que se usa para calcular $T^{KS}[\rho]$. El segundo de ellos es la diferencia entre la repulsión interelectrónica exacta y la clásica, que incluye los efectos de correlación y efectos causados por no haber considerado la antisimetría de la función de onda en el cálculo de la repulsión clásica $J[\rho]$ (efectos de intercambio). Esta diferencia incluye asimismo una corrección debida al hecho de que el funcional $J[\rho]$ introduce una "autorepulsión",

físicamente inexistente, de cada electrón consigo mismo (SIC: Self-Interaction Correction).

La minimización de la ecuación [1-8] respecto de los espinorbitales con que se construye el determinante Kohn-Sham conduce a la siguiente expresión para el potencial externo v^{KS} de la ecuación [1-7]:

$$v^{KS}(r_1) = V_{Ne}(r_1) + \int_{r_2} \frac{\rho_0(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}(r_1) \quad [1-11]$$

donde V_{XC} es el denominado potencial de intercambio y correlación:

$$V_{XC}(r) = \left(\frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \right)_{\rho=\rho_0} \quad [1-12]$$

Si se conociera la expresión explícita de V_{XC} , podríamos hallar v^{KS} y obtener los espinorbitales Kohn-Sham. Éstos definen el sistema N-electrónico sin interacciones que presenta la misma densidad que el sistema real. Con los espinorbitales Kohn-Sham es posible calcular dicha densidad mediante la ecuación:

$$\rho^{KS}(r) = \sum_i^N \sum_s |\varphi_i(r, s)|^2 = \rho_0(r) \quad [1-13]$$

donde s hace referencia a la coordenada de espín y r a las coordenadas espaciales. Y a partir de la densidad, obviamente, se podría calcular la energía exacta del estado fundamental del sistema si se conocieran los funcionales exactos.

En definitiva, el método DFT-KS pierde parte del atractivo de la idea original del DFT puesto que no prescinde del cálculo de una función de onda para obtener la densidad electrónica y la energía correspondiente al estado fundamental. A pesar de ello, la función de onda que se calcula (el determinante de Slater Φ_0^{KS}) es particularmente sencilla y, en principio, se podrían obtener la energía y la densidad exactas del estado fundamental con un coste computacional equiparable al del método Hartree-Fock. El grado de exactitud que se alcance en la práctica depende de la calidad que se consiga en el cálculo del funcional de intercambio y correlación. Por último, mencionar que el método DFT-KS, al igual que el HF, es un método iterativo puesto que el potencial externo depende de la densidad electrónica y por tanto, de los orbitales que se introducen en el determinante Φ_0^{KS} .

1.1.4 Aproximaciones al funcional de intercambio y correlación

Se conocen pocas pistas sobre la forma que debe tener el funcional E_{xc} . No obstante, existen propuestas muy diversas y la calidad de los diferentes funcionales se tendrá que contrastar con valores experimentales o con resultados de cálculos mecanocuánticos precisos. La aproximación de la densidad local (LDA) se basa en el hecho de que, para una densidad de carga uniforme, la energía de intercambio y de correlación E_{xc} se puede expresar como una integral de la densidad electrónica ρ multiplicada por la energía de intercambio y correlación por electrón, ε_{xc} , que dependerá de ρ :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int_{\mathbb{R}^3} \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad [1-14]$$

Se ha visto que esta expresión proporciona una buena aproximación al funcional E_{xc} para sistemas con densidades de carga que varíen suavemente con la posición. A pesar de que no es éste el caso de los átomos y de las moléculas, puede ser usada como una primera aproximación al funcional E_{xc} . ε_{xc} puede ser expresada como una suma de un término de intercambio ε_x , que tiene expresión analítica, y uno de correlación ε_c , que no la tiene.

A pesar de que el método KS es, en principio, aplicable indistintamente a sistemas con determinantes HF de capas abiertas o cerradas, las aproximaciones que se efectúan para obtener el funcional E_{xc} hacen que los resultados obtenidos para sistemas de capas abiertas sean peores. Para solventar este problema se ha desarrollado la teoría del funcional de la densidad de espín. Dicha teoría no es más que una variante del método DFT en la que cada funcional depende explícitamente de las densidades electrónicas asociadas a los electrones α y a los electrones β . Así como se pueden establecer muchas analogías entre el DFT y el HF, también se pueden establecer las mismas entre la teoría del funcional de la densidad de espín y el UHF. En la aproximación de la densidad local de espín (LSD), en concreto, E_{xc} se obtiene a partir de un modelo de densidad de carga uniforme pero diferente para los electrones α y β .

A fin de mejorar los resultados obtenidos con las aproximaciones LDA y LSD, se han propuesto una serie de funcionales definidos como integrales en las que no sólo intervienen las densidades de espín ρ^α y ρ^β , sino también sus gradientes. De esta forma se tiene en cuenta que la energía de intercambio y

correlación en un punto no sólo depende de la densidad electrónica en ese punto sino que también depende de la densidad electrónica en otros puntos cercanos al de referencia. Este nivel de aproximación se conoce con el nombre de aproximación de gradientes generalizada (GGA). E_{xc}^{GGA} suele descomponerse también en contribuciones de intercambio y de correlación obtenidas a partir de inducciones teóricas e incluyendo, a veces, parámetros ajustables. El funcional de intercambio y correlación GGA que se ha usado para obtener parte de los resultados que se presentan en el segundo capítulo de la memoria es el funcional BLYP. Este funcional incluye el funcional de intercambio propuesto por Becke en 1988⁴ y el funcional de correlación propuesto por C. Lee, W. Yang y R.G. Parr en 1988⁵. El funcional de intercambio de Becke contiene un parámetro determinado mediante un ajuste a energías de intercambio calculadas con el método HF. El funcional de correlación de Lee, Yang y Parr contiene cuatro parámetros determinados mediante un ajuste a datos del helio.

Otro tipo de funcionales que suelen dar muy buenos resultados son los funcionales híbridos que combinan el funcional de intercambio HF (deriva de la expresión exacta de la energía de intercambio K de un determinante HF) con funcionales de intercambio y de correlación GGA. El funcional híbrido que se ha usado para obtener todos los resultados DFT de esta memoria (salvo los cálculos BLYP citados anteriormente) es el funcional B3LYP, propuesto por Stephens y colaboradores en 1994⁶. Dicho funcional contiene tres parámetros ajustables (a, b y c), además de los parámetros propios de los funcionales que combina:

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

donde el primer término es el funcional de intercambio LSD, el segundo, el funcional de intercambio HF, el tercero, el funcional de intercambio de Becke⁷, el cuarto, el funcional de correlación de Vosko, Wilk y Nusair⁸, y el quinto, el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr⁵. Los parámetros a, b y c de este funcional se calculan mediante un ajuste a energías de atomización moleculares.

Antes de acabar esta subapartado del capítulo, mencionar que una de las posibilidades para implementar computacionalmente el DFT es expresar los orbitales KS como una combinación lineal de orbitales atómicos, al igual que sucede cuando se aplica el método HF al estudio de moléculas. No obstante, para tratar el problema que se presenta en el segundo capítulo, (el estudio de la superficie de potencial de dos fullerenos C₆₀) esta implementación del DFT obliga a trabajar con una base de pequeñas dimensiones si se quiere que los cálculos tengan un coste

computacional razonable. Debido a los problemas que esto conlleva, parte de los cálculos de dicho capítulo se han llevado a cabo mediante cálculos DFT periódicos con ondas planas y con pseudopotenciales. Esta metodología permite abordar el estudio de muchos sistemas químicos usando una base muy cercana a la saturación. A continuación se expone en qué consiste esta metodología desarrollada inicialmente para el estudio de problemas de física de estado sólido y que cada vez adquiere mayor importancia en el campo de la química cuántica.

1.1.5. Cálculos DFT periódicos con ondas planas y pseudopotenciales

Cuando se plantea la aplicación del DFT al estudio de sólidos surgen inmediatamente dos problemas. En primer lugar, en un sólido hay infinitos electrones, con lo que se necesitarían infinitos orbitales KS para describir el sistema. En segundo lugar, habría que trabajar con una base de dimensión infinita puesto que los orbitales KS se extienden sobre todo el sólido. Ambos problemas pueden ser superados si se efectúan los cálculos en sistemas periódicos y si se aplica el teorema de Bloch⁹ para construir las expresiones de los orbitales KS.

Sea un sistema periódico cuya celda unidad tiene un volumen Ω y cuyos vectores de la red recíproca vienen representados por G . Se puede demostrar que las ondas planas que cumplen con la expresión

$$\Phi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp[iGr] \quad [1-15]$$

constituyen un conjunto completo y ortonormal con la misma periodicidad que el sistema periódico en cuestión. Luego, cualquier función que cumpla las mismas condiciones de periodicidad que el sistema se puede expandir como una combinación lineal de ondas planas que cumplan con la ecuación [1-15].

El potencial de Kohn-Sham de un sistema periódico presenta la misma periodicidad que el sistema. En consecuencia, los orbitales Kohn-Sham pueden ser escritos, de acuerdo con el teorema de Bloch, como el producto de una onda plana por una función que tenga la misma periodicidad que el sistema. Teniendo en cuenta la discusión del párrafo anterior, se puede demostrar que los orbitales Kohn-Sham adoptan la siguiente expresión:

$$\Phi_i(r, k) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G c_i(G, k) \exp[i(G+k) \cdot r] \quad [1-16]$$

donde k es un vector de la primera zona de Brillouin del sólido y $c_i(G, k)$ son los coeficientes complejos que definen cada orbital Kohn-Sham. Los orbitales KS están permitidos únicamente para ciertos valores de k , que están determinados por las condiciones de contorno del sólido. La densidad de puntos k permitidos es proporcional al volumen del sólido. Si bien *a priori* es necesario sumar sobre infinitos puntos k , en la práctica basta con una suma sobre un número suficientemente grande. En muchos casos, se tiene suficiente precisión si se toma un único punto k , tal y como se ha hecho en los cálculos del segundo capítulo.

Otro aspecto muy importante en referencia a la expansión de los orbitales KS según la ecuación [1-16] es que, en principio, el número de ondas planas necesarias para obtener la expresión de dichos orbitales es infinito. No obstante, los coeficientes $c_i(G, k)$ con menor energía cinética ($\frac{1}{2}|G|^2$) tienen mucho más peso que los coeficientes con una energía cinética grande. Debido a ello, el conjunto completo de ondas planas que se usa para expresar los orbitales KS puede truncarse, incluyendo únicamente aquellas ondas planas cuya energía cinética asociada sea menor que un determinado cutoff. Este cutoff es precisamente el parámetro que controlará la precisión que se alcance en el cómputo de la energía total. A medida que se aumenta el valor del cutoff, el error que se comete en el cálculo de la energía por culpa del truncamiento de la expansión de ondas planas se hace menor. En principio, se tendría que aumentar el valor del cutoff hasta que el valor de la energía total convergiera, pero en la práctica se pueden efectuar cálculos empleando un cutoff menor, de forma semejante a como se hace con las funciones gaussianas localizadas en núcleos.

Las ecuaciones seculares de Kohn-Sham, usando las funciones de Bloch de la ecuación [1-16] adoptan la siguiente expresión¹⁰:

$$\sum_{K'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |k + K|^2 \delta_{KK'} + V_{Ne}(K - K') + V_H(K - K') + V_{XC}(K - K') \right] c_{n,K'} = \varepsilon_n c_{n,K} \quad [1-17]$$

donde V_{Ne} es el potencial de atracción entre núcleos y electrones, V_H el potencial de Hartree (está asociado a la repulsión clásica coulombica entre electrones) y V_{XC} el potencial de intercambio correlación.

La resolución del conjunto de ecuaciones (1-17) no se lleva a cabo mediante las técnicas de diagonalización convencionales puesto que éstas no son eficientes para tratar un problema en que la dimensión de la base usada es enorme. Entre las

técnicas que se han desarrollado a tal fin destaca el método basado en la dinámica molecular en el esquema de Car-Parrinello¹¹. A continuación se expone brevemente en qué consiste dicho método, que es el método usado para efectuar parte de los cálculos que se presentan en el segundo capítulo.

El funcional de la energía de Kohn-Sham se considera como una función del conjunto de coeficientes de la base de ondas planas. Cada coeficiente puede verse como una coordenada de una partícula clásica. Se concede a las partículas una energía cinética y el sistema se enfría gradualmente hasta que el conjunto de coeficientes minimiza el funcional. Se trata, pues, de un método dinámico que utiliza el método variacional y que permite encontrar los valores propios de los estados de menor energía simultáneamente. Para ello se define la lagrangiana como:

$$L = \sum_i \mu \left\langle \dot{\Psi}_i \left| \dot{\Psi}_i \right. \right\rangle - E[\{\psi_i\}, \{R_i\}, \{\alpha_n\}] \quad [1-18]$$

donde μ es la masa ficticia asociada a las funciones de onda, E es el funcional de la energía, R_i define las posiciones de los núcleos y α el tamaño y la forma de la celda elemental. El primer término es el de energía cinética y es debido a los grados de libertad electrónicos y el funcional representa la energía potencial. Las funciones deben ser ortonormales y esta condición se introduce en la lagrangiana como multiplicadores de Lagrange, de modo que la lagrangiana de la dinámica molecular adopta finalmente la siguiente expresión:

$$\tilde{L} = \sum_i \mu \left\langle \dot{\Psi}_i \left| \dot{\Psi}_i \right. \right\rangle - E[\{\psi_i\}, \{R_i\}, \{\alpha_n\}] + \sum_{i,j} \Lambda_{i,j} [\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{i,j}] \quad [1-19]$$

Las ecuaciones de movimiento de los estados electrónicos se derivan de las ecuaciones de movimiento de Lagrange, llevando a la siguiente ecuación:

$$\mu \ddot{\Psi}_i = -H\psi_i + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j \quad [1-20]$$

donde H es el hamiltoniano Kohn-Sham, $-H\psi_i$ el gradiente del funcional que representa la fuerza y el término de multiplicadores añade fuerzas que asegura la ortogonalidad. La restricción de la ortogonalidad es muy importante, pero su conservación en todo momento haría los cálculos muy costosos. Una posible solución es utilizar las ecuaciones de movimiento con restricciones parciales. Para ello, se aproximan los multiplicadores por los valores esperados de la energía de los estados γ_i , donde $\gamma_i = \langle \psi_i | H\psi_i \rangle$, con lo cual las ecuaciones de movimiento son:

$$\mu \ddot{\Psi}_i = -(H - \gamma_i)\psi_i \quad [1-21]$$

Con esta ecuación de movimiento se consigue que la aceleración de cada estado electrónico se mantenga ortogonal a ese estado. La aceleración, es decir, la fuerza, será cero cuando la función de onda sea un estado propio exacto. La integración de las ecuaciones de movimiento se realiza según el algoritmo de Verlet¹² y después de este paso se procede a la ortogonalización de las funciones de onda.

El método Car-Parrinello puede utilizarse también para optimizar conjuntamente la función de onda y la geometría del sistema. En este caso, la lagrangiana de Car-Parrinello es:

$$L = \sum_i \mu \left\langle \dot{\Psi}_i \left| \dot{\Psi}_i \right. \right\rangle + \sum_i \frac{1}{2} M_i \dot{R}_i^2 + \sum_v \frac{1}{2} \beta \dot{\alpha}_v^2 - E[\{\psi_i\}, \{R_i\}, \{\alpha_n\}] \quad [1-22]$$

donde se han incluido los términos R , posiciones de los núcleos y α , dimensiones de la celda unidad, siendo β una nueva masa ficticia. De este modo, se tienen nuevas ecuaciones de movimiento, aparte de la correspondiente a los estados electrónicos, a saber, las ecuaciones de movimiento para la dinámica de los núcleos y para las de la celda unidad. Las tres familias de ecuaciones de movimiento se pueden integrar simultáneamente; esto constituye la base de la simulación dinámica *ab initio*. No obstante, la integración de las anteriores ecuaciones no es trivial dado que las fuerzas sobre los núcleos sólo son correctas si las funciones son propias del Hamiltoniano. De este modo, las fuerzas no se pueden calcular hasta que las funciones de onda estén cerca del estado fundamental.

Todo lo expuesto hasta este momento se puede aplicar directamente a sistemas periódicos. No obstante, si el sistema objeto de estudio presenta defectos que destruyen la simetría traslacional, el teorema de Bloch deja de ser válido. Para describir estos sistemas se utiliza el método de la supercelda. Este método consiste en considerar una celda no primitiva, de mayor tamaño, de modo que el defecto del sólido se reproduce periódicamente. El tamaño de la supercelda deber ser lo suficientemente grande como para evitar la interacción entre los defectos que se propagan periódicamente. Los cálculos del dímero del fullereno C_{60} que se presentan en el segundo capítulo han sido realizados mediante esta aproximación.

Para finalizar este subapartado se explicará brevemente cuáles son los fundamentos y en qué consiste la aproximación de los pseudopotenciales. A pesar de que el teorema de Bloch permite expandir los orbitales KS como una

combinación lineal de un conjunto discreto de ondas planas, el uso de las ondas planas como funciones de base origina un serio problema para describir los electrones más internos puesto que el número de ondas planas que se necesita para describir dichos electrones es enorme. Esto es así debido al hecho de que las ondas planas son funciones que no son aptas, ni para describir el comportamiento de los electrones que ocupan los orbitales de core, ni para describir las rápidas oscilaciones que experimentan las funciones de onda de los electrones de valencia en la región del core atómico.

Sin embargo, las energías asociadas a los orbitales de core son varios órdenes de magnitud mayores que las energías de los orbitales de valencia. Por otro lado, es bien sabido que las propiedades físicas y químicas de los sólidos dependen fundamentalmente de los electrones de valencia. Por ejemplo, en una reacción química, los estados de los electrones del core de los sistemas reaccionantes no se ven prácticamente afectados. La aproximación basada en el uso de pseudopotenciales¹³ se beneficia de este comportamiento particular de los electrones de core. En concreto, en los cálculos basados en pseudopotenciales, los electrones de core no son tenidos en cuenta explícitamente; ellos mismos y el potencial iónico fuerte que sienten los electrones de valencia son sustituidos por un pseudopotencial débil que actúa sobre unas pseudofunciones de onda asociadas a los electrones de valencia. Esta aproximación simplifica notablemente la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham ya que elimina todos los grados de libertad correspondientes a los electrones de core y además permite el uso de una base formada por un número razonable de ondas planas. Dicha aproximación posibilita, en definitiva, la realización de cálculos sobre sistemas grandes con un coste computacional no muy elevado.

Los pseudopotenciales de un átomo determinado se deben construir de tal modo¹⁴ que cuando sus expresiones sustituyan a la del potencial nuclear en el hamiltoniano del sistema, las energías más bajas del hamiltoniano modificado coincidan con las energías de los electrones de valencia en un cálculo *all-electron* (considerando todos los electrones, los de core y los de valencia). Se observa, pues, que la aproximación del pseudopotencial es un caso particular de los hamiltonianos efectivos. Además, otro requerimiento que se les exige a los pseudopotenciales es que las pseudofunciones de onda de los electrones de valencia tengan la misma forma que las funciones de onda de un cálculo *all-electron* en regiones suficientemente alejadas del núcleo. Cerca del núcleo, las fuertes oscilaciones que exhiben los verdaderos orbitales de valencia, debido al

hecho de que deben mantenerse ortogonales con los orbitales de core, son suavizadas cuando se usan pseudopotenciales.

En un pseudopotencial típico hay un término de atracción coulombica, cuya carga viene dada por la valencia atómica, y un término de corto alcance, que se supone que reproduce los efectos de la ortogonalidad que deben mantener los electrones de core y de valencia, la interacción coulombica entre core y valencia, y el intercambio y correlación entre core y valencia. Los pseudopotenciales que normalmente se usan son *norm-conserving*, esto es, no sólo reproducen la forma de las funciones de onda *all-electron* a partir de una determinada distancia del núcleo, sino que también se les exige que la integral de la densidad electrónica de las pseudofunciones de onda dentro de la región de core coincida con la de las funciones de onda *all-electron*. De este modo, uno se asegura de que las pseudofunciones de onda no sólo sean iguales en dependencia espacial a las *all-electron*, sino que también lo sean en densidad electrónica asociada. Esto es muy importante para que la energía de intercambio y correlación sea lo más precisa posible. Para conseguir pseudopotenciales *norm-conserving*, se tienen que usar pseudopotenciales no locales de la forma:

$$V(r) = V^{LOC}(r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} V_l^{nl}(r) \sum_{m=-l}^{m=l} |l, m\rangle \langle l, m| \quad [1-23]$$

donde $|l, m\rangle$ son armónicos esféricos y V^{LOC} y V^{nl} son las partes radiales local y no local, respectivamente, del pseudopotencial. Su expresión exacta depende de la manera con que se haya obtenido el pseudopotencial.

1.2 Métodos multiconfiguracionales

1.2.1 El método Complete Active Space Self-Consistent Field (CASSCF)

La mayoría de estados excitados de las moléculas y los estados fundamentales de ciertas moléculas requieren varias configuraciones electrónicas para su descripción. Resulta necesario, pues, que la Química Cuántica disponga de métodos que permitan una descripción cuantitativa de dichas situaciones, en las cuales dos o más configuraciones electrónicas son igualmente relevantes. Uno de dichos métodos es el método *Multiconfigurational Self-Consistent Field* (MCSCF). El método MCSCF se basa en expandir la función de onda de un sistema como una combinación lineal de determinantes de Slater, normalmente agrupados en

funciones monoconfiguracionales de término (CSFs) de la misma simetría y espín que los estados que se quieren estudiar. Pero así como en un cálculo CI sólo se optimizan variacionalmente los coeficientes de esta combinación, en un cálculo MCSCF se optimizan tanto los coeficientes como los orbitales que constituyen los determinantes. De este modo se consigue obtener funciones de onda que corrigen muchos defectos de la aproximación orbital incluyendo un número de determinantes relativamente pequeño. Éstos se acostumbran a escoger restringidos. La forma habitual de seleccionar los determinantes consiste en repartir los orbitales (obtenidos usualmente en un cálculo Hartree-Fock (HF)) previo en tres grupos: los inactivos, que se mantienen doblemente ocupados en todos los determinantes; los activos, que se ocupan de todas las formas posibles compatibles con la simetría y el espín del estado que se quiere estudiar; y los externos (normalmente, los de mayor energía) que no intervienen en ningún determinante. Este modo de construir la función MCSCF se denomina espacio activo completo (CAS: Complete Active Space). Cuando la función MCSCF se construye así, el método recibe el nombre de CASSCF, acrónimo que se refiere a *Complete Active Space Self-Consistent Field*¹⁵⁻¹⁷. El método CASSCF, o MCSCF en general, no se acostumbra a usar con el objetivo de recuperar toda la energía de correlación de un cálculo HF. El método CASSCF sólo incluye una parte de la correlación, la denominada correlación estática, que proviene de la existencia de determinantes con energías muy parecidas, o incluso degeneradas, a las del determinante HF. El resto de la correlación, la denominada correlación dinámica, que refleja la interacción electrón-electrón de corto alcance, se puede recuperar mediante métodos variacionales como el *Multireference CI* (MRCI) o empleando teoría de perturbaciones, mediante, por ejemplo, el método *Complete Active Space Perturbation Theory to Second Order* (CASPT2)¹⁸⁻¹⁹. En los últimos años se ha demostrado que la aproximación CASSCF/CASPT2 ofrece una mejor relación calidad/coste que la aproximación CASSCF/MRCI, que suele ser impracticable desde un punto de vista computacional. En el siguiente subapartado se describen brevemente los fundamentos teóricos de la aproximación CASPT2, aproximación empleada en algunos de los cálculos del tercer capítulo.

1.2.2 El método Complete Active Space Perturbation Theory to Second Order (CASPT2)

El método CASPT2 es el caso más simple de teoría de perturbaciones multireferente. Suponiendo que el hamiltoniano del sistema objeto de estudio se puede expresar como

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad [1-24]$$

donde \hat{H}' representa la perturbación, la teoría de perturbaciones no degenerada convencional proporciona las siguientes expresiones para las correcciones de primer y segundo orden a la energía del sistema:

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}' | \Psi^{(0)} \rangle \quad [1-25]$$

$$E^{(2)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}' | \Psi^{(1)} \rangle \quad [1-26]$$

Tal y como pone de manifiesto la ecuación 1-26, para calcular la corrección de segundo orden a la energía hace falta conocer la corrección de primer orden a la función de onda. El espacio de todas las funciones implicadas en la corrección de primer orden a la función de onda en la teoría de perturbaciones de Rayleigh-Schrödinger, que son aquellas que interaccionan con la función de orden cero a través del Hamiltoniano, constituye el denominado espacio de interacción de primer orden²⁰.

El espacio configuracional en el que la función de onda se expande en el método CASPT2 se puede dividir en cuatro subespacios: V_0 , el espacio unidimensional expandido por la función de onda CASSCF, que es la función de referencia o de orden cero, $|0\rangle$; V_K , espacio ortogonal a $|0\rangle$ en el subespacio restringido "full CI" utilizado para expresar la función de onda CASSCF; V_{SD} , espacio expandido por todas las uni- y biexcitaciones a partir de la función de onda CASSCF; y, $V_{TQ\dots}$, espacio que contiene el resto de excitaciones de orden superior. Debido a la naturaleza uni- y bipartícula del Hamiltoniano, V_{SD} constituye el espacio de interacción de primer orden. Es decir, la función de onda de primer orden se puede expresar como una combinación lineal de las funciones $|j\rangle$ pertenecientes a V_{SD} :

$$|\Psi^{(1)}\rangle = \sum_{j=1}^M C_j |j\rangle \quad M \geq \dim V_{SD} \quad [1-27]$$

El número de funciones $|j\rangle$, M , puede ser superior a la dimensión del espacio V_{SD} porque las funciones $|j\rangle$ pueden presentar dependencias lineales (además de no ser necesariamente ortogonales entre sí). Los coeficientes C_j de la expansión [1-27] son las soluciones del siguiente sistema de ecuaciones lineales:

$$\sum_{j=1}^M C_j \langle i | \hat{H}_0 - E_0 | j \rangle = -\langle i | \hat{H}' | 0 \rangle, \quad i=1, \dots, M \quad [1-28]$$

donde $E_0 = \langle 0 | \hat{H}_0 | 0 \rangle$ es la energía de orden cero.

Una vez encontrados los coeficientes C_j , pues, el cálculo de la corrección de segundo orden a la energía es directo. No obstante, la resolución del anterior sistema de ecuaciones pasa ineludiblemente por la definición del Hamiltoniano de orden cero, \hat{H}_0 . Una posibilidad es definir \hat{H}_0 como una suma de operadores monoeléctricos, con los operadores de proyección adecuados para que sólo las funciones $|j\rangle$ de V_{SD} contribuyan al espacio de interacción de primer orden. Obviando los operadores de proyección correspondientes, una posible expresión de \hat{H}_0 es:

$$\hat{H}_0 = \sum_{p,q} f_{pq} \hat{E}_{pq} \quad [1-29]$$

$$\text{con } f_{pq} = -\langle 0 | \left[\left[\hat{H}, \hat{a}_q \right], \hat{a}_p \right]_+ | 0 \rangle \quad [1-30]$$

$$\text{y } \hat{E}_{pq} = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \hat{a}_{p\sigma}^+ \hat{a}_{q\sigma} \quad [1-31]$$

Nótese que estas tres últimas ecuaciones están expresadas mediante los operadores de creación y aniquilación propios del formalismo de la segunda cuantización. En estas ecuaciones, los índices p y q corren sobre los orbitales moleculares. Se puede demostrar que los elementos diagonales de [1-30] corresponden a diferencias de energías. Si p representa un orbital inactivo, f_{pp} es la diferencia de energía entre el sistema, representado por $|0\rangle$, y su ion positivo. Por otro lado, en el caso de que p se refiera a un orbital secundario o externo, f_{pp} es la diferencia de energía entre el ion negativo y el sistema. Para orbitales con ocupación fraccionaria en $|0\rangle$, f_{pp} corresponde a una interpolación entre los dos extremos. Cabe mencionar que la definición [1-29] del Hamiltoniano de orden cero reproduce los resultados de un cálculo MP2 para una molécula de capas cerradas cuando el número de orbitales activos es cero.

El uso de las expresiones [1-29]-[1-31] para \hat{H}_0 provoca que los resultados del método CASPT2 adolezcan de un ligero error sistemático cuando se calculan diferencias de energía entre estados que difieren en el número de electrones apareados²¹. Este problema se arregla normalmente utilizando una variante de la expresión [1-30] para el cálculo de f_{pq} . En los cálculos CASPT2 que se presentan en

el tercer capítulo, se ha usado la variante denominada g2, que consiste en la adición de un término extra en la expresión [1-30] en los casos en que los orbitales p y q son orbitales activos²².

Para finalizar este subapartado se comentará uno de los criterios de que se dispone para evaluar la fiabilidad del tratamiento perturbativo en el que consiste el método CASPT2. Una vez se ha calculado la corrección de primer orden a la función de onda, la función de onda del sistema puede ser expresada como:

$$|\Psi\rangle = c_0|0\rangle + c_1|\Psi^{(1)}\rangle \quad [1-32]$$

donde $c_0^2 + c_1^2 = 1$. El peso c_0^2 corresponde al peso de la función de referencia (la función de onda CASSCF) en la función de onda $|\Psi\rangle$ y es este el valor que se utiliza como criterio de calidad rápido y sencillo de la validez del tratamiento perturbativo llevado a cabo. Idealmente, el valor de c_0^2 debería ser cercano a la unidad para asegurarse de que la expansión perturbativa converja rápidamente. Sin embargo, el valor de c_0^2 depende del número de electrones correlacionados en el tratamiento perturbativo. En concreto, a mayor tamaño del sistema molecular tratado, menor será el valor del peso de referencia. En la práctica, pues, cuando se quiere calcular la diferencia de energía entre dos estados se verifica que el peso de referencia de los dos estados electrónicos sea aproximadamente igual, utilizando, evidentemente, el mismo espacio activo. Hay ocasiones en las que el valor del peso de referencia es cercano a cero porque dentro de la expansión $|\Psi^{(1)}\rangle$ hay configuraciones con un peso muy grande. Los estados asociados a estas configuraciones se llaman estados intrusos y su presencia invalida por completo el tratamiento de perturbación realizado. Cuando los estados intrusos interactúan con el estado de referencia de forma pronunciada, con contribuciones a la energía de segundo orden superiores a 0.1 hartree, se recomienda realizar el cálculo CASSCF/CASPT2 con un espacio activo ampliado, en el que se incluyan los orbitales responsables de la aparición de dichos estados intrusos. Hay ocasiones, sin embargo, en que los estados intrusos aparecen no por su fuerte interacción con $|0\rangle$, sino debido a una cuasidegeneración accidental, esto es, porque el correspondiente valor propio del Hamiltoniano de orden cero es similar al valor propio de la función de onda de orden cero. En estas situaciones, la técnica "level shift", que se expone en el siguiente subapartado, permite normalmente solucionar los problemas ocasionados por dichos estados intrusos.

1.2.3 El método Level-Shift CASPT2 (LS-CASPT2)

El método Level-Shift CASPT2 (LS-CASPT2) elimina de forma efectiva los estados intrusos mediante la adición de un parámetro de desplazamiento al Hamiltoniano de orden cero y posterior corrección de su efecto a la corrección de segundo orden a la energía del sistema. Cuando no se presentan estados intrusos, el efecto del desplazamiento aplicado es prácticamente despreciable²³⁻²⁴. La adición del parámetro de desplazamiento (ε) modifica el sistema de ecuaciones lineales de la ecuación 28, de forma que su nueva expresión es:

$$\sum_{j=1}^M C_j \langle i | \hat{H}_0 - E_0 + \varepsilon | j \rangle = -\langle i | \hat{H} | 0 \rangle, \quad i=1, \dots, M \quad [1-33]$$

El valor de la corrección de segundo orden a la energía del sistema depende del valor de ε introducido en las ecuaciones [1-33]. El valor de ε no se puede escoger en base a fundamentos físicos y el resultado es, por ende, ambiguo. No obstante, el valor de la energía de segundo orden en el cálculo level-shift ($\tilde{E}^{(2)}$) se puede relacionar con el valor de la energía de segundo orden sin desplazamiento ($E^{(2)}$) mediante la siguiente expresión aproximada:

$$E^{(2)} \approx \tilde{E}^{(2)} - \varepsilon \left(\frac{1}{\tilde{\omega}} - 1 \right) \equiv E_{LS}^{(2)} \quad [1-34]$$

donde $\tilde{\omega}$ es el peso de la función de referencia CASSCF en el cálculo LS-CASPT2. Se concluye, pues, que el método LS-CASPT2 permite obtener una aproximación muy buena del valor de la energía de segundo orden libre de estados intrusos. A pesar de ello, es recomendable verificar la tendencia correcta de $E_{LS}^{(2)}$ en un rango amplio de valores de ε , ya que si sólo se hiciera el cálculo con un valor de ε se correría el riesgo de caer accidentalmente en una singularidad en la que aparecieran estados intrusos. Por otro lado, cabe mencionar que en el cálculo de una diferencia de energía entre dos estados electrónicos mediante el método LS-CASPT2, la energía de los dos estados tiene que ser calculada con el mismo valor de ε y se tiene que verificar que $\tilde{\omega}$ tenga aproximadamente el mismo valor para los dos estados.

Finalmente, destacar que todos los cálculos CASPT2 del tercer capítulo han sido realizados mediante la técnica del LS-CASPT2. En estos casos, la utilización del

desplazamiento se ha hecho imprescindible con el fin de eliminar los estados intrusos derivados de los orbitales π de las porfirinas constituyentes de los sistemas que se han estudiado.

1.3 Cálculo de constantes de acoplamiento magnético

1.3.1 Interacción magnética en Magnetismo Molecular

Los dos mecanismos que se consideran usualmente para explicar la interacción entre espines de diferentes centros magnéticos son el mecanismo de interacción directa y el mecanismo de intercambio. El mecanismo de interacción directa implica un solapamiento directo entre los orbitales que contienen los electrones desapareados (los orbitales magnéticos), mientras que en el caso del mecanismo de intercambio, la interacción entre los electrones desapareados de los centros paramagnéticos tiene lugar a través de uno o varios ligandos puente diamagnéticos. En este segundo caso también se considera que la interacción implica un solapamiento entre orbitales, aunque no sólo entre los de los centros paramagnéticos, sino que también intervienen los orbitales ocupados del ligando o ligandos puente. En el tercer capítulo de esta memoria se estudiará un sistema en el que actúa el primer mecanismo. Los sistemas estudiados en el cuarto capítulo de la memoria, a su vez, constituyen ejemplos del segundo mecanismo de interacción.

Desde un punto de vista cuantitativo, la interacción entre los espines de dos centros paramagnéticos, ya sea del tipo de interacción directa ya sea del tipo de superintercambio, se describe normalmente mediante el Hamiltoniano de Heisenberg-Dirac-Van Vleck (Hamiltoniano HDVV) o Hamiltoniano isotrópico²⁵:

$$\hat{H} = -J\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B \quad [1-35]$$

expresión en la que J es la constante de intercambio o constante de acoplamiento magnético entre los centros A y B, y \hat{S}_A y \hat{S}_B son los operadores de momento angular de espín electrónico en los centros A y B, respectivamente. La constante de acoplamiento magnético es positiva si los espines están alineados ferromagnéticamente, mientras que es negativa si los espines están alineados antiferromagnéticamente. El uso del Hamiltoniano isotrópico* sólo es estrictamente

* Según que investigadores usan una forma análoga del Hamiltoniano HDVV, a saber, $\hat{H} = -2J\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B$, de manera que la J de este Hamiltoniano es la mitad de la correspondiente a [1-35]. Incluso hay

válido en aquellos sistemas cuyos centros paramagnéticos no tengan momento angular orbital asociado a su estado electrónico fundamental.

La constante de acoplamiento magnético J puede ser calculada a partir de la energía de dos estados magnéticos con multiplicidad de espín consecutiva:

$$J = \frac{E(S-1) - E(S)}{S} \quad [1-36]$$

donde S es el número cuántico de espín para el estado de mayor multiplicidad de espín considerado. En el caso particular en que $\hat{S}_A = \hat{S}_B = \frac{1}{2}$ (por ejemplo, cuando A y B son Cu^{II}), las dos posibles multiplicidades de espín resultantes son un triplete ($S=1$) y un singulete ($S=0$), de forma que la ecuación [1-36] se convierte en:

$$J = E(S=0) - E(S=1) \quad [1-37]$$

Los fundamentos teóricos para la interpretación del mecanismo de superintercambio entre electrones desapareados mediante ligandos diamagnéticos fueron establecidos por Anderson²⁶⁻²⁷, a raíz de los resultados de Kramers²⁸. Posteriormente se desarrollaron varios modelos semicuantitativos, basados todos ellos en los trabajos citados. Entre dichos modelos semicuantitativos, los más usados en el campo del Magnetismo Molecular son el de Hay-Thibeault-Hoffmann²⁹ y el de Kahn-Briat³⁰. En los dos siguientes subapartados se hace un breve repaso de estos dos modelos, que permiten racionalizar los resultados cuantitativos obtenidos con los métodos *ab initio* o los métodos DFT.

1.3.2 Modelo de Hay-Thibeault-Hoffmann (modelo HTH)

El modelo de Hay-Thibeault-Hoffmann fue inicialmente propuesto para dímeros de metales de transición con un electrón desapareado, aunque es extensible a dímeros de metales de transición con más de un electrón desapareado en cada centro metálico.

La primera aproximación del modelo consiste en considerar solamente los orbitales asociados a los electrones desapareados en cada centro, que son los responsables de la interacción magnética. Esta aproximación recibe el nombre de

investigadores que usan $\hat{H} = J\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B$, de manera que en este último caso, los valores positivos de J se corresponden con acoplamientos antiferromagnéticos, y los valores negativos con acoplamientos ferromagnéticos.

aproximación de electrones activos. Suponiendo que φ_1 y φ_2 son los orbitales magnéticos, esto es, los orbitales moleculares asociados a los dos electrones activos (estos orbitales se han obtenido, en principio, mediante un cálculo SCF del triplete), se pueden concebir cuatro configuraciones electrónicas diferentes:

$$\Phi_T = |\varphi_1 \alpha \varphi_2 \alpha|$$

$$\Phi_{S1} = |\varphi_1 \alpha \varphi_1 \beta|$$

$$\Phi_{S2} = |\varphi_2 \alpha \varphi_2 \beta|$$

$$\Phi_{S3} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_1 \alpha \varphi_2 \beta| - |\varphi_1 \beta \varphi_2 \alpha|)$$

Tal y como reflejan estas expresiones, el estado triplete queda definido por una única configuración, Φ_T . El estado singulete Φ_S , en cambio, es una combinación lineal de las configuraciones Φ_{S1} y Φ_{S2} (no se considera la configuración Φ_{S3} puesto que tendrá una simetría diferente, en el caso que los dos centros metálicos estén relacionados por un centro de inversión). Si se definen dos orbitales moleculares localizados ortogonales, φ_a y φ_b , como

$$\varphi_a = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 + \varphi_2) \quad [1-38]$$

$$\varphi_b = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_1 - \varphi_2) \quad [1-39],$$

y se evalúa la energía de los estados triplete y singulete en base a estos últimos orbitales, se llega a la siguiente expresión aproximada para el valor de J del sistema:

$$J = E_S - E_T \approx 2K_{ab} - \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2}{J_{aa} - J_{ab}} \quad [1-40]$$

donde ε_1 y ε_2 son las energías de los orbitales magnéticos, y K_{ab} , J_{aa} y J_{ab} son las siguientes integrales bielectrónicas:

$$K_{ab} = \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_b(1) \varphi_a(2) dr_1 dr_2 > 0 \quad [1-41]$$

$$J_{aa} = \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_a(1) \varphi_a(2) dr_1 dr_2 > 0 \quad [1-42]$$

$$J_{ab} = \int \varphi_a^*(1) \varphi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_a(1) \varphi_b(2) dr_1 dr_2 > 0 \quad [1-43]$$

Teniendo en cuenta que K_{ab} , J_{aa} y J_{ab} adoptan valores positivos y que $J_{aa} > J_{ab}$, los dos términos de la expresión [1-40] para la constante de acoplamiento magnético adquieren un importante significado físico. El primero de ellos, K_{ab} , estabiliza el estado ferromagnético y su origen se encuentra en el hecho de que el potencial de intercambio entre electrones del mismo espín estabiliza el estado de máxima multiplicidad de espín. El segundo término de [1-40] constituye una contribución negativa y, por ende, estabiliza el estado antiferromagnético. Este término depende de la diferencia de energía entre los orbitales magnéticos, de manera que si dicha diferencia es grande, el término antiferromagnético pesa más que el término ferromagnético, y entonces el estado singulete está favorecido. Por el contrario, si la diferencia de energías es nula o muy pequeña, la expresión [1-40] predice que el estado fundamental del sistema será un triplete.

La ecuación [1-40] sugiere, en definitiva, que se puede usar la diferencia de energía de los orbitales magnéticos para interpretar las tendencias que presenta la constante de acoplamiento magnético dentro de una familia de compuestos con los mismos ligandos puente (con los mismos ligandos puente, se puede suponer que la variación de los valores de las integrales bielectrónicas es despreciable). De hecho, este tipo de aproximación, enmarcada dentro del formalismo extended Hückel, ha sido muy usado para explicar muchas correlaciones magneto-estructurales observadas experimentalmente³¹⁻³⁵.

1.3.3 Modelo de Kahn-Briat

Uno de los inconvenientes del modelo HTH es que los orbitales magnéticos ortogonales no son fáciles de visualizar debido a su parcial deslocalización, con lo que la predicción cualitativa de J se hace difícil. Con el fin de solventar este problema, Kahn propuso la utilización de orbitales que estuvieran más localizados en los centros magnéticos pero que no fueran ortogonales. Éstos son los denominados orbitales magnéticos naturales. En un sistema del tipo AXB (con A y B los centros metálicos, y X el ligando diamagnético puente), el orbital magnético natural χ_a se define como el orbital molecular ocupado por un electrón del fragmento AX en su estado fundamental local. De manera análoga, el orbital magnético χ_b se define en relación al fragmento XB. El punto débil de esta aproximación, no obstante, es que la partición de AXB en los fragmentos AX y XB es totalmente arbitraria. En el tercer capítulo de la memoria se aplicará el modelo de Kahn para racionalizar las tendencias que se observan en los cálculos del valor de J para diferentes geometrías del sistema [Mn(pr)]₂[TCNE]. En este caso en

concreto, el modelo de Kahn no ofrece ninguna ambigüedad al respecto de la partición del sistema en dos fragmentos, pues la interacción magnética en este sistema es directa, sin mediación de ningún ligando puente diamagnético. Dicho de otra manera, este sistema es del tipo AB, siendo A la porfirina de Mn^{III} , y B el TCNE. Por consiguiente, los orbitales naturales de este sistema serán, por un lado, el SOMO (Single Occupied Molecular Orbital) del anión-radical TCNE, γ , por otro lado, los SOMOs de la metaloporfirina.

A partir de los determinantes de Slater contruídos con los orbitales magnéticos naturales, se llega a la siguiente expresión aproximada para la constante de acoplamiento magnético de un sistema con dos electrones desapareados:

$$J \approx 2k + 4\beta S \quad [1-44]$$

donde

$$k = \int \chi_a^*(1)\chi_b^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_b(1)\chi_a(2) dr_1 dr_2 \quad [1-45]$$

$$\beta = \int \chi_a(1)\hat{h}(1)\chi_b(1) dr_1 \quad [1-46]$$

y S es la integral de solapamiento entre los dos orbitales magnéticos naturales del sistema. El término $2k$ de la ecuación [1-44] es siempre positivo, mientras que el término $4\beta S$ es negativo porque β y S tienen signo opuesto. En consecuencia, la expresión [1-44] es muy parecida a la [1-40] por cuanto la constante de acoplamiento magnético vuelve a aparecer como una suma de dos contribuciones de signo opuesto, a saber, la contribución ferromagnética ($2k$) y la contribución antiferromagnética ($4\beta S$). Merece ser destacado que la ecuación [1-44] sólo es válida cuando el solapamiento entre orbitales magnéticos naturales es pequeño.

En cuanto a la aplicación práctica del modelo de Kahn-Briat, su uso ha quedado un poco relegado debido a la ambigüedad que existe a la hora de definir los orbitales magnéticos naturales. Sin embargo, hay que recalcar que el uso de este modelo ha permitido diseñar la síntesis de compuestos con acoplamiento ferromagnético^{36,37}, ya que la conclusión cualitativa más importante que se puede sacar de la ecuación [1-44] es que el las interacciones ferromagnéticas entre centros paramagnéticos están favorecidas cuando los orbitales magnéticos naturales son ortogonales entre sí,

Finalmente, mencionar que la ecuación [1-44] es fácilmente extensible a situaciones en las que hay más de dos orbitales magnéticos naturales que interactúan entre sí. Así pues, se puede demostrar que

$$J = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} 2k_{ij} + \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} 4\beta_{ij} S_{ij} \quad [1-47],$$

donde el índice i corre sobre los orbitales magnéticos naturales pertenecientes al fragmento AX, y el índice j corre sobre los orbitales magnéticos naturales pertenecientes al fragmento XB. Es precisamente la ecuación [1-47] la que se ha aplicado en el estudio del sistema [Mn(por)][TCNE] del tercer capítulo.

A pesar de la importancia que han tenido y siguen teniendo el modelo HTH y el modelo de Kahn-Briat en las interpretaciones cualitativas/semicuantitativas en el campo del Magnetismo Molecular, hoy en día, gracias al uso de los supercomputadores, la descripción correcta y cuantitativa del fenómeno del acoplamiento magnético requiere el uso de métodos *ab initio* y métodos DFT. En el siguiente subapartado se explica cómo se calculan las constantes de acoplamiento magnético en el contexto de los métodos modernos de la Química Cuántica. No se pretende dar una explicación exhaustiva, sino que el contenido se centrará especialmente en los métodos empleados en los proyectos desarrollados en la tesis.

1.3.4. Cálculo de constantes de acoplamiento magnético mediante cálculos *ab initio* y cálculos DFT

Los métodos de cálculo de la Química Cuántica actual permiten calcular con una elevada precisión las energías de diferentes estados de multiplicidad de espín de un determinado sistema, y, por consiguiente, efectuar las correspondientes diferencias de estos valores para hallar el valor de la constante de acoplamiento del sistema.

Entre los métodos *ab initio* destacan el método CASSCF/CASPT2 y el método DDCI. El método CASSCF reproduce bien el orden relativo de los diferentes estados, pero normalmente subestima el valor de J al no incluir la correlación dinámica. La inclusión de este tipo de correlación mediante el método CASPT2 se traduce en la obtención de valores de J muy parecidos a los valores experimentales³⁹⁻⁴¹. Por lo tanto, usaremos estos métodos en nuestros estudios. Así, en el segundo capítulo de la memoria, se ha utilizado el método CASSCF para evaluar la capacidad que tiene un fullereno de actuar como un acoplador ferromagnético. En el tercer capítulo, por otro lado, se ha empleado la metodología

CASSCF/CASPT2 para calcular los valores de J del sistema $[\text{Mn}(\text{por})][\text{TCNE}]$ y comprobar la fiabilidad de los valores de J calculados con DFT.

Otra metodología *ab initio* utilizada para evaluar constantes de acoplamiento magnético es la basada en el método DDCI (Difference Dedicated Configuration Interaction), desarrollado por Caballol, Malrieu y colaboradores⁴²⁻⁴⁴. Éste es un método de interacción de configuraciones multireferente, que permite calcular la diferencia de energía entre dos estados directamente, sin necesidad de calcular la energía de los dos estados por separado. Los resultados que se obtienen con esta metodología suelen concordar bien con los valores obtenidos experimentalmente o con cálculos teóricos de alto nivel.

A pesar de los resultados cuantitativos que se suelen obtener mediante los métodos DDCI y CASPT2, el principal inconveniente de dichos métodos es el elevado coste computacional que implican; lo que conlleva, frecuentemente, trabajar con modelos simplificados de los sistemas objeto de estudio. Los métodos basados en el DFT constituyen una alternativa a los métodos *ab initio* puesto que combinan un coste computacional razonable (lo que permite tratar sistemas más grandes que los que se puede tratar con los métodos *ab initio*) y una predicción bastante precisa de los valores de las constantes de acoplamiento⁴⁵⁻⁴⁸.

La aplicación de los métodos DFT al cálculo de constantes de acoplamiento es posible gracias a la metodología *broken-symmetry* (BS) introducida por Noodleman^{49,50}. La metodología BS consiste en realizar cálculos monodeterminantales de tipo no restringido (ya sea en el marco de los cálculos Hartree-Fock (HF) ya sea en el marco de los cálculos DFT) para los estados de bajo espín en los sistemas de capas abiertas. En este tipo de cálculos, se permite que los electrones α y los electrones β se localicen en diferentes átomos, y es por ello por lo que dichos cálculos se llaman cálculos de simetría rota (*broken-symmetry*). La estrategia de los cálculos BS fue inicialmente propuesta para cálculos del tipo HF, aunque actualmente también se aplica para cálculos DFT.

Lo primero que hay que tener en cuenta cuando se usa la estrategia BS para el cálculo de constantes de acoplamiento es que las funciones de onda usadas para describir los estados *broken-symmetry* (estados BS) no son propias del operador \hat{S}^2 , puesto que en su construcción sólo interviene un determinante de Slater. El cálculo de la función de onda del estado de máxima multiplicidad de espín de un

sistema no presenta este problema, pues en este caso basta con un solo determinante de Slater para que la función de onda sea propia de \hat{S}^2 .

Para un sistema con dos electrones desapareados en dos orbitales a y b no ortogonales localizados en dos centros diferentes, se puede demostrar⁵¹ que para el Hamiltoniano [1-35]

$$J = \frac{2(E_{BS} - E_T)}{1 + S_{ab}} \quad [1-48],$$

expresión aproximada en la que E_{BS} es la energía calculada para el estado singulete *broken symmetry*, E_T es la energía calculada para el estado triplete y S_{ab} es el solapamiento entre los orbitales a y b. Para el caso particular en que los orbitales a y b sean ortogonales, la expresión [1-48] se reduce a:

$$J = 2(E_{BS} - E_T) \quad [1-49]$$

Llegados a este punto, conviene comparar esta última ecuación con la ecuación [1-37]. El factor 2 que aparece en [1-49] es debido al hecho de que el estado singulete BS con el que se calcula J no es propio de \hat{S}^2 , y, en consecuencia, su energía no se corresponde exactamente con la del estado $S=0$. Si bien nadie duda de la aplicación de la ecuación [1-49] en el marco de los cálculos HF, la situación es muy diferente en lo que a los cálculos DFT concierne. Por un lado, hay autores^{52,53} (Ruiz y colaboradores, por ejemplo) que defienden que los estados BS calculados con DFT describen *per se* correctamente los estados de baja multiplicidad de espín, y, por ende, su energía es exactamente la energía del estado de baja multiplicidad de espín correspondiente. Otros autores⁵⁴ (Illas y colaboradores, por ejemplo), a su vez, defienden que en el marco del DFT las constantes de acoplamiento deben ser calculadas de la misma manera en que se procede en el contexto HF. Illas y colaboradores admiten que las constantes de acoplamiento calculadas suponiendo que el estado BS describe correctamente el estado de baja multiplicidad de espín proporcionan a veces valores excelentes, aunque argumentan que los resultados dependen acusadamente del funcional usado y del sistema que se estudia, y que, en definitiva, los buenos resultados numéricos que a veces se obtienen son fruto de una cancelación fortuita de errores.

En los proyectos desarrollados en esta tesis se ha optado por la opción defendida por Ruiz y colaboradores (combinación de la estrategia de simetría rota con el funcional B3LYP) porque los resultados así obtenidos concuerdan mejor con los datos experimentales. No obstante, hay que recalcar que si se hubiera optado por la opción de Illas y colaboradores, las conclusiones cualitativas de los trabajos

no hubieran cambiado para nada. Así pues, la fórmula que se ha empleado a lo largo de la tesis para calcular las constantes de acoplamiento en sistemas con dos centros magnéticos y dos electrones desapareados es:

$$J = E_{BS} - E_T \quad [1-50],$$

que generalizada para el caso de dos centros paramagnéticos con más de un electrón desapareado por centro, se convierte en⁵²:

$$J = \frac{(E_{BS} - E_{HS})}{2S_1S_2 + S_2} \quad [1-51],$$

expresión en la cual E_{HS} es la energía del estado de máxima multiplicidad de espín, y S_1 y S_2 (con $S_2 \leq S_1$) son los números cuánticos de espín asociados a los dos centros magnéticos.

Bibliografía

- [1] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864.
- [2] Levy, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1979**, 76, 6062.
- [3] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133.
- [4] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [5] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [6] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.
- [7] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [8] Vosko, S. J.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- [9] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. **1976**, *Solid State Physics*; Holt Saunders: Philadelphia, **1976**.
- [10] Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. *Rev. Mod. Phys.* **1992**, 64, 4
- [11] Car, R.; Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1985**, 55, 2471.
- [12] Verlet, L. *Phys. Rev.* **1967**, 159, 98.
- [13] Cohen, M. L.; Heine, V. *Solid State Physics*, **1970**, 24, 37.
- [14] Haman, D. R.; Schlüter, M.; Chiang, C. *Phys. Rev. Lett.*, **1979**, 43, 1494.
- [15] Werner, H. -J. "Ab initio methods in Quantum Chemistry-II"; Lawley, K. P., Ed; New York, John Wiley & Sons Ltd., *Advances in Chemical Physics*, **1987**, 69,1.
- [16] Shepard, R. "Ab initio methods in Quantum Chemistry-II"; Lawley, K. P., Ed; New York, John Wiley & Sons Ltd., *Advances in Chemical Physics*, **1987**, 69,63.
- [17] Roos, B. O. "Ab initio methods in Quantum Chemistry-II"; Lawley, K. P., Ed; New York, John Wiley & Sons Ltd., *Advances in Chemical Physics*, **1987**, 69,399.
- [18] Andersson, K.; Malmqvist, P. -A.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 5483.
- [19] Andersson, K.; Malmqvist, P. -A.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 1218.
- [20] McLean, A.D.; Liu, B. *J. Chem. Phys.* **1973**, 58, 1066.
- [21] Andersson, K.; Roos, B. O. *Int. J. Quantum. Chem.* **1993**, 45, 591
- [22] Andersson, K. *Theor. Chim. Acta*, **1995**, 91, 31.
- [23] Roos, B. O.; Andersson, K. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 245, 215.
- [24] Roos, B. O.; Andersson, K.; Fülcher, M. P.; Serrano-Andrés, L.; Pierloot, K.; Merchán, M.; Molina, V. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1996**, 388, 257.
- [25] Van Vleck, J. H. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, **1932**, Oxford University Press, Oxford.
- [26] Anderson, P. W. *Phys. Rev.* **1950**, 79, 350.

- [27] Anderson, P. W. *Magnetism*; Rado, G. T.; Suhl, H.; Eds.; Academic Press: New York, **1963**; Vol. 1.
- [28] Kramers, H. A. *Physica* **1934**, 1, 182.
- [29] Hay, P. J.; Thibeault, J. C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4884.
- [30] Kahn, O.; Briat, B. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1976**, 72, 268.
- [31] Hatfield, W. A. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 833.
- [32] Vicente, R.; Ribas, J.; Alvarez, S.; Segui, A.; Solans, X.; Verdaguer, M. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 4004.
- [33] Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Grand, A.; Laugier, T.; Pardi, L.; Rey, P. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1031.
- [34] Alvarez, S.; Julve, M.; Verdaguer, M. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4500.
- [35] Lloret, F.; Journaux, Y.; Julve, M. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3967.
- [36] Journaux, Y.; Kahn, O.; Coudanne, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 624.
- [37] Kahn, O.; Galy, J.; Journaux, Y.; Jaud, J.; Morgenstern-Badarau, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2165.
- [38] Wolfsberg, M.; Helmholz, L. *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 837.
- [39] Ceulemans, A.; Heylen, G. A.; Chibotaru, L. F.; Maes, T. L.; Pierloot, K.; Ribbing, C.; Vanquickenborne, L. G. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 251, 15.
- [40] Ceulemans, A.; Chibotaru, L. F.; Heylen, G. A.; Pierloot, K. *Mol. Phys.* **1999**, 97, 1197.
- [41] Ceulemans, A.; Chibotaru, L. F.; Heylen, G. A.; Pierloot, K.; Vanquickenborne, L. G. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 787.
- [42] Miralles, J.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys.* **1991**, 153, 25.
- [43] Miralles, J.; Daudey, J. P.; Caballol, R. *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 198, 555.
- [44] Miralles, J.; Castell, O.; Caballol, R.; Malrieu, J. P. *Chem. Phys.* **1993**, 172, 33.
- [45] Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1297.
- [46] Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3683.
- [47] Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11122.
- [48] Ruiz, E.; Alvarez, S.; Alemany, P. *Chem. Commun.* **1998**, 2767.
- [49] Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 5737.
- [50] Noodleman, L.; Case, D. A. *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, 38, 423.
- [51] Caballol, R.; Castell, O.; Illas, F.; Moreira, I. d. P. R.; Malrieu, J. P. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 7860.
- [52] Ruiz, E.; Cano, J.; Alvarez, S.; Alemany, P. *J. Comp. Chem.* **1999**, 20, 1391.

- [53] Ruiz, E.; Rodríguez-Forteza, A.; Cano, J.; Álvarez, S.; Alemany, P. *J. Comp. Chem.* **2003**, 24, 982.
- [54] Illas, F.; Moreira, I. d. P. R.; Bofill, J. M.; Filatov, M. *Phys. Rev. B*, **2004**, 70, 132414.

CAPÍTULO 2

MECANISMO DE INTERACCIÓN MAGNÉTICA EN POLÍMEROS DE FULERENO C₆₀

2.1 Datos experimentales

2.2 Mecanismo basado en la ruptura de los enlaces intermoleculares del polímero de C₆₀

2.3 Mecanismo basado en la generación de vacantes en las moléculas de C₆₀

2.4 Mecanismo basado en estructuras parcialmente abiertas del fullereno C₆₀

2.5 Conclusiones

El descubrimiento realizado por Makarova y colaboradores¹ de que la fase romboédrica del polímero del fullereno C₆₀ presenta las propiedades características de un compuesto ferromagnético por encima de la temperatura ambiente constituye un hallazgo de especial relevancia en el campo de la Ciencia de Materiales, en general, y del Magnetismo Molecular, en particular. La razón estriba en el hecho de que la experiencia acumulada en el campo del Magnetismo Molecular demuestra que la obtención de imanes de base molecular puramente orgánicos con temperaturas de ordenamiento magnético elevadas resulta muy difícil. De hecho, antes del descubrimiento de Makarova y colaboradores, la mayor temperatura crítica a presión atmosférica publicada para un imán puramente orgánico era de 36 K.² No es sorprendente, pues, que el descubrimiento de un material magnético constituido únicamente por átomos de carbono con una temperatura crítica por encima de la temperatura ambiente (en concreto, de 500 K) sea un resultado de gran trascendencia.

A pesar de que el descubrimiento de Makarova y colaboradores ha sido confirmado por Wood y colaboradores³, los autores de dichos trabajos no disponen de suficientes datos experimentales como para poder explicar completamente cuál es el origen de las propiedades magnéticas de la fase romboédrica del polímero del fullereno C₆₀^{*} (ver nota al pie de página). Teniendo en cuenta que los fullerenos C₆₀ son compuestos diamagnéticos y que todas las fases poliméricas del C₆₀ obtenidas hasta el descubrimiento de Makarova son diamagnéticas, la pregunta más importante que uno debe plantearse⁴ al respecto es: ¿dónde están los momentos magnéticos en la fase preparada por Makarova y, más tarde, por Wood?

En este capítulo se pretende dar una respuesta a dicha pregunta y poder establecer así un mecanismo capaz de justificar las interacciones magnéticas de los compuestos citados. Es obvio que el conocimiento detallado de las causas del comportamiento magnético observado puede ser muy útil en un futuro en el diseño racional de imanes orgánicos con elevadas temperaturas críticas.

* Recientemente, algunos de los autores del descubrimiento original han puesto en entredicho (*Nature*, 2006, 440, 707) los resultados publicados. Dichos autores defienden que las propiedades ferromagnéticas del polímero obtenido son debidas a la presencia de Fe₃C, que se forma durante el proceso de compresión a elevadas temperaturas al que se somete el cristal de C₆₀. El experimento en que se basan estos autores para apoyar su tesis consiste en añadir Fe a los cristales de C₆₀ antes del proceso de polimerización. En estas condiciones, el material obtenido después de la polimerización a elevadas presiones y temperaturas presenta una temperatura de Curie muy parecida al material preparado originalmente por Makarova y colaboradores. A pesar de estos nuevos datos experimentales (se puede leer el manuscrito aún no publicado en <http://arXiv.org/abs/condmat/0602306>), la Prof. T.L. Makarova no cree que su descubrimiento esté invalidado y nos ha comunicado que está llevando a cabo nuevos experimentos para demostrar que el magnetismo del polímero de C₆₀ no es debido a impurezas. Uno de los argumentos más sólidos en los que se apoya la Prof. Makarova para rebatir la hipótesis del magnetismo debido a Fe₃C es el hecho de que el magnetismo en las muestras de C₆₀ polimerizado desaparece una vez se procede a la depolimerización de las mismas.

La organización del capítulo se detalla a continuación: el primer apartado de este capítulo está consagrado a una breve descripción de los datos experimentales de los que se dispone en relación al magnetismo de la fase romboédrica del polímero de C_{60} . Los otros tres apartados se dedican al análisis de tres mecanismos propuestos para explicar el origen de los momentos magnéticos en la fase ferromagnética del polímero de C_{60} . En el primero de estos tres apartados, se hablará del mecanismo de interacción magnética propuesto por nosotros, y en los otros dos se procederá a un análisis crítico de dos mecanismos alternativos propuestos por otros autores.

2.1 Datos experimentales

A temperatura ambiente, la fase romboédrica del polímero del fulereno- C_{60} ($rh-C_{60}$) es un apilamiento de capas hexagonales de fulerenos- C_{60} (Figura 2.1).

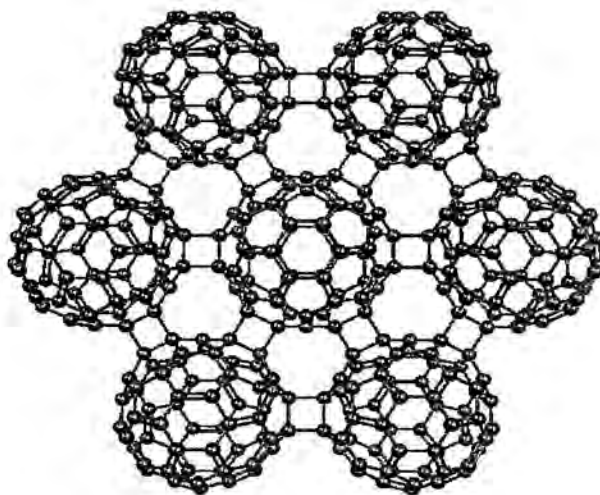


Figura 2.1 Estructura de los planos de la fase romboédrica del polímero del fulereno C_{60} .

En cada plano, cada molécula de C_{60} está covalentemente unida a otras seis mediante un par de enlaces sencillos C-C con una distancia de 1.68 \AA ⁵. Cada par de enlaces entre dos fulerenos proviene de una cicloadición [2+2] entre dos dobles enlaces [6,6]^{*}, localizados cada uno de ellos en un fulereno^{6,7}. La fase romboédrica, tal y como se muestra en la Figura 2.1, es diamagnética. Sin embargo, Makarova y colaboradores han publicado¹ que si esta fase se prepara sometiendo las moléculas de fulereno a altas presiones y luego a altas temperaturas se convierte en una fase

^{*} Los enlaces [6,6] son los dobles enlaces situados entre dos hexágonos adyacentes del fulereno C_{60} .

ferromagnética con una temperatura crítica por encima de la temperatura ambiente. La aparición de este carácter ferromagnético es muy sensible a las condiciones de temperatura y presión a las que se preparan las muestras. Los resultados de Makarova han sido confirmados posteriormente por Wood y colaboradores³ trabajando a una presión de 9 GPa y 800K. No se dispone aún de información precisa de la estructura que presenta la fase romboédrica ferromagnética del polímero de fulereno-C₆₀ después del tratamiento tan energético al que está sometido, aunque todo parece indicar que presenta una estructura en capas y que las unidades de C₆₀ se preservan intactas.

El origen de las interacciones magnéticas en estos sólidos es enigmático. Los datos experimentales parecen excluir la posibilidad de que el magnetismo sea debido a moléculas de oxígeno que se hayan podido adsorber o a pequeñas impurezas metálicas. Los autores del descubrimiento han sugerido algún mecanismo para explicar este comportamiento pero basándose más bien en su intuición que en pruebas concluyentes. De ahí la importancia de los estudios teóricos que se puedan llevar a cabo.

Los distintos mecanismos propuestos para explicar el origen y las propiedades de las interacciones magnéticas en la fase ferromagnética del polímero de C₆₀ se basan en diferentes tipos de distorsión de la estructura ideal del polímero del C₆₀. Nuestro mecanismo, que será descrito en el siguiente apartado, asocia la existencia de interacciones magnéticas a la ruptura de los enlaces covalentes C-C mediante los cuales las moléculas de fulereno se unen unas con otras. Asimismo, se han estudiado dos mecanismos alternativos. El primero de los mecanismos alternativos⁸, que será objeto de un análisis crítico en el tercer apartado del capítulo, postula que los momentos magnéticos del polímero de C₆₀ provienen de moléculas de C₆₀ que han perdido un átomo de C, convirtiéndose, por tanto, en moléculas de C₅₉. El segundo mecanismo alternativo⁹, discutido en el cuarto apartado del capítulo, vincula los momentos magnéticos a isómeros de la molécula de C₆₀ con la estructura parcialmente abierta.

2.2 Mecanismo basado en la ruptura de los enlaces intermoleculares del polímero de C_{60}

Este apartado está organizado de la siguiente forma: en el primer subapartado se presentan las curvas de potencial de varios estados electrónicos del dímero $C_{32}H_{10}-C_{32}H_{10}$ (modelo simplificado del dímero $C_{60}-C_{60}$), las cuales permiten establecer qué estado electrónico es el responsable de la presencia de momentos magnéticos en el sólido polimérico del C_{60} . En el segundo subapartado se confirman los resultados del subapartado anterior mediante las curvas de potencial del dímero $C_{60}-C_{60}$ y además se presenta cuál es la geometría precisa a la que tiene lugar el punto de cruce entre el estado singulete diamagnético del sistema y el estado responsable de la presencia de momentos magnéticos. El tercer subapartado está dedicado a la evaluación de la capacidad que tiene el fullereno C_{60} para actuar como unidad de acoplamiento magnético, ya que esta es una condición indispensable para que los distintos centros magnéticos del sistema interactúen entre sí y la fase romboédrica del polímero de C_{60} se ordene magnéticamente.

2.2.1. Análisis de las curvas de potencial del dímero $C_{32}H_{10}-C_{32}H_{10}$

Nuestro mecanismo de interacción magnética se basa en la idea de que una compresión de una muestra de moléculas de C_{60} implica, aparte de las posibles deformaciones de la propia estructura de la molécula de C_{60} , una disminución de la distancia de los enlaces intermoleculares entre fullerenos. Por ende, los posibles cambios estructurales y electrónicos inducidos por la presión externa en los enlaces $C_{60}-C_{60}$ pueden ser estudiados mediante el análisis de las curvas de potencial de los enlaces $C_{60}-C_{60}$ en la zona de las distancias cortas. En un primer nivel de aproximación, se pueden investigar dichos cambios estructurales y electrónicos en el modelo más sencillo representativo de los enlaces $C_{60}-C_{60}$ presentes en los planos de la fase $rh-C_{60}$, a saber, en el dímero $C_{60}-C_{60}$.

La existencia de interacciones magnéticas está asociada con la presencia de estados electrónicos que presenten electrones desapareados y que sean accesibles térmicamente. Por tanto se ha llevado a cabo un estudio de la forma de las curvas de potencial del singulete más estable (S_0), de los dos tripletes más estables (T_1 y T_2) y del quintuplete más estable (Q_1) en función de la distancia entre fullerenos. Para reducir el coste computacional, se ha realizado en primer lugar un estudio preliminar con un modelo más sencillo que el dímero de $C_{60}-C_{60}$. En concreto, se ha usado el dímero de $C_{32}H_{10}-C_{32}H_{10}$ (Figura 2.2).

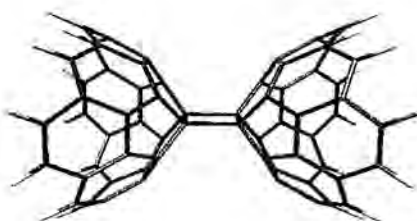


Figura 2.2 Estructura del dímero de $C_{32}H_{10}-C_{32}H_{10}$.

Este modelo de "medios fullerenos" ha sido diseñado para describir correctamente la estructura electrónica de los enlaces C-C que participan directamente en la cicloadición [2+2] (las geometrías optimizadas del dímero $C_{32}H_{10}-C_{32}H_{10}$ y del dímero de $C_{60}-C_{60}$ presentan la misma distribución de enlaces sencillos y dobles alrededor de los enlaces [6,6] que participan en la cicloadición). En los cálculos realizados para la obtención de las curvas de potencial, los dos medios fullerenos han sido orientados tal y como se muestra en la Figura 2.2, es decir, de la forma más favorable para que tenga lugar la cicloadición [2+2]^{10,11}.

La Figura 2.3 muestra las curvas de potencial de los diferentes estados electrónicos anteriormente mencionados para el dímero de $C_{32}H_{10}-C_{32}H_{10}$. Estas curvas se han obtenido mediante cálculos DFT efectuados con el funcional B3LYP y la base 3-21G.

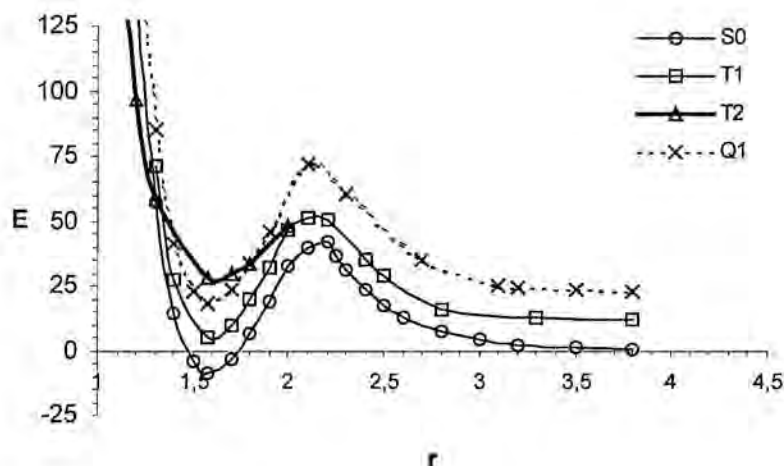


Figura 2.3. Curvas de potencial de diferentes estados electrónicos del dímero $C_{32}H_{10}-C_{32}H_{10}$. La energía E viene dada en kcal/mol y la distancia entre fullerenos r en Angstroms.

Tal y como pone de manifiesto la Figura 2.3, la compresión de dos medios fulerenos aislados en su estado electrónico fundamental S_0 conduce (mínimo de la curva de potencial S_0) a la formación de dos enlaces sencillos C-C que unen covalentemente las dos unidades de $C_{32}H_{10}$ - $C_{32}H_{10}$. En la curva de potencial de S_0 , cada uno de los medios fulerenos que forma el dímero tiene la misma estructura electrónica que cuando está aislado (con la misma alternancia entre enlaces sencillos y dobles), con la excepción de los enlaces [6,6] implicados en la cicloadición. La Figura 2.3 también pone de manifiesto que cuando se aumenta la presión, el dímero de $C_{32}H_{10}$ - $C_{32}H_{10}$ se ve obligado a subir por la parte repulsiva de la curva de potencial de S_0 , región en la que cruza con la curva de potencial asociada al estado electrónico T_2 , pero no con las curvas asociadas a los estados T_1 y Q_1 .

En el estado T_2 uno de los dos enlaces sencillos entre fulerenos del estado S_0 se rompe y los dos electrones que formaban dicho enlace se disponen en forma de triplete. Los dos electrones desapareados se localizan cada uno de ellos en uno de los medios fulerenos, de tal modo que éstos se convierten en dobletes (véase Figura 2.4).



Figura 2.4. Geometría del mínimo de la curva del estado T_2 (izquierda) y densidad de espín del estado T_2 (derecha).

El triplete T_2 presenta tres mínimos conformacionales: uno en el que el ángulo diedro entre los cuatro átomos de C implicados en la cicloadición [2+2] vale 180° (disposición trans entre los dos medios fulerenos) y otros dos, equivalentes, en los que el diedro vale 60° o 300° (conformación gauche). En la Figura 2.4, está representado uno de los mínimos gauche. Las curvas de la Figura 2.3 sugieren que el estado T_2 se convierte en el estado fundamental cuando la distancia C-C entre fulerenos es menor que 1.3 \AA , lo que indica que el estado T_2 es el estado electrónico responsable de la presencia de momentos magnéticos en la fase

ferromagnética del polímero de C_{60} . Nótese que ésta es una representación sobre la base de una única coordenada de reacción y , tal y como se verá más adelante, la situación es más compleja.

Las curvas obtenidas con los dímeros de $C_{32}H_{10}$ - $C_{32}H_{10}$ sirven para efectuar un análisis cualitativo del mecanismo de generación de las interacciones magnéticas en las fases comprimidas y calentadas de la fase polimérica del C_{60} . Después de aplicar una presión inicial al cristal de C_{60} , se empiezan a formar enlaces C-C sencillos entre fullerenos por medio de cicloadiciones [2+2]. Las estructuras que se obtienen son diamagnéticas puesto que tienen todos los electrones apareados. Si se continúa aplicando más presión, los enlaces C_{60} - C_{60} que se han formado se ven forzados a subir por la parte repulsiva de su curva de potencial. Llega un momento en que las curvas de S_0 y de T_2 se cruzan y por tanto, algunos de los enlaces entre fullerenos pueden llegar a ser activos desde un punto de vista magnético. Las altas temperaturas con las que se preparan las muestras ferromagnéticas facilitan que los enlaces C_{60} - C_{60} puedan alcanzar la zona del cruce entre las superficies de potencial a presiones más bajas, ya que permiten que se pueblen los niveles vibracionales adecuados para que se pueda producir la transición entre los dos estados implicados en el proceso. Cuando se deja de aplicar presión y temperatura, aquellos enlaces C_{60} - C_{60} que han experimentado la transición al estado T_2 se relajan por esta superficie de potencial hasta llegar a su mínimo.

Una explicación más detallada de los resultados expuestos en este subapartado se encuentra en el primer artículo que se adjunta al final de esta Memoria.

2.2.2. Análisis de las curvas de potencial del dímero C_{60} - C_{60}

El objetivo de este subapartado del capítulo es presentar los resultados obtenidos a raíz del estudio de las curvas de potencial de diferentes estados electrónicos del dímero de C_{60} - C_{60} . Estos resultados confirman la validez del mecanismo de generación de momentos magnéticos propuesto en el subapartado anterior y aportan nueva información que puede ser relevante de cara al diseño de nuevas rutas para la obtención de polímeros de fullereno- C_{60} con interacciones magnéticas.

Las curvas de potencial de los estados S_0 , T_1 y T_2 del sistema C_{60} - C_{60} se muestran en la Figura 2.5. Dichas curvas de potencial han sido calculadas con el funcional BLYP y usando ondas planas (con un cutoff de 55 Ry) como funciones de base. Se ha podido comprobar que los resultados con ondas planas y gaussianas son cualitativamente idénticos, con pequeñas variaciones en los datos cuantitativos.

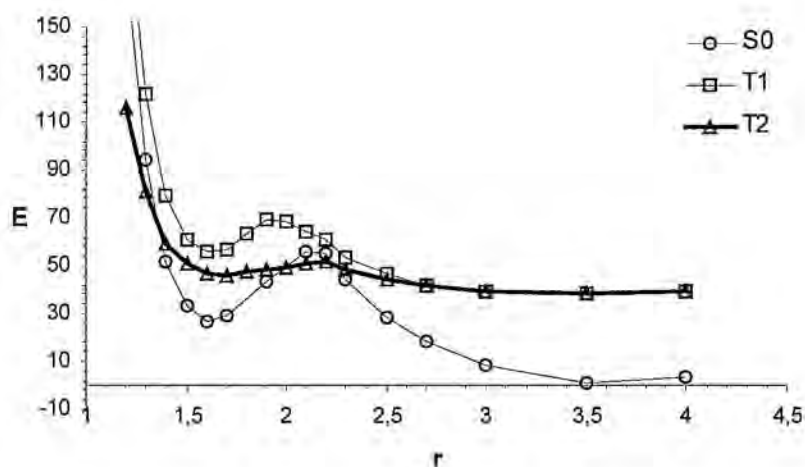


Figura 2.5. Curvas de potencial de diferentes estados electrónicos del dímero C_{60} - C_{60} . La energía E viene dada en kcal/mol y la distancia entre fulerenos r en Angstroms.

Las curvas de los estados S_0 y T_1 son las curvas de la cicloadición por la vía síncrona (los dos enlaces C-C que se forman se disponen siempre a la misma distancia) y la conformación que se ha escogido para calcular la curva de T_2 (esta curva es necesariamente asíncrona puesto que sólo se forma un enlace C-C entre fulerenos) es la conformación trans, que es la conformación más estable.

En cuanto a la estructura electrónica de los estados considerados, decir, en primer lugar, que el estado S_0 , el estado fundamental a la geometría de equilibrio del sistema (Figura 2.6.), es un singulete de capas cerradas. El estado T_1 , por su parte, es un estado triplete en que los dos electrones desapareados del sistema se hallan en uno de los fulerenos constituyentes del dímero (la densidad de espín de T_1 se muestra en la Figura 2.7.) Este estado T_1 deriva formalmente, por tanto, de la ruptura de uno de los dobles enlaces del fullereno. Por último, la estructura electrónica de T_2 es la misma que la que se ha comentado anteriormente, esto es, en el estado T_2 cada fullereno alberga un electrón desapareado fruto de la ruptura de uno de los dos enlaces sencillos que mantienen unido el dímero en el estado S_0 (la geometría de equilibrio de T_2 se muestra en la Figura 2.6., y su densidad de espín en la Figura 2.7.).

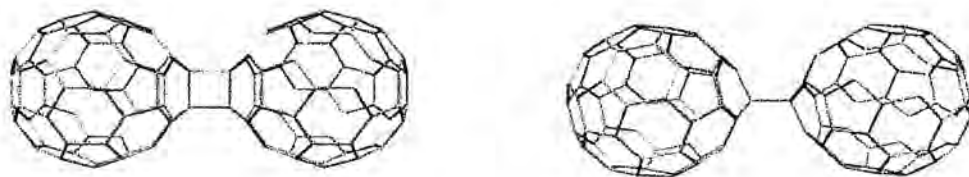


Figura 2.6. Geometrías optimizadas a nivel BLYP/ondas planas del dímero de C_{60} - C_{60} para los estados S_0 (izquierda) y T_2 (derecha)

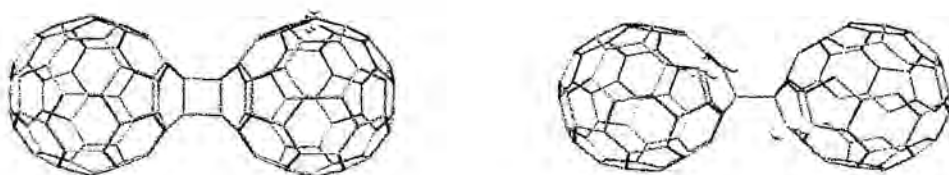


Figura 2.7. Densidades de espín calculadas a nivel BLYP/ondas planas del dímero de C_{60} - C_{60} para los estados T_1 (izquierda) y T_2 (derecha)

Las principales conclusiones que se pueden extraer de las curvas de la Figura 2.5. son las siguientes: a) Los tres estados electrónicos presentan un mínimo en su curva de potencial, aunque las respectivas barreras energéticas requeridas para su disociación difieren notablemente. b) La formación de los dímeros en todos los estados es endotérmica. c) Las curvas de S_0 y T_2 se cruzan en la zona repulsiva de las curvas de potencial. d) Los puntos de cruce entre S_0 y T_2 en la región del máximo de la barrera de S_0 no son verdaderos puntos de cruce por cuanto la geometría de los dos estados en esos puntos no es la misma. Dichos puntos de cruce son un mero artefacto fruto de la representación en un mismo gráfico de las curvas de potencial síncronas (S_0 y T_1) y asíncronas (T_2) y no existen cuando se examinan las correspondientes superficies de potencial.

Para demostrar que estos cruces no tiene ninguna implicación física, se ha procedido al cálculo de las superficies de potencial de los estados S_0 y T_2 para el dímero de etilenos (dichos cálculos, llevados a cabo con el funcional B3LYP y la base 3-21G, no se han efectuado con el dímero de fulerenos por motivos de coste computacional). La figura 2.8 muestra dichas superficies.

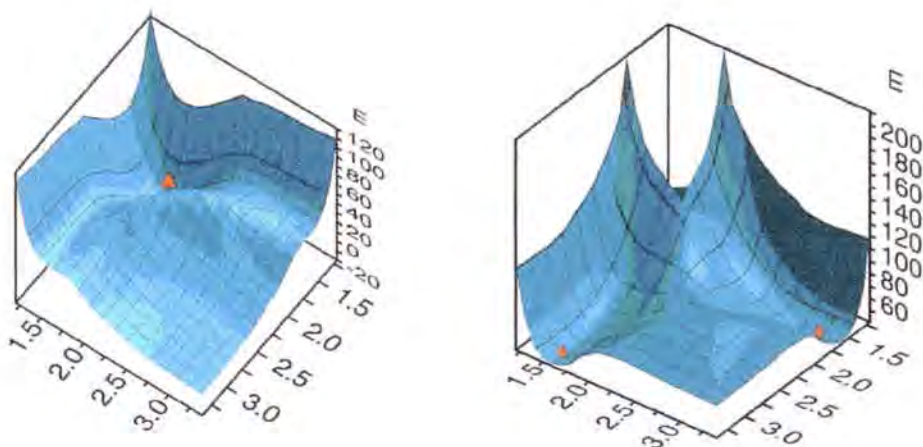


Figura 2.8. Superficies de potencial del dímero de etileno en el estado S_0 (izquierda) y T_2 (derecha). Las energías vienen dadas en kcal/mol y están representadas en función de las dos distancias C-C (en angstroms) entre los átomos de carbono que se enlazan en la cicloadición [2+2].

El estado T_2 del dímero de etilenos es el equivalente al estado T_2 del dímero de fulerenos. Si se superpusieran las dos superficies de potencial, sería inmediato comprobar que no hay ninguna región del espacio en la que las dos superficies se crucen; la superficie de potencial S_0 siempre queda por debajo de la superficie de T_2 , al menos para aquellas geometrías intermedias entre el mínimo de la superficie de potencial (geometría del ciclobutano) y el estado de dos etilenos disociados. Obsérvese que estas superficies de potencial no han explorado la región repulsiva.

Si se extrapolan los resultados obtenidos con el dímero de etilenos al caso de los fulerenos, se deduce que los puntos de cruce que aparecen en la parte disociativa de las curvas de potencial (figura 2.5) son un artefacto de la representación gráfica que se ha escogido y que, por ende, no aportan ninguna información física relevante al problema.

En relación con el punto de cruce de S_0 y T_2 en la zona repulsiva de las curvas de potencial, hay que señalar que este punto de cruce tampoco es un verdadero punto de cruce, pues la geometría de los dos estados electrónicos implicados no es la misma. Sin embargo, este punto de cruce está asociado con un verdadero punto de cruce, como se puede comprobar al analizar las superficies de potencial de sendos estados electrónicos. Para explorar en qué región tiene lugar el cruce de sistemas, se han hecho una serie de cálculos BLYP/ondas planas de la energía del dímero de C_{60} - C_{60} en su estado S_0 y T_2 para diferentes geometrías correspondientes a la zona repulsiva de las superficies de potencial. Concretamente, se han hecho los cálculos en las geometrías definidas por un movimiento de deslizamiento (Figura 2.9) de un fullereno respecto del otro.

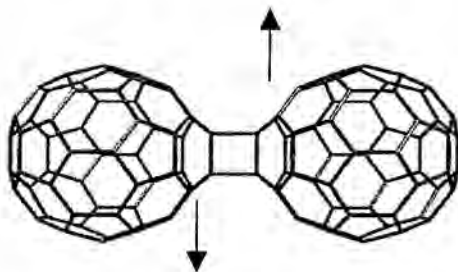


Figura 2.9. Movimiento de deslizamiento de un fullereno respecto del otro.

La exploración del movimiento de deslizamiento se ha llevado a cabo desplazando lateralmente los dos fullerenos, tal como se indica en la Figura 2.9. En la Figura 2.10, se puede observar cuál es la geometría en la que los estados S_0 y T_2 se convierten en degenerados. Hay muchas otras geometrías en las que eso sucede, pero la que se muestra en la figura es la que presenta una distancia entre fullerenos lo más grande posible (1.55 Å).

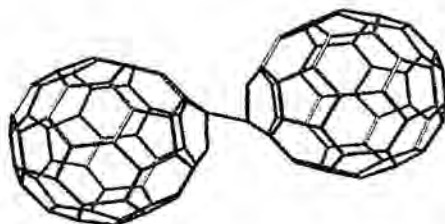


Figura 2.10. Una de las geometrías en la cual los estados S_0 y T_2 se convierten en degenerados. En esta geometría, la distancia del único enlace que mantiene unidos a los dos fulerenos es de 1.55 Å.

Este movimiento de deslizamiento muestra como es posible la transformación de S_0 en la conformación trans de T_2 sin necesidad de que un fullereno rote 180° alrededor del único enlace que lo mantiene unido al otro (este movimiento de rotación, por su parte, no estaría permitido en el sólido porque cada fullereno está covalentemente unidos a otros seis). Los cálculos efectuados indican que el sistema debe superar una barrera energética de 109 kcal/mol para que el estado S_0 pueda llegar a la región de la superficie de potencial donde se hace isoenergético con el T_2 por medio del movimiento de deslizamiento, lo cual explica por qué es necesario suministrar energía (en forma de elevadas presiones y elevadas temperaturas) a las muestras de la fase romboédrica del polímero de C_{60} para que éstas presenten interacciones magnéticas. Llegados a este punto, es conveniente adelantar que la barrera energética que se ha hallado (109 kcal/mol) para la generación de momentos magnéticos es sensiblemente inferior a las barreras energéticas implicadas en los mecanismos alternativos propuestos por otros autores y que serán analizados en los siguientes apartados.

El análisis de las curvas de potencial de la Figura 2.5. permite visualizar el proceso mediante el cual se generan los momentos magnéticos en el polímero de C_{60} . La presión inicial que se aplica al sólido sin polimerizar de C_{60} sirve para que las moléculas de fullereno se unan covalentemente unas a otras por medio de cicloadiciones [2+2]. Como cada fullereno se puede unir a otros seis, se pueden formar estructuras poliméricas en forma de cadenas y de planos. Debido a que las superficies de potencial de S_0 y de T_2 no se cruzan antes de llegar al mínimo de S_0 , todos los dímeros que se forman en el proceso de polimerización permanecen en el estado S_0 , esto es, todos los dímeros que se forman son diamagnéticos. Una vez se ha formado la fase romboédrica del polímero de C_{60} , si se sigue aplicando presión,

los dímeros de C_{60} - C_{60} se ven forzados a moverse por la parte repulsiva de la superficie de potencial de S_0 . Si se aplica una temperatura suficientemente elevada en estas condiciones es posible que algunos de los dímeros describan un movimiento de deslizamiento y que tenga lugar un cruce de sistemas en virtud del cual algunos de estos dímeros del estado S_0 experimenten una transición al estado T_2 , en el que cada uno de los fullerenos del dímero se convierte en un radical con un electrón desapareado. Cuando se deja de aplicar presión y temperatura, los dímeros que se hallan en los estados S_0 y T_2 se relajan hacia el mínimo de las respectivas superficies de potencial. Los dímeros que, después de todo este proceso, permanezcan en el estado T_2 serán los responsables de las interacciones magnéticas que presenta la fase rh - C_{60} después de haber sido comprimida y calentada.

Todo el análisis de las curvas y superficies de potencial que se ha llevado a cabo con el modelo del dímero de C_{60} - C_{60} confirma las ideas expuestas en el subapartado anterior y aporta nueva información relevante, en el sentido que permite afirmar que las especies responsables del magnetismo en la fase rh - C_{60} son dímeros de C_{60} - C_{60} en el estado T_2 , en la conformación trans, en concreto. No obstante, aún queda un tema de vital importancia por tratar, a saber, la estabilidad de los dímeros en el estado T_2 una vez han sido generados. Si los dímeros en el estado T_2 no fuesen estables se relajarían al estado fundamental S_0 , con mayor o menor velocidad, y el sólido dejaría de exhibir cualquier tipo de comportamiento ferromagnético, cosa que se ha comprobado que no sucede experimentalmente.

La clave para entender la estabilidad de los dímeros en el estado T_2 (es decir, por qué no se relajan al estado fundamental S_0 , que presenta un mínimo en su superficie de potencial que es más estable que el mínimo de la superficie de potencial del estado T_2) es ser consciente de que la geometría óptima de los dímeros en el estado T_2 trans y la geometría óptima de los dímeros en el estado S_0 es totalmente diferente. La transición radiativa entre el mínimo de T_2 y el mínimo de S_0 está prohibida por espín y también lo está desde el punto de vista vibracional, puesto que el solapamiento de las funciones de onda vibracionales de S_0 y de T_2 en la geometría del mínimo de T_2 es prácticamente nula (esto es debido, precisamente, a la diferencia en las geometrías a la que se aludía en la frase anterior). Por otro lado, el estado T_2 tampoco puede pasar a S_0 mediante otro cruce de superficies de potencial porque, cuando se deja de aplicar temperatura y presión, el sistema no dispone de suficiente energía para que los dímeros del estado T_2 puedan describir un movimiento de deslizamiento en sentido contrario al

que se ha visto anteriormente. El deslizamiento que experimentan algunos de los dímeros S_0 para pasar al estado T_2 es, en definitiva, irreversible, una vez se deja de aplicar presión y temperatura al sistema.

Una explicación más detallada de los resultados expuestos en este subapartado se encuentra en el segundo artículo que se adjunta al final de esta Memoria.

2.2.3. Propagación de la interacción magnética en el sólido

En los subapartados anteriores se ha concluido que las especies responsables de las interacciones magnéticas en la fase $rh-C_{60}$ son dímeros de $C_{60}-C_{60}$ en el estado electrónico T_2 , en el cual los dos fulerenos se han convertido en radicales por poseer cada uno de ellos un electrón desapareado. Sin embargo, la presencia de orden magnético en el sólido no sólo requiere la existencia de estos radicales sino que también requiere que dichos radicales estén conectados entre sí a lo largo de todo el sólido, es decir, que en el sólido existan unidades como las que se muestran en la Figura 2.11 y que estas unidades se propaguen a lo largo de los planos que constituyen el sólido.



Figura 2.11. Estructura de una de las conformaciones de un trímero de $C_{60}-C_{60}-C_{60}$

Estas unidades formadas por trímeros de fulerenos son dos uniones $C_{60}-C_{60}$ y pueden ser vistas como dos fulerenos de carácter radicalario conectados por un fullereno de carácter biradicalario. El fullereno central actúa como un acoplador magnético entre las dos interacciones magnéticas $C_{60}-C_{60}$ de los extremos. Puesto que las dos unidades de $C_{60}-C_{60}$ son de alto espín (su interacción es ferromagnética por tratarse de un triplete), la naturaleza magnética global del trímero dependerá de cómo el fullereno central acople los dos tripletes de los extremos. Si el fullereno

central estabiliza un acoplamiento de alto espín entre los dos tripletes, el estado final será un quintuplete y diremos que el fullereno central es un acoplador ferromagnético (*ferrocoupler*). Si, por el contrario, el fullereno central estabiliza el estado de bajo espín, el estado final será un singulete y diremos que el fullereno es un acoplador antiferromagnético (*antiferrocoupler*). También sería factible que el fullereno central no acoplara los tripletes de los extremos, en cuyo caso el quintuplete y el singulete serían degenerados. El objetivo de este capítulo, pues, es evaluar de qué forma el fullereno central acopla los tripletes o unidades biradicalarias a las que está conectado.

En un primer nivel de aproximación, la evaluación de cómo el fullereno central acopla los dos tripletes de los extremos puede ser llevada a cabo considerando que dicho acoplamiento viene determinado esencialmente por la forma en que el fullereno central acopla los dos electrones desapareados que alberga. Teniendo en cuenta esta aproximación, el modelo que se ha escogido para evaluar la capacidad que tiene un fullereno de actuar como acoplador ferromagnético es el fullereno central de la Figura 2.11 con átomos de hidrógeno en las posiciones en las que está unido a los fulerenos radicales de los extremos. Además, para que el modelo refleje mejor la situación en la que se encuentran los fulerenos en la fase romboédrica del polímero de C_{60} , se han añadido al fullereno central 8 átomos de hidrógeno más de la siguiente manera: cada fullereno central está unido a otros seis fulerenos por medio de diez enlaces sencillos C-C (Figura 2.1) (son diez enlaces y no doce porque estamos considerando que el fullereno central es un biradical); de estos diez enlaces C-C, dos de ellos ya han sido sustituidos por enlaces C-H; los ocho enlaces C-C restantes son los que han sido sustituidos por enlaces C-H. Los ocho isómeros geométricos diferentes que resultan de este procedimiento en virtud del cual se transforma un C_{60} en una molécula biradicalaria de $C_{60}H_{10}$ se muestran en la Figura 2.12. En dicha figura también se puede observar la densidad de espín del estado triplete del biradical.

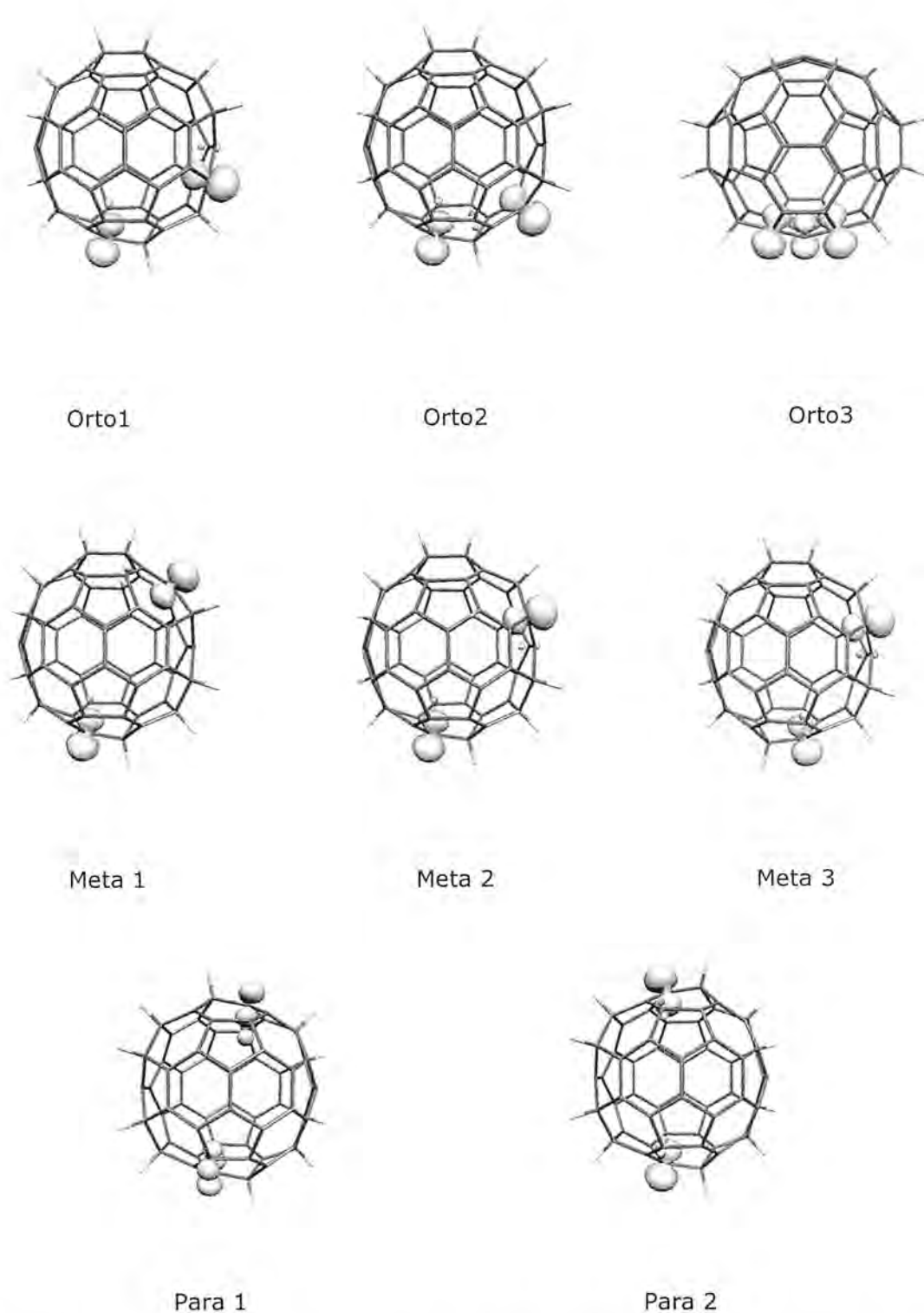


Figura 2.12. Estructuras optimizadas y densidad de espín de los ocho isómeros geométricos diferentes de los biradicales $C_{60}H_{10}$, calculadas al nivel CAS(2,2)/3-21G. Debajo de cada dibujo se puede leer el nombre con que se ha clasificado cada uno de los isómeros geométricos. Los nombres usados derivan de la terminología utilizada para nombrar a bencenos disustituídos.

Para las geometrías optimizadas de cada uno de los isómeros geométricos del biradical, se ha calculado la diferencia de energía entre los estados singulete y triplete, mediante cálculos CAS(2,2)/3-21G. En la Tabla 2.1 se recogen los valores de las diferencias de energía entre el singulete y el triplete.

Isómero geométrico	Diferencia de energía (singulete – triplete)
Orto1	3189
Orto2	-1563
Orto3	-325
Meta1	-75
Meta2	-194
Meta3	15
Para1	208
Para2	-1000

Tabla 2.1. Valores de la diferencia de energías (en cm⁻¹) entre el singulete y el triplete del biradical C₆₀H₁₀. Un valor positivo, por consiguiente, indica que, en ese isómero, el triplete es más estable que el singulete, y viceversa.

Los datos de la Tabla 2.1. reflejan que el fullereno central siempre acopla los electrones desapareados que alberga: en unos casos lo hace de forma ferromagnética y en otros de forma antiferromagnética. A pesar de que la metodología de cálculo no es muy precisa*, podemos afirmar que los fullerenos son unos excelentes acopladores de momentos magnéticos. El signo y la magnitud del acoplamiento son muy diferentes, dependiendo de la orientación relativa de los radicales que acoplan. Si extrapolamos estos resultados, concluimos que los fullerenos puede conectar (desde un punto de vista magnético) los tripletes adyacentes que se generan en el polímero de C₆₀ después del tratamiento a presión y temperaturas elevadas.

* Para comprobar que el modelo escogido para efectuar los cálculos cuyos resultados se recogen en la tabla 2.1 no es demasiado simplista, hemos efectuado un cálculo similar usando como modelo un trímero formado por etileno-fullereno-etileno (al fullereno central también se le han añadido los hidrógenos correspondientes). Los dos etilenos radicales de este modelo están conectados al fullereno de la misma forma en que los fullerenos de los extremos están unidos al fullereno central. En este modelo sí que se tienen en cuenta todos los electrones desapareados del trímero de la Figura 2.11. Para hallar la diferencia entre el quintuplete (los tripletes de los extremos acoplados ferromagnéticamente) y el singulete (los tripletes de los extremos acoplados antiferromagnéticamente) en este sistema se han efectuado cálculos CAS(4,4)/3-21G. El isómero geométrico que se ha escogido para llevar a cabo este cálculo es el correspondiente a Meta3 (Figura 2.12) del biradical C₆₀H₁₀. El valor de la diferencia entre el singulete y el quintuplete en el trímero etileno-fullereno-etileno es de 15 cm⁻¹, lo cual demuestra (Tabla 2.1) que el modelo más simplista de C₆₀H₁₀ da resultados completamente equivalentes a los que se obtienen usando el modelo más realista de etileno-fullereno-etileno. Por consiguiente, los resultados de la tabla 2.1 pueden ser extrapolados sin ningún problema a la predicción de cómo el fullereno central acopla los dos tripletes de los extremos.

El hecho de que los fulerenos sean unos excelentes acopladores de momentos magnéticos no sólo ayuda a entender por qué es posible que las interacciones entre los tripletes T_2 se propaguen a lo largo de los planos que constituyen la estructura de la fase romboédrica del polímero de C_{60} , sino que también puede ser muy útil de cara al diseño racional de moléculas de alto espín.

En conclusión, los cálculos realizados en este apartado del capítulo indican que las especies responsables de las interacciones magnéticas en la fase romboédrica comprimida y calentada del polímero de fulereno- C_{60} son dímeros de fulereno en el estado electrónico T_2 . En este estado electrónico, los dos fulerenos del dímero están covalentemente unidos por un enlace sencillo C-C y ambos presentan un carácter radicalario por poseer un electrón desapareado. Cuando se generan suficientes dímeros en el estado T_2 , la interacción magnética se puede propagar a través de todo el sólido, lo que justifica que estos sólidos tengan un comportamiento ferromagnético. Los dímeros T_2 adyacentes se pueden acoplar ferromagnéticamente o antiferromagnéticamente en función de sus posiciones relativas.

Una explicación más detallada de los resultados expuestos en este subapartado se encuentra en el tercer artículo que se adjunta al final de esta Memoria.

2.3 Mecanismo basado en la generación de vacantes en las moléculas de C_{60}

El mecanismo de la generación de vacantes en las moléculas de C_{60} fue propuesto por Andriotis y colaboradores⁸ y fue el primer mecanismo basado en cálculos teóricos propuesto en la bibliografía para justificar la presencia de momentos magnéticos en el polímero de C_{60} . Los defensores de este mecanismo afirman que los momentos magnéticos derivan de moléculas de C_{60} que han perdido un átomo de carbono en el proceso de calentamiento, convirtiéndose, por tanto, en C_{59} . A pesar del potencial interés de este mecanismo, hay varias cuestiones que los autores del artículo original no estudiaron con suficiente detalle: a) Aparte de las moléculas de C_{59} , ¿hay algún otro fullereno con un número menor de átomos de carbono que C_{60} pero que presente un estado fundamental con momento de espín no nulo? b) ¿Cuál es el requerimiento energético para la generación de una vacante en C_{60} , y generar, así, una molécula del tipo C_{fr} (siendo fr el número de átomos de carbono de los que consta el fullereno con vacantes)? c)

¿Qué tan estable es una molécula C_{fr} frente a la pérdida de más átomos de carbono? d) ¿Qué tipo de interacción magnética existe en una unidad del tipo C_{59} - C_{59} ?

Los resultados que se presentan en este apartado tienen como objetivo el dar una respuesta a las preguntas planteadas en el párrafo anterior y, por consiguiente, evaluar de una forma crítica el mecanismo propuesto por Andriotis y colaboradores⁸.

En primer lugar, se presentan las propiedades de los fullerenos C_{fr} que se generan por pérdida de un átomo de carbono o de un fragmento C_2 por parte de la molécula de C_{60} . Los diferentes isómeros que se pueden generar en estas circunstancias se muestran en la Figura 2.13 y 2.14.

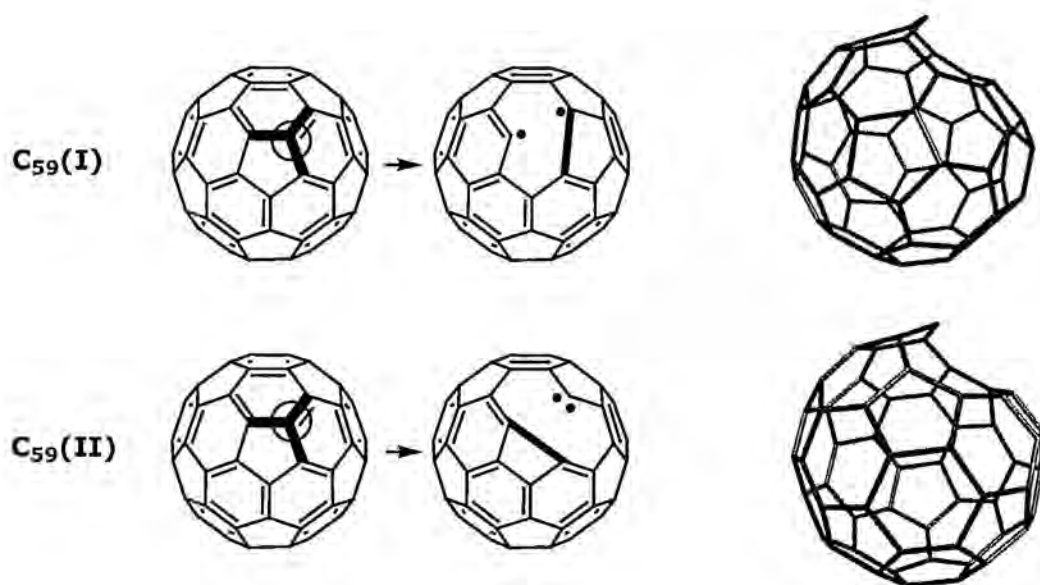


Figura 2.13. Representación de las transformaciones que dan lugar a los dos isómeros de C_{59} a raíz de la pérdida de un átomo de carbono por parte de la molécula de C_{60} . En la izquierda de la figura se puede leer el nombre con el que se identifican los dos isómeros. Para cada isómero se indica qué átomo de carbono se pierde, y los electrones que quedan desapareados fruto de dicho proceso. A la derecha se muestran las geometrías optimizadas del estado fundamental de cada uno de los isómeros.

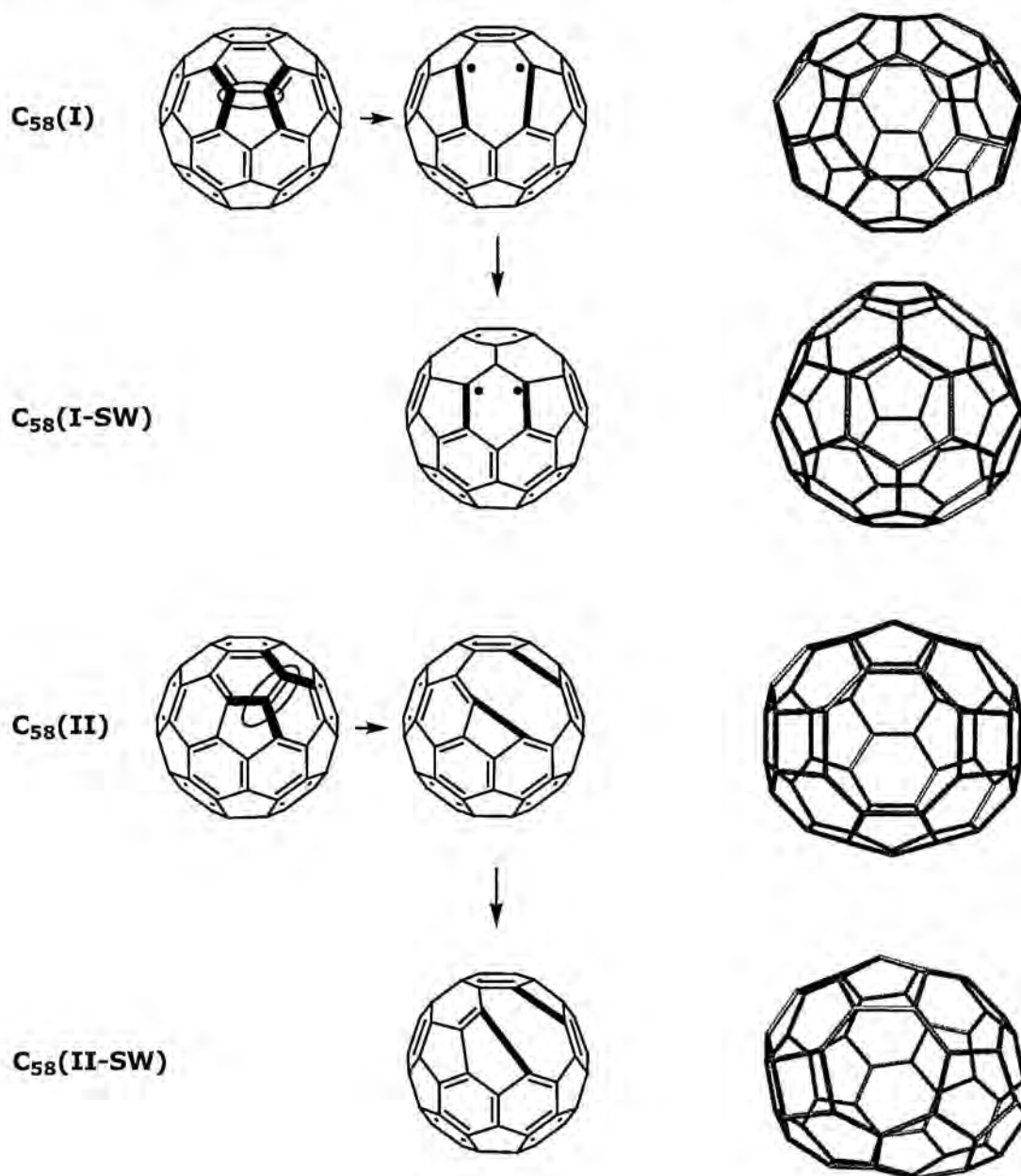
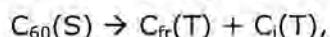
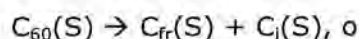


Figura 2.14. Representación de las transformaciones que dan lugar a los diferentes isómeros de C_{58} a raíz de la pérdida de fragmentos C_2 por parte de la molécula de C_{60} . En la izquierda de la figura se puede leer el nombre con el que se identifican los distintos isómeros. Para cada isómero se indica qué fragmento C_2 se pierde, y los electrones que quedan desapareados fruto de dicho proceso. A la derecha se muestran las geometrías optimizadas del estado fundamental de cada uno de los isómeros. Nótese que el isómero C_{58} (I-SW) proviene del isómero C_{58} (I) después de que este último haya experimentado una reacción de Stone-Wales*. Del mismo modo, el isómero C_{58} (II-SW) deriva del isómero C_{58} (II) después de que este último haya experimentado una reacción de Stone-Wales.

* En una reacción Stone Wales¹², una unidad $C=C$ de un fullereno rota 90 grados alrededor del punto medio del enlace $C=C$.

La extracción homolítica de C o de C₂ de una molécula de C₆₀ puede tener lugar a través de dos vías:



reacciones químicas en las que S indica singulete, T, triplete, e i puede valer 1 o 2. En la Tabla 2.2, se dan las energías requeridas para la formación de los C_{fr}, ya sea por la vía del singulete o por la vía del triplete, y la diferencia de energía entre el singulete y el triplete para cada uno de los isómeros de la Figura 2.13 y de la Figura 2.14. Los valores de las energías requeridas para la fragmentación de C₆₀ y las diferencias de energía entre tripletes y singuletes corresponden a cálculos puntuales B3LYP/6-31G(d) con la geometría optimizada a nivel B3LYP/3-21G.

C _{fr}	E(S)-E(T)	ΔE(S)	ΔE(T)
C ₅₉ (I)	-2.3	298.4	290.9
C ₅₉ (II)	-2.5	318.3	311.0
C ₅₈ (I)	-8.6	270.9	276.3
C ₅₈ (I-SW)	3.4	265.2	258.5
C ₅₈ (II)	-26.5	301.1	324.4
C ₅₈ (II-SW)	-18.6	292.4	307.8

Tabla 2.2. Valor de la diferencia de energía singulete-triplete (E(S)-E(T)) de los distintos isómeros de C₅₉ y C₅₈, y valor de la energía de formación de dichos isómeros en su estado singulete (ΔE(S)) o en su estado triplete (ΔE(T)). Los valores de las energías vienen dados en kcal/mol.

De los datos de la Tabla 2.2. se concluye, primeramente, que la tesis defendida por Andriotis y colaboradores⁸ no puede ser cierta por cuanto el estado fundamental de los dos isómeros del C₅₉ es un estado singulete. Es verdad que dicho singulete es biradicalario, pero debido al hecho del que el triplete correspondiente se halla aproximadamente a 2 kcal/mol por encima del singulete, es altamente improbable que estas especies puedan ser las responsables de la presencia de interacciones magnéticas en el polímero de C₆₀.

En cuanto a los otros C_{fr} estudiados, el único isómero que presenta un momento magnético no nulo en su estado fundamental es el C₅₈(I-SW), pues su estado fundamental es un triplete. Este isómero del C₅₈ es, precisamente, el isómero más estable de todos los C₅₈. La mayor estabilidad que presenta este isómero es debida al hecho de que en su estructura todos los anillos son de cinco o

seis lados, cosa que no sucede con los otros isómeros del C_{58} . El isómero $C_{58}(I-SW)$ se genera a partir de una reacción de Stone-Wales¹² protagonizada por $C_{58}(I)$. La barrera energética para tal transformación es de 125.1 kcal/mol (vía triplete) o de 133.1 kcal/mol (vía singulete).

¿Podría ser el isómero $C_{58}(I-SW)$ el origen de los momentos magnéticos de la fase ferromagnética del polímero de C_{60} ? De entrada, hay dos argumentos que indican que esto no es posible. Por un lado, cuando se calcula la separación energética entre el estado quintuplete y el estado singulete del dímero $C_{58}(I-SW)-C_{58}(I-SW)$, se obtiene que el estado singulete es más estable por 120 cm^{-1} . Esto significa que la interacción magnética entre dos $C_{58}(I-SW)$ adyacentes es antiferromagnética, lo que entraría en contradicción con las propiedades que exhibe la fase ferromagnética del polímero de C_{60} . Por otro lado, todas las energías de formación de la Tabla 2.2, incluidas las de $C_{58}(I-SW)$, son sensiblemente superiores a la energía interna vibracional que se estima que tiene una molécula de C_{60} a 1000 K (dentro del rango de temperaturas a las que se calienta la fase romboédrica del C_{60} para obtener la fase ferromagnética), a saber, 140 kcal/mol¹³. Estas energías de formación, además, son mucho mayores que la energía que se requiere para que S_0 se convierta en T_2 en el mecanismo expuesto en el apartado anterior.

Aparte de estudiar las propiedades de los distintos isómeros de C_{59} y C_{58} , también se ha llevado a cabo un análisis de la estabilidad de estos isómeros frente a la pérdida de más fragmentos C_2 . El estudio se ha centrado en la pérdida de fragmentos C_2 y no de átomos de carbono aislados porque los datos teóricos¹⁴ y experimentales^{13,15} sugieren que las moléculas de C_{60} , en condiciones de elevada energía, se fragmentan mayoritariamente por pérdidas sucesivas de fragmentos C_2 . El estudio realizado permite concluir que la energía de fragmentación de las moléculas C_n tiende a disminuir a medida que éstas están constituidas por un menor número de átomos, lo que indica que las moléculas C_{59} y C_{58} , en situaciones en las que éstas poseen una elevada cantidad de energía, no son estables frente a la pérdida de más átomos de carbono. Este hecho constituye, pues, otro argumento en contra del mecanismo basado en la generación de vacantes.

En este apartado, en definitiva, se han presentado una serie de argumentos que permiten afirmar que el mecanismo basado en la generación de vacantes incurre en varias contradicciones con los datos experimentales en relación a la fase ferromagnética del polímero de C_{60} . Dicho mecanismo, por ende, no puede ser un

mecanismo válido para justificar la existencia de momentos magnéticos en los polímeros de C_{60} preparados por Makarova y colaboradores.

Los resultados que se han presentado en este apartado han sido obtenidos con moléculas de C_{60} aisladas, sin tener en cuenta que, en realidad, en la fase romboédrica del polímero de C_{60} , cada C_{60} está covalentemente unido a otros seis C_{60} . Todos los cálculos de este apartado también han sido realizados con un sistema modelo más realista: un C_{60} con seis moléculas de eteno unidas a los átomos de carbono con los que el fullereno C_{60} está unido a los otros seis fulerenos (Figura 2.15). Los resultados obtenidos con este modelo no cambian para nada las conclusiones expuestas en este apartado. Una explicación más pormenorizada de estos resultados, junto con otros detalles de interés en relación al mecanismo de generación de vacantes, se encuentran en el cuarto artículo que se adjunta al final de esta Memoria.

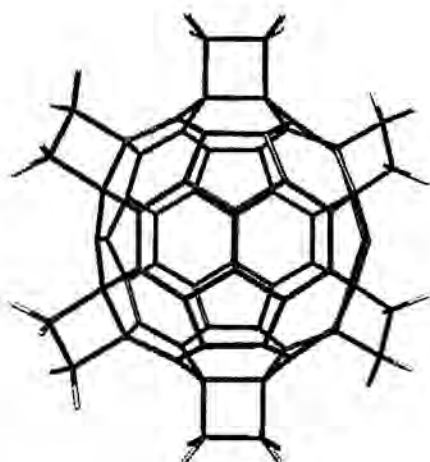


Figura 2.15. Sistema modelo empleado para simular el entorno más inmediato de una molécula de C_{60} en la fase romboédrica del polímero de C_{60} .

2.4. Mecanismo basado en estructuras parcialmente abiertas del fullereno C_{60}

El mecanismo basado en estructuras parcialmente abiertas del fullereno C_{60} , propuesto por Kim y colaboradores⁹, justifica la existencia de momentos magnéticos en la fase ferromagnética del polímero de C_{60} por la presencia en dicha fase de isómeros de C_{60} de elevada energía y con una estructura parcialmente abierta. Estos isómeros de estructura parcialmente abierta se obtienen por la aplicación sucesiva de transformaciones generalizadas Stone-Wales (GSW) a la

molécula de C_{60} . Una transformación GSW consta de dos etapas consecutivas, tal y como se muestra en la Figura 2.16: 1) una reacción Stone-Wales de un fragmento $C=C$, y 2) una ruptura de dos de los enlaces sencillos $C-C$ que mantienen unidos los carbonos del fragmento $C=C$ con los carbonos vecinos, seguida por la formación de un triple enlace en el fragmento $C=C$.

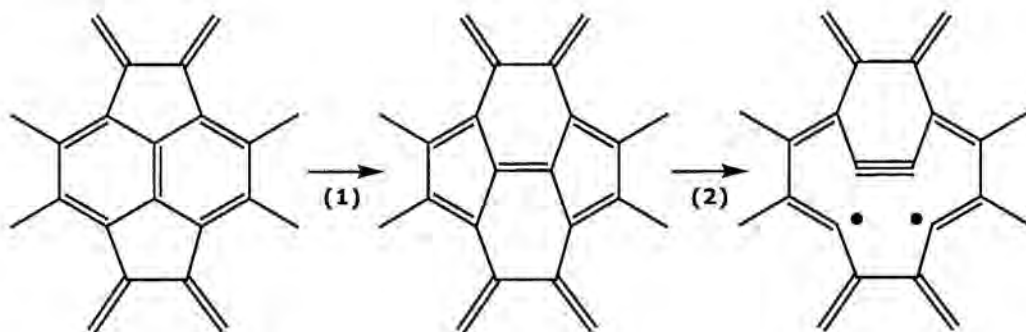


Figura 2.16. Representación gráfica de las dos etapas implicadas en una transformación Stone-Wales generalizada (GSW).

De todos los isómeros con estructura parcialmente abierta estudiados por Kim y colaboradores⁹, destacan los isómeros $C_{60}(SW-I)$ y $C_{60}(SW-II)$ (Figura 2.17) por cuanto son los dos únicos que presentan electrones desapareados en su estado electrónico fundamental.

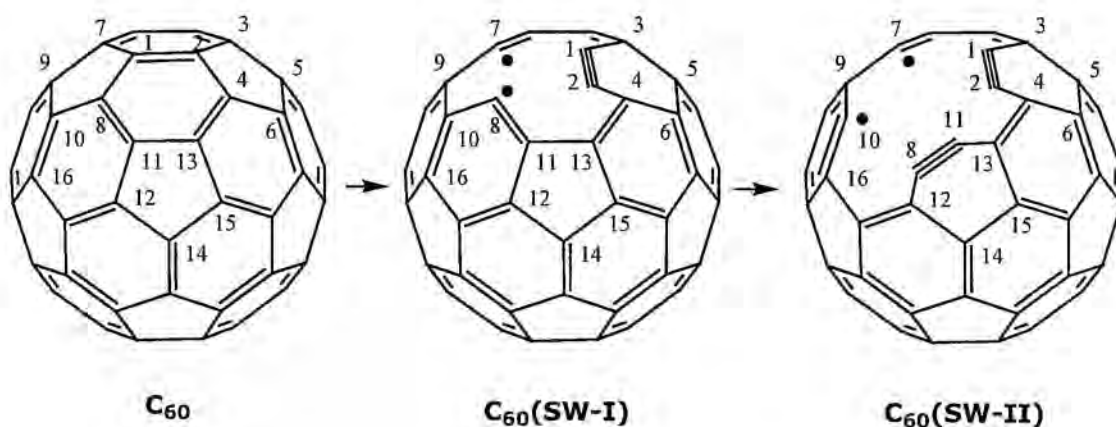


Figura 2.17. Estructura del fullereno C_{60} y de los isómeros $C_{60}(SW-I)$ y $C_{60}(SW-II)$, obtenidos por sucesivas transformaciones GSW. La primera transformación GSW tiene lugar a través del enlace 1-2. La segunda transformación GSW tiene lugar a través del enlace 8-11.

En el artículo de Kim y colaboradores⁹, los únicos datos que se dan en relación a los isómeros $C_{60}(SW-I)$ y $C_{60}(SW-II)$ son sus respectivas energías de formación, y la estructura electrónica de sus estados fundamentales. El objetivo de este apartado, pues, no es otro que el de aportar más información al respecto de los isómeros $C_{60}(SW-I)$ y $C_{60}(SW-II)$ y poder así realizar un análisis crítico de la viabilidad de este mecanismo de generación de momentos magnéticos. En concreto, en este apartado se pretende aportar nueva información acerca de la cinética (que está gobernada por las barreras energéticas asociadas a cada reacción) de las reacciones GSW, de los intermedios de reacción que Kim y colaboradores no tuvieron en cuenta, y del signo de las interacciones magnéticas en los dímeros de aquellos isómeros cuyo estado fundamental sea un triplete.

En la Figura 2.18, se pueden observar las geometrías optimizadas (a nivel B3LYP/3-21G) de las cinco geometrías de equilibrio implicadas en las dos transformaciones GSW consecutivas que se han estudiado. La molécula $C_{60}-SW$ es el intermedio que conecta a C_{60} con $C_{60}(SW-I)$. Esta molécula se obtiene cuando la molécula de C_{60} experimenta una reacción de Stone-Wales. La molécula $C_{60}(SW-I)-SW$, por su parte, es el intermedio que conecta a $C_{60}(SW-I)$ con $C_{60}(SW-II)$.

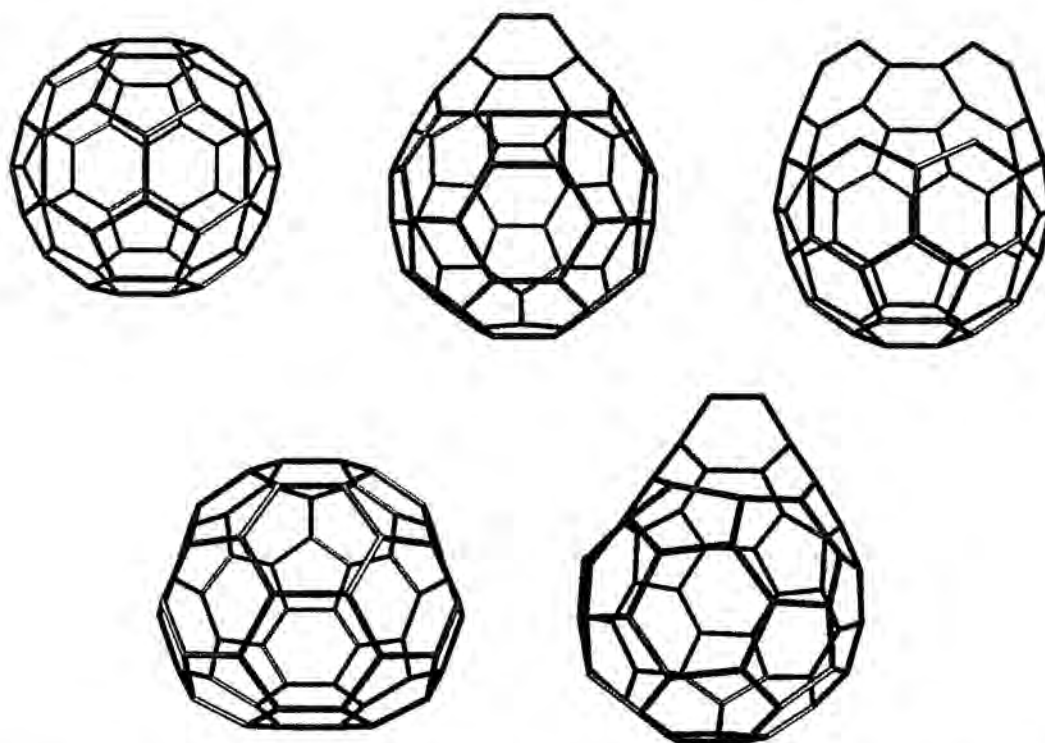


Figura 2.18. Geometrías optimizadas de todos los mínimos en la transformación $C_{60} \rightarrow C_{60}(SW-I) \rightarrow C_{60}(SW-II)$. Arriba, de izquierda a derecha, las moléculas C_{60} , $C_{60}(SW-I)$ y $C_{60}(SW-II)$. Debajo, de izquierda a derecha, las moléculas $C_{60}-SW$ y $C_{60}(SW-I)-SW$.

Las energías de las moléculas de la Figura 2.18, todas ellas referidas a la energía de la molécula de C_{60} , se recogen en la Tabla 2.3. En dicha Tabla también figuran las diferencias de energías entre el estado singulete y el estado triplete para cada uno de los isómeros. Todos estos valores de energías y diferencias de energías corresponden a cálculos B3LYP/6-31G(d) con las geometrías optimizadas a nivel B3LYP/3-21G.

Sistema	Energía relativa	E(S)-E(T)
C_{60}	0.0	41.3
C_{60} -SW	39.9	19.8
C_{60} (SW-I)	166.7	20.1
C_{60} (SW-I)-SW	189.5	11.7
C_{60} (SW-II)	250.2	-0.2

Tabla 2.3. Energías relativas de los distintos isómeros estudiados y diferencia de energía entre singulete y triplete (E(S)-E(T)) para cada uno de ellos. Todos los valores se expresan en kcal/mol.

De todos los isómeros considerados, el único que podría ser el responsable de la existencia de momentos magnéticos en la fase ferromagnética del polímero de C_{60} es C_{60} (SW-II), pues es el único que es un triplete en su estado fundamental. En referencia a C_{60} (SW-I), cabe resaltar que los resultados que aquí se presentan contradicen los resultados publicados por Kim y colaboradores. Estos autores afirman que el estado fundamental de C_{60} (SW-I) es un singulete de capas abiertas. Nuestros cálculos, por el contrario, predicen que el estado fundamental de este isómero es un singulete de capas cerradas en el que los dos electrones supuestamente desapareados se enlazan formando un ciclo de cuatro lados (Figura 2.18).

Respecto a la posibilidad de que la molécula C_{60} (SW-II) sea la responsable de las interacciones magnéticas en la fase ferromagnética preparada por Makarova, se pueden dar cuatro argumentos que ponen en entredicho tal hipótesis. En primer lugar, la diferencia energética entre triplete y singulete es tan pequeña (0.2 kcal/mol) que a temperatura ambiente los estados singulete y triplete tendrán una población aproximadamente igual, lo que hace improbable que los tripletes se acoplen magnéticamente a lo largo del sólido. En segundo lugar, el estado fundamental del dímero C_{60} (SW-II)- C_{60} (SW-II) es un singulete, con el quintuplete correspondiente a 91.6 cm^{-1} del singulete. Es decir, la interacción magnética entre dos C_{60} (SW-I) es de naturaleza antiferromagnética, lo que entra en contradicción

con las propiedades de ferromagneto 3D que exhibe la fase preparada por Makarova. Las barreras energéticas calculadas para cada una de las transformaciones que conectan los diferentes isómeros de la Figura 2.18 proporcionan los otros dos argumentos en contra de la hipótesis mencionada al principio del párrafo. Así pues, el estado de transición que conecta $C_{60}(SW-I)$ con $C_{60}(SW-I)-SW$ se halla a 318.4 kcal/mol por encima de la energía del C_{60} . Este valor de energía es muy superior al de 140 kcal/mol, que es la energía interna vibracional que se estima que tiene un C_{60} a 1000 K¹³. El valor de 318.4 kcal/mol es también muy superior a los requerimientos energéticos asociados al mecanismo de la ruptura de enlaces intermoleculares. Por último, el estado de transición que conecta $C_{60}(SW-I)-SW$ con $C_{60}(SW-II)$ se halla a 253.1 kcal/mol por encima de la energía de C_{60} , lo que implica que dicho estado de transición se halla tan solo a 2.9 kcal/mol por encima de la energía de $C_{60}(SW-II)$. La consecuencia química de este valor tan pequeño es evidente: el isómero $C_{60}(SW-II)$ no es estable frente a su transformación en el isómero diamagnético $C_{60}(SW-I)-SW$.

El mecanismo de los isómeros de C_{60} con una estructura parcialmente abierta, en definitiva, tiene muchos puntos débiles como para ser considerado un mecanismo válido para justificar la existencia de momentos magnéticos en la fase ferromagnética del polímero de C_{60} . En el quinto artículo que se adjunta al final de esta Memoria, se puede leer una exposición más detallada de los resultados comentados en este apartado.

2.5 Conclusiones

Los resultados presentados en este capítulo proporcionan información relevante de cara a la comprensión del mecanismo que origina las interacciones magnéticas en la fase ferromagnética del polímero de C_{60} . La comprensión de este mecanismo es vital para el diseño de nuevos materiales basados en polímeros de C_{60} con propiedades magnéticas interesantes desde un punto de vista tecnológico. De los tres posibles mecanismos analizados en este capítulo, el mecanismo basado en la ruptura de enlaces intermoleculares es el más razonable de todos ellos. Los mecanismos basados en la generación de vacantes y en estructuras parcialmente abiertas de las moléculas de C_{60} no pueden ser válidos puesto que contradicen varios hechos experimentales. Además, los requerimientos energéticos de estos dos últimos mecanismos son mayores que los requerimientos energéticos que implica el mecanismo de ruptura de enlaces intermoleculares, tal y como se puede observar en la Figura 2.19.

El sexto artículo que se adjunta al final de la Memoria es un artículo de revisión en el que se comparan los tres mecanismos analizados en este capítulo.

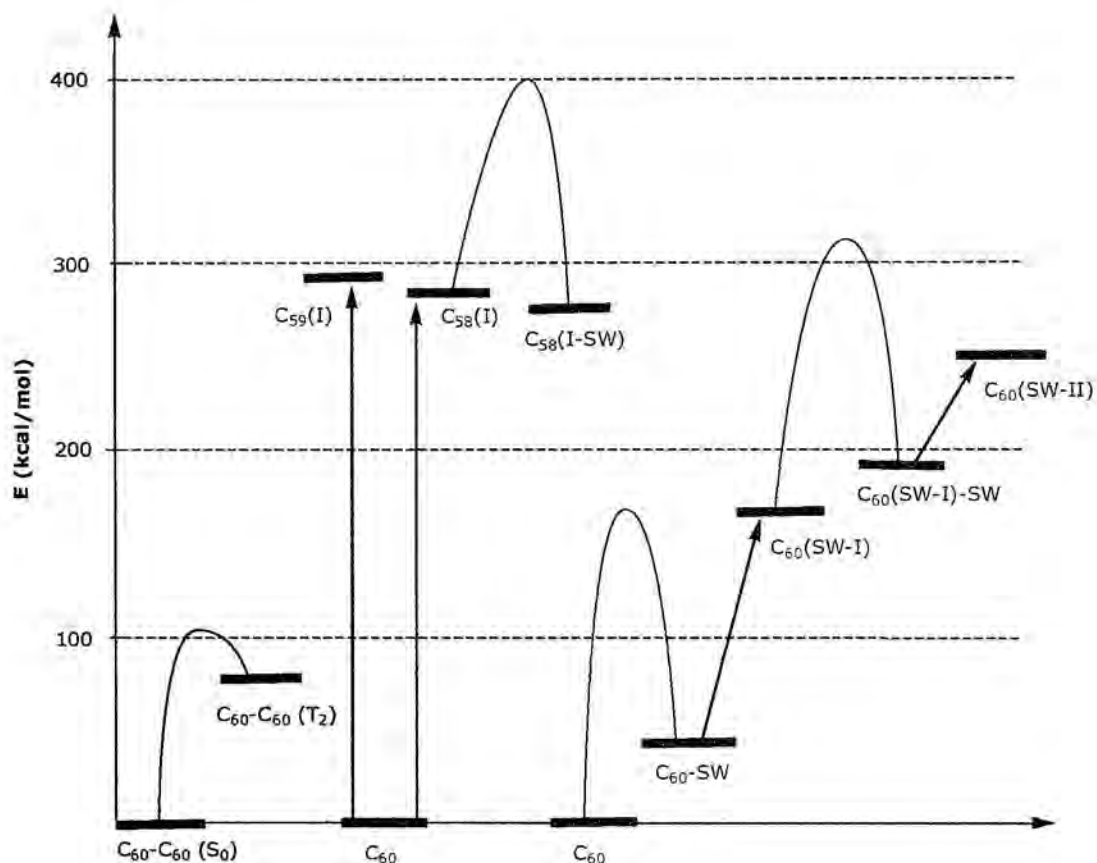


Figura 2.19. Esquema en el que se pueden comparar los requerimientos energéticos de los tres mecanismos estudiados en el capítulo. En las transformaciones indicadas con una flecha, se supone que la barrera energética de la transformación es aproximadamente igual a la diferencia energética entre productos y reactivos. Las partes en negro, rojo y azul del esquema se refieren al mecanismo de ruptura de enlaces intermoleculares, al mecanismo de generación de vacantes y al mecanismo de las estructuras parcialmente abiertas de las moléculas de C_{60} , respectivamente.

Bibliografía

- [1] Makarova, T. L.; Sundqvist, B.; Hohne, R.; Esquinazi, P.; Kopelevich, Y.; Scharff, P.; Davydov, V. A.; Kasherova, L. S.; Rakhmanina, A. V. *Nature*, **2001**, 413, 716.
- [2] Palacio, F.; Antorrena, G.; Castro, M.; Burriel, R.; Rawson, J.; Smith, J. N. B.; Bricklebank, N.; Novoa, J. J.; Ritter, C. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 2336.
- [3] Wood, R. A.; Lewis, M. H.; Lees, M. R.; Bennington, S. M.; Cain, M. G.; Kitamura, N. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, 14, L385
- [4] Palacio, F. *Nature*, **2001**, 413, 690.
- [5] Nuñez-Regueiro, M.; Marques, L.; Hodeau, J.-L.; Béthoux, O.; Perroux, M. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 278.
- [6] *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25. Número especial dedicado a los fullerenos
- [7] *The Physics of Fullerene-Based and Fullerene-Related Materials*, Andreoni, W., Ed; Kluwer, Dordrecht, **2000**.
- [8] Andriotis, A. N.; Menon, M.; Sheetz, R. M.; Chernozatonskii, L. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 026801.
- [9] Kim, Y.-H.; Choi, J.; Chang, K. J.; Tomanek, D. *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 125420
- [10] Kürti, J.; Németh, K. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 119.
- [11] Scuseria, G. E. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 257, 583.
- [12] Stone, A. J.; Wales, D. J. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 128, 501.
- [13] Wurz, P.; Lykke, K. J. *Phys. Chem.* **1992**, 96, 10129.
- [14] Stanton, R. E. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 111.
- [15] Foltin, M.; Lezius, M.; Scheier, P.; Märk, T. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 9624.

CAPÍTULO 3

ESTRUCTURA ELECTRÓNICA E INTERACCIÓN MAGNÉTICA EN METALOPORFIRINAS

3.1 Análisis de las correlaciones magneto-estructurales en los derivados del tetracianoetilenuro de *meso*-tetrafenilporfirinatomanganeso(III)

3.2 Estructura electrónica del complejo oxihemo. Mecanismo de la unión reversible del oxígeno a la hemoglobina

En este capítulo de la Memoria se presentan los resultados de dos proyectos centrados en el estudio teórico de metaloporfirinas. En el primer apartado se presentan los resultados del análisis de las correlaciones magneto-estructurales de la familia de imanes de base molecular derivados del tetracianoetilenuro de *meso*-tetrafenilporfirinatomanganeso(III). El tema sobre el que se centra el segundo apartado es el espectro energético del grupo oxihemo de la hemoglobina o mioglobina. Este tema no está directamente relacionado con el Magnetismo Molecular, pero sirvió de sistema modelo para comprobar la calidad de los estudios llevados a cabo posteriormente con las porfirinas de manganeso, si bien los dos proyectos se han acabado de forma casi simultánea. Es por ello por lo que se ha optado por presentarlos de forma conjunta.

3.1. Análisis de las correlaciones magneto-estructurales en los derivados del tetracianoetilenuro de *meso*-tetrafenilporfirinatomanganeso(III)

Los imanes de base molecular derivados del tetracianoetilenuro de *meso*-tetrafenilporfirinatomanganeso(III) ([MnTPP][TCNE]) constituyen una de las familias de imanes más estudiadas experimentalmente, tanto desde el punto de vista estructural como desde el punto de vista de interacción magnética¹⁻⁴. Todos estos imanes de base molecular presentan un mismo motivo estructural básico: son cadenas paralelas formadas por moléculas de [MnTPP]⁺ (S=2) y por moléculas de [TCNE]⁻ (S=1/2), dispuestas de forma alternada dentro de cada cadena (Figura 3.1). Los miembros de esta familia difieren entre sí en las moléculas de disolvente con las que cristalizan y/o en la sustitución de los grupos fenilo del fragmento [MnTPP]⁺. La interacción magnética entre moléculas de [MnTPP]⁺ (S=2) y de [TCNE]⁻ (S=1/2) adyacentes en una cadena es antiferromagnética no compensada (ferrimagnética), mientras que la interacción magnética entre cadenas es de naturaleza ferromagnética, lo que justifica que estos compuestos sean *bulk magnets* a temperaturas cercanas a 10 K. En la exposición que sigue, se presenta únicamente el análisis de la interacción ferrimagnética existente dentro de una misma cadena.

Las interacción ferrimagnética dentro de las cadenas de los compuestos de la familia [MnTPP][TCNE] depende del disolvente con que cristalizan y de los sustituyentes de los grupos fenilo de la molécula [MnTPP]⁺ puesto que estos dos

factores influyen decisivamente en la orientación que adopta la molécula del $[\text{TCNE}]^-$ con respecto al plano definido por los átomos que constituyen la molécula de $[\text{MnTPP}]^+$. A continuación se presentan los resultados de un estudio detallado de la dependencia de la constante de acoplamiento magnética entre $[\text{MnTPP}]^+$ y $[\text{TCNE}]^-$ en función de la orientación del $[\text{TCNE}]^-$ con respecto al $[\text{MnTPP}]^+$. Dicho estudio complementa a uno anterior⁶ y debería facilitar en un futuro la preparación de nuevos imanes de base molecular con temperaturas críticas más elevadas.

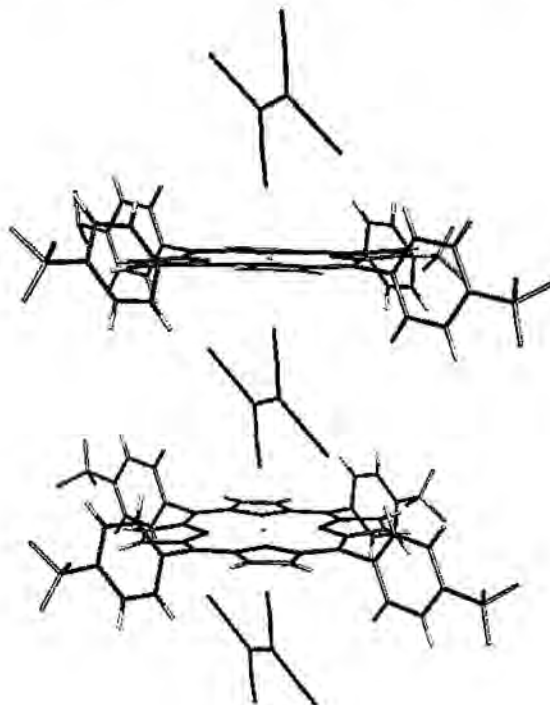


Figura 3.1. Cadena aislada formada por moléculas de $[\text{MnTPP}]^+$ ($S=2$) y por moléculas de $[\text{TCNE}]^-$ ($S=1/2$), apiladas de forma alternada.

El sistema modelo empleado para llevar a cabo el estudio computacional de las correlaciones magneto-estructurales de los compuestos $[\text{MnTPP}][\text{TCNE}]$ es el que se muestra en la Figura 3.2, esto es, un dímero de $[\text{Mn}(\text{porfirina})][\text{TCNE}]$, con una molécula de HCN coordinada al Mn de la porfirina para tener en cuenta el entorno local de coordinación de cada uno de los iones Mn dentro de la cadena. A lo largo de las cadenas que se forman debido al apilamiento de $[\text{MnTPP}]^+$ y de $[\text{TCNE}]^-$ sólo hay un tipo de interacción magnética, a saber, la que resulta del solapamiento entre los orbitales de $[\text{MnTPP}]^+$ y de $[\text{TCNE}]^-$. Es por ello por lo que el modelo escogido es el adecuado para analizar las propiedades magnéticas de los compuestos objetos de estudio. Por otro lado, cabe destacar que los grupos fenilo

de la porfirina han sido sustituidos por átomos de hidrógeno con el fin de simplificar el cálculo. Es lógico asumir que los grupos fenilo reemplazados tengan una mínima influencia en el acoplamiento magnético entre $[\text{MnTPP}]^+$ y $[\text{TCNE}]^-$.

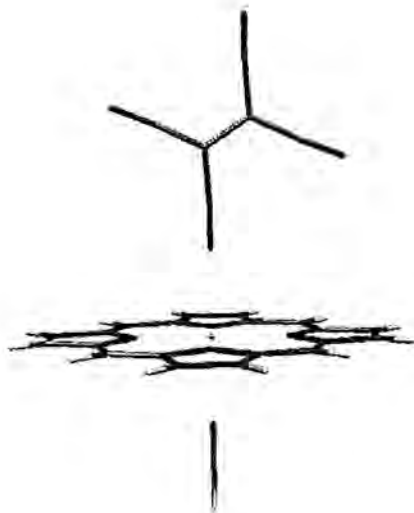


Figura 3.2. Sistema modelo empleado para calcular las correlaciones magneto-estructurales de $[\text{MnTPP}][\text{TCNE}]$.

El acoplamiento magnético entre un fragmento ($[\text{MnTPP}]^+$) con $S=2$ y otro fragmento ($[\text{TCNE}]^-$) con $S=1/2$ produce dos posibles estados electrónicos: un estado de alto espín ($S=5/2$), y un estado de bajo espín ($S=3/2$). Dado que el acoplamiento magnético entre $[\text{MnTPP}]^+$ y $[\text{TCNE}]^-$ es ferrimagnético en todos los compuestos de la familia preparados hasta la fecha¹⁻⁴, el estado fundamental será el estado $S=3/2$. Si se usa un Hamiltoniano de Heisenberg del tipo $\hat{H} = -2J\hat{S}_A\hat{S}_B$, se puede demostrar que la relación entre la constante de acoplamiento del sistema y las energías de los dos posibles estados de espín es⁵:

$$J = (E(S=3/2) - E(S=5/2)) / 5$$

Las constantes de acoplamiento magnético de este proyecto han sido calculadas mediante los métodos basados en el DFT, en concreto, usando el funcional B3LYP. Se ha utilizado una base SVP de Ahlrichs para el átomo de Mn, la base 6-31G para los átomos de la porfirina del HCN, y una base 6-31+G para los átomos del TCNE. Antes de analizar las correlaciones magneto-estructurales con el funcional B3LYP, se procedió a una calibración de los resultados obtenidos con el funcional B3LYP para siete compuestos de los que se conocen la constante de acoplamiento magnética experimental. Los resultados de dicha calibración permiten concluir que

el funcional B3LYP proporciona unos valores que presentan las mismas tendencias que las observadas experimentalmente. A pesar de que el acuerdo entre las constantes de acoplamiento teóricas y las experimentales no es cuantitativo, el uso del funcional B3LYP asegura, en este caso, unos resultados cualitativamente correctos. Como el objetivo prioritario de este proyecto es el análisis de correlaciones magneto-estructurales, los resultados cualitativos son ya suficientes.

Cabe mencionar que en el proceso de calibración de la metodología empleada, se ha podido comprobar que en la mayoría de casos la metodología CASPT2 proporciona unos valores teóricos de las constantes de acoplamiento magnético mucho más cercanos a los experimentales que el funcional B3LYP. No obstante, debido al elevado coste computacional que implican los cálculos CASPT2, se ha decidido llevar a cabo el estudio de las correlaciones magneto-estructurales mediante el funcional B3LYP.

Las tres variables geométricas escogidas para estudiar de forma sistemática la variación del valor de la constante de acoplamiento magnético en función de la posición relativa del $[\text{TCNE}]^-$ con respecto a $[\text{Mn}(\text{por})]^+$ son las siguientes: 1) el ángulo $\text{Mn}-\text{N}_{\text{TCNE}}-\text{C}_{\text{TCNE}}$ (a); 2) el ángulo diedro $\text{N}_{\text{TTP}}-\text{Mn}-\text{N}_{\text{TCNE}}-\text{C}_{\text{TCNE}}$ (d_1); 3) el ángulo diedro formado por el plano que definen los átomos de $[\text{TCNE}]^-$ y el plano que definen los átomos de $[\text{Mn}(\text{por})]^+$ (d_2). En la Figura 3.3, se pueden visualizar cuáles son las dos primeras variables.

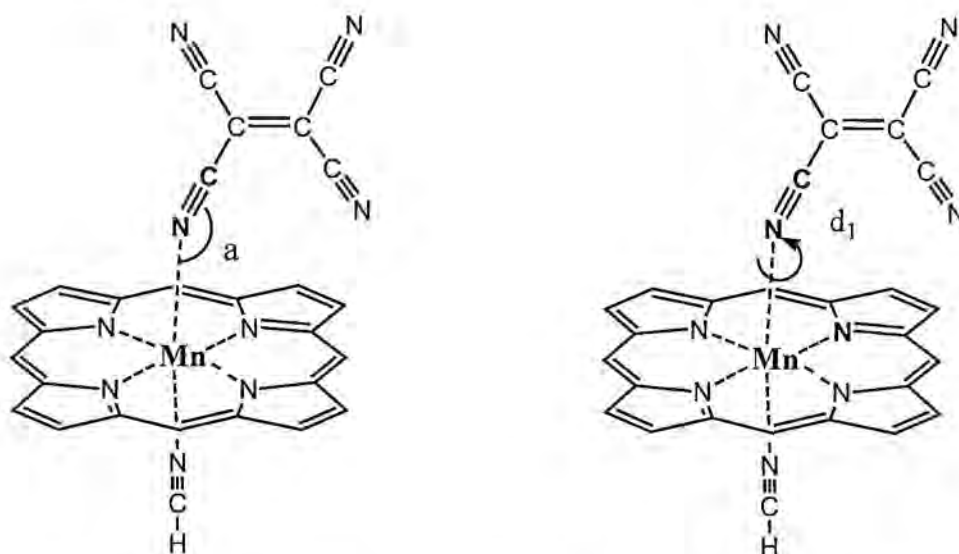


Figura 3.3. Dos de las variables empleadas para estudiar sistemáticamente la variación del valor de J en función de la posición relativa del $[\text{TCNE}]^-$ con respecto a $[\text{Mn}(\text{por})]^+$. En la izquierda se muestra el ángulo $\text{Mn}-\text{N}_{\text{TCNE}}-\text{C}_{\text{TCNE}}$ (a). En la derecha se muestra el ángulo diedro $\text{N}_{\text{TTP}}-\text{Mn}-\text{N}_{\text{TCNE}}-\text{C}_{\text{TCNE}}$ (d_1).

La distancia $Mn-N_{TCNE}$ no ha sido escogida como variable para llevar a cabo el estudio sistemático puesto que en todos los compuestos pertenecientes a la familia de $[MnTPP][TCNE]$ dicha distancia se mantiene prácticamente constante (2,3 Å). Los rangos de valores, junto con los incrementos entre dos valores consecutivos, para las tres variables escogidas son los siguientes: a (150-230, 10), d_1 (0-45, 15) y d_2 (20-90, 10). En total, se ha calculado el valor de la constante de acoplamiento magnético para 288 geometrías distintas. Los rangos de valores con los que se ha trabajado vienen determinados por las orientaciones en las que la orientación del TCNE con respecto a $[MnTPP]$ es energéticamente favorable.

En la Tabla 3.1, se dan los valores máximo, mínimo y el valor promedio (junto con la desviación estándar) de las constantes de acoplamiento magnético para cada valor de d_2 . Las conclusiones que se pueden extraer de la correlación magneto-estructural llevada a cabo son: a) la constante de acoplamiento magnético entre $[TCNE]^-$ y $[Mn(por)]^+$ es antiferromagnética para todas las geometrías escogidas; b) las tres variables geométricas seleccionadas (a , d_1 , d_2) ejercen todas ellas una notable influencia sobre los valores de J , de manera que no hay ninguna variable que predomine sobre las demás; c) a medida que d_2 disminuye, los valores máximos de J son más antiferromagnéticos; y, d) los valores máximos de interacción antiferromagnética están asociados con geometrías para las cuales $d_2 \approx 30$ y $d_1 \in [10,45]$.

Valor de d_2	Valor promedio de J	Valor máximo de J	Valor mínimo de J	Desviación estándar
90	-262	-302	-112	38
80	-269	-314	-124	46
70	-291	-332	-144	45
60	-319	-352	-158	39
50	-346	-371	-244	27
40	-360	-383	-324	17
30	-356	-457	-295	32
20	-339	-456	-275	38

Tabla 3.1. Valores promedio, máximo y mínimo, y desviación estándar de las constantes de acoplamiento magnético para cada valor de d_2 . Todos los valores de J vienen dados en K.

El hecho de que la dependencia de la constante de acoplamiento magnético del sistema con los parámetros geométricos del mismo sea tan compleja refleja el hecho de que existe más de una vía de interacción magnética entre el $[TCNE]^-$ y

$[\text{Mn}(\text{por})]^+$. En efecto, el SOMO del $[\text{TCNE}]^-$ puede interactuar con los cuatro SOMOs de $[\text{Mn}(\text{por})]^+$ (Figura 3.4).

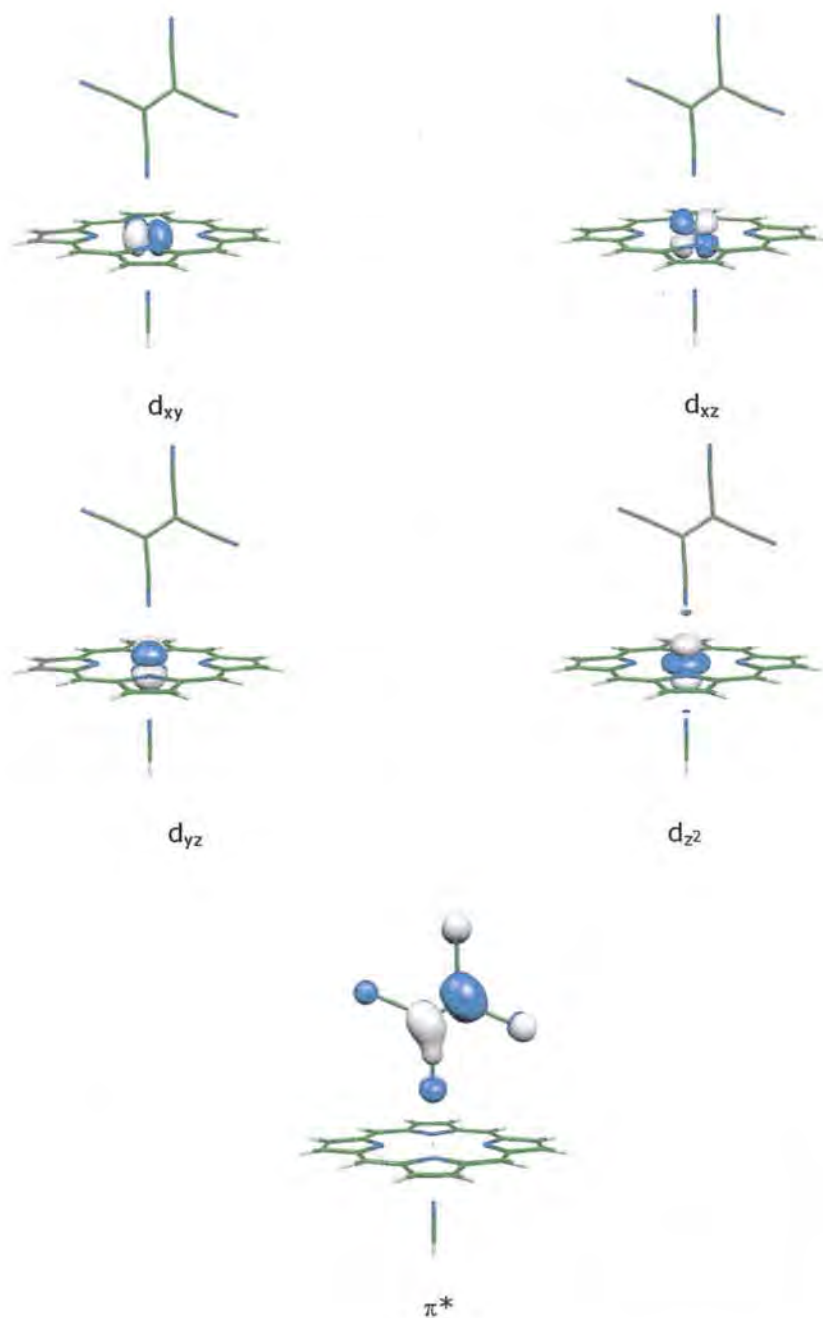


Figura 3.4. Los cinco SOMOs (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} y π^*) del sistema $[\text{Mn}(\text{por})][\text{TCNE}]$. El enlace de coordinación $\text{Mn}-\text{N}_{\text{TCNE}}$ define el eje z .

El modelo de interacción magnética más apropiado para racionalizar los resultados de este apartado es el modelo de los orbitales magnéticos naturales de Kahn (subapartado 1.3.3 de la presente Memoria), puesto que el sistema

[MnTPP][TCNE] no ofrece ninguna ambigüedad acerca de cómo se tienen que definir dichos orbitales magnéticos naturales. Como la interacción magnética en este sistema es directa, sin mediación de ningún ligando puente, los orbitales magnéticos naturales de [MnTPP][TCNE] son, por un lado, los cuatro SOMOs de [Mn(por)]⁺ y, por otro lado, el SOMO del [TCNE]⁻. El modelo de Kahn ha sido aplicado para analizar la variación de la constante de acoplamiento magnético del sistema con respecto a las tres variables geométricas con las que se ha llevado a cabo la correlación magneto-estructural. Así pues, se han efectuado tres estudios diferentes, de modo que cada uno de ellos se ha centrado en una de las variables, fijando las otras dos variables a valores constantes.

En primer lugar, se ha estudiado la variación de J en función del ángulo α , fijando los valores de d_1 y de d_2 a 0° y 90° , respectivamente. Para todas las geometrías seleccionadas en este estudio, el sistema adopta una simetría del tipo C_s . En consecuencia, las únicas vías de interacción magnética efectivas en este caso serán aquellas que involucren a dos orbitales magnéticos naturales de la misma simetría. Como el SOMO del [TCNE]⁻ (el orbital π^*) tiene simetría a'' (Figura 3.4), los únicos SOMOS de [Mn(por)]⁺ que pueden presentar un solapamiento no nulo con el SOMO del [TCNE]⁻ serán los de simetría a'' , a saber, el d_{yz} y el d_{xy} (Figura 3.4). Por otro lado, el orbital d_{xy} de [Mn(por)]⁺ tiene una simetría local de tipo δ , con lo cual, su solapamiento con el orbital π^* del [TCNE]⁻ también será nulo. Por consiguiente, la única vía de interacción magnética efectiva en este primer estudio es la que involucra al orbital π^* del [TCNE]⁻ y al orbital d_{yz} de [Mn(por)]⁺.

En la Figura 3.5, se puede observar la variación del solapamiento (S) entre el orbital π^* del [TCNE]⁻ y el orbital d_{yz} de [Mn(por)]⁺ en función del ángulo α , y la variación del producto βS (ecuaciones [1-44] a [1-46]) entre el orbital π^* del [TCNE]⁻ y el orbital d_{yz} de [Mn(por)]⁺ en función del ángulo α . En la Figura 3.6, por otro lado, se puede comparar la variación de J_{B3LYP} (constante de acoplamiento magnético calculada con el funcional B3LYP) en función del ángulo α y la variación de J_{KAHN} (constante de acoplamiento magnético calculada con la ecuación [1-44]) en función del ángulo α .

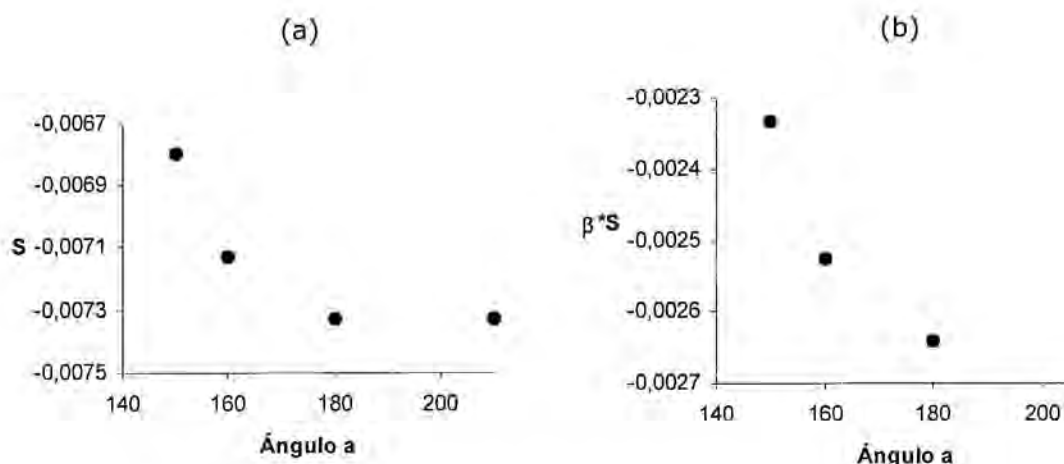


Figura 3.5. (a) Variación del solapamiento entre el orbital π^* del $[\text{TCNE}]^-$ y el orbital d_{yz} de $[\text{Mn}(\text{por})]^+$ en función del ángulo a (medido en grados). (b) Variación de la cantidad β^*S (medida en unidades atómicas) entre el orbital π^* del $[\text{TCNE}]^-$ y el orbital d_{yz} de $[\text{Mn}(\text{por})]^+$ en función del ángulo a (medido en grados). Óbserve como la tendencia mostrada por la cantidad β^*S es prácticamente idéntica a la mostrada por S .

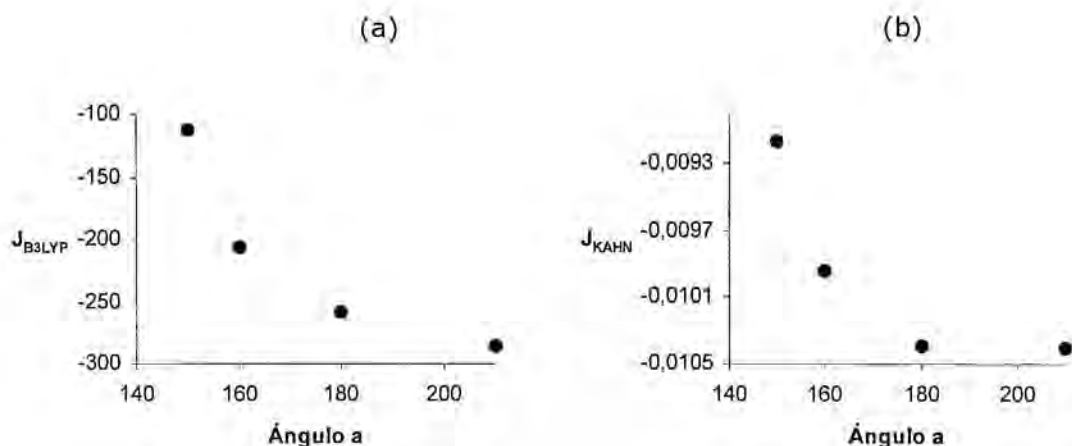


Figura 3.6. (a) Variación de los valores de J (medidos en K) calculados mediante el funcional B3LYP en función del ángulo a (medido en grados). (b) Variación de los valores de J (medidos en unidades atómicas) calculados mediante el modelo de Kahn en función del ángulo a (medido en grados).

Tal y como queda reflejado en la Figura 3.6, el modelo de Kahn es capaz de predecir correctamente (si bien es verdad que el modelo de Kahn se aparta ligeramente de la tendencia mostrada por J_{B3LYP} en la región asociada con los ángulos a más grandes) la tendencia de la variación de J_{B3LYP} en función del ángulo a . Asimismo, la Figura 3.5 ilustra claramente que la causa responsable del hecho de que J_{B3LYP} se haga más antiferromagnética a medida que el ángulo a aumenta es el

aumento del solapamiento entre el orbital π^* del $[\text{TCNE}]^-$ y el orbital d_{yz} de $[\text{Mn}(\text{por})]^+$.

En segundo lugar, se ha estudiado la variación de J en función del diedro d_2 , fijando los valores de a y de d_1 a 180° y 0° , respectivamente. Para valores de d_2 diferentes de 0 , el sistema deja de tener simetría C_s , y, por consiguiente, no hay ninguna vía de interacción magnética que se anule por la simetría molecular. Los cálculos efectuados demuestran que las dos vías de interacción magnética más importantes en este caso son las que involucran al orbital π^* del $[\text{TCNE}]^-$ y al orbital d_{yz} de $[\text{Mn}(\text{por})]^+$, por un lado, y orbital π^* del $[\text{TCNE}]^-$ y al orbital d_{z^2} de $[\text{Mn}(\text{por})]^+$, por otro lado.

Tal y como refleja la Figura 3.7, los solapamientos π^*-d_{yz} y $\pi^*-d_{z^2}$ presentan una dependencia complementaria con respecto al diedro d_2 . No obstante, el solapamiento $\pi^*-d_{z^2}$ es más grande y es por ello por lo que el valor de la constante de acoplamiento calculado según del modelo de Kahn (ecuación [1-44]), presenta aproximadamente la misma tendencia que el solapamiento $\pi^*-d_{z^2}$ (Figura 3.8).

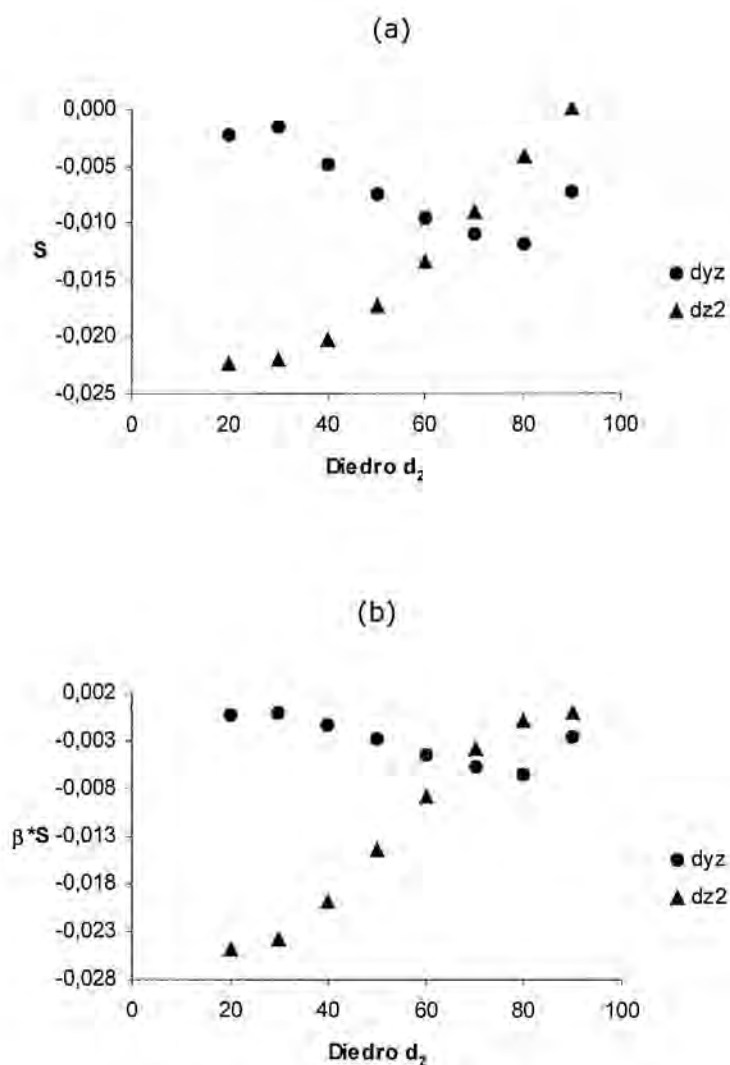


Figura 3.7. (a) Variación del solapamiento entre el orbital π^* del $[\text{TCNE}]^-$ y los orbitales d_{yz} y d_{z^2} de $[\text{Mn}(\text{por})]^+$ en función del diedro d_2 (medido en grados). (b) Variación de la cantidad βS (medida en unidades atómicas) entre el orbital π^* del $[\text{TCNE}]^-$ y los orbitales d_{yz} y d_{z^2} de $[\text{Mn}(\text{por})]^+$ en función del diedro d_2 (medido en grados). Obsérvese como la tendencia mostrada por la cantidad βS es prácticamente idéntica a la mostrada por S .

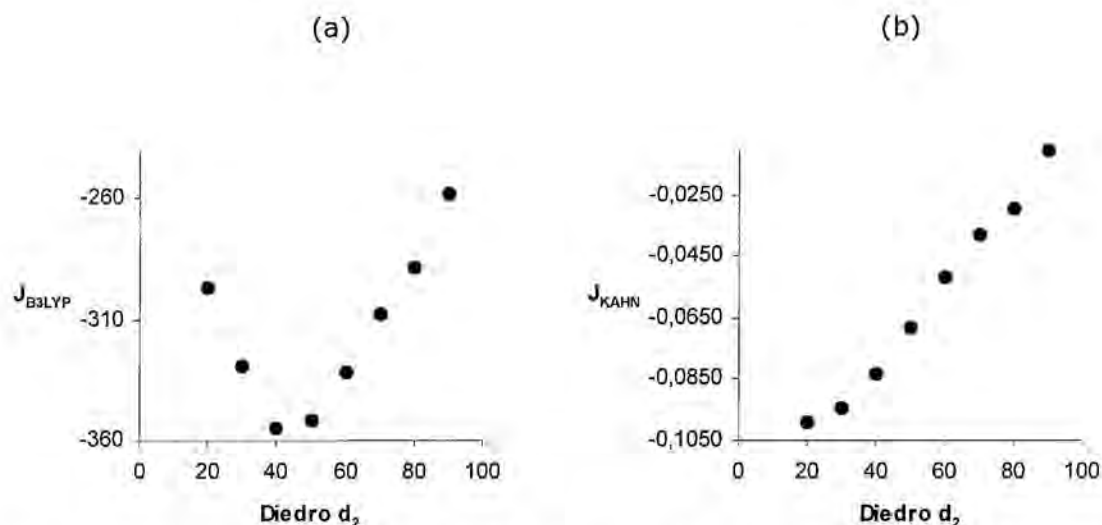


Figura 3.8. (a) Variación de los valores de J (medidos en K) calculados mediante el funcional B3LYP en función del diedro d_2 (medido en grados). (b) Variación de los valores de J (medidos en unidades atómicas) calculados mediante el modelo de Kahn en función del diedro d_2 (medido en grados).

A raíz de las gráficas de la Figura 3.8, se puede concluir que el modelo de Kahn predice correctamente la tendencia de la constante de acoplamiento magnético en el intervalo que comprende a los valores más grandes de d_2 . No obstante, es incapaz de describir adecuadamente el cambio de tendencia observada en los valores de J_{B3LYP} para diedros pequeños.

El tercer y último análisis de las variaciones de los valores de J en términos del modelo de Kahn se ha llevado a cabo para intentar racionalizar la variación de J en función del diedro d_1 . En este caso, los valores del ángulo α y del diedro d_2 han sido fijados a 150° y 90° respectivamente. Para valores de d_1 diferentes de 0, el sistema deja de tener simetría C_{2v} y, por consiguiente, no hay ninguna vía de interacción magnética que se anule por la simetría molecular. Los cálculos efectuados demuestran que las dos vías de interacción magnética más importantes en este caso son las que involucran al orbital π^* del $[TCNE]^-$ y al orbital d_{yz} de $[Mn(\text{por})]^+$, por un lado, y orbital π^* del $[TCNE]^-$ y al orbital d_{xz} de $[Mn(\text{por})]^+$, por otro lado.

Los solapamientos π^*-d_{yz} y π^*-d_{xz} presentan una dependencia complementaria con respecto al diedro d_1 (Figura 3.9). Por otro lado, la Figura 3.10 pone de manifiesto que las tendencias de J predichas por el modelo de Kahn se apartan significativamente de las tendencias mostradas por las J calculadas con el funcional B3LYP.

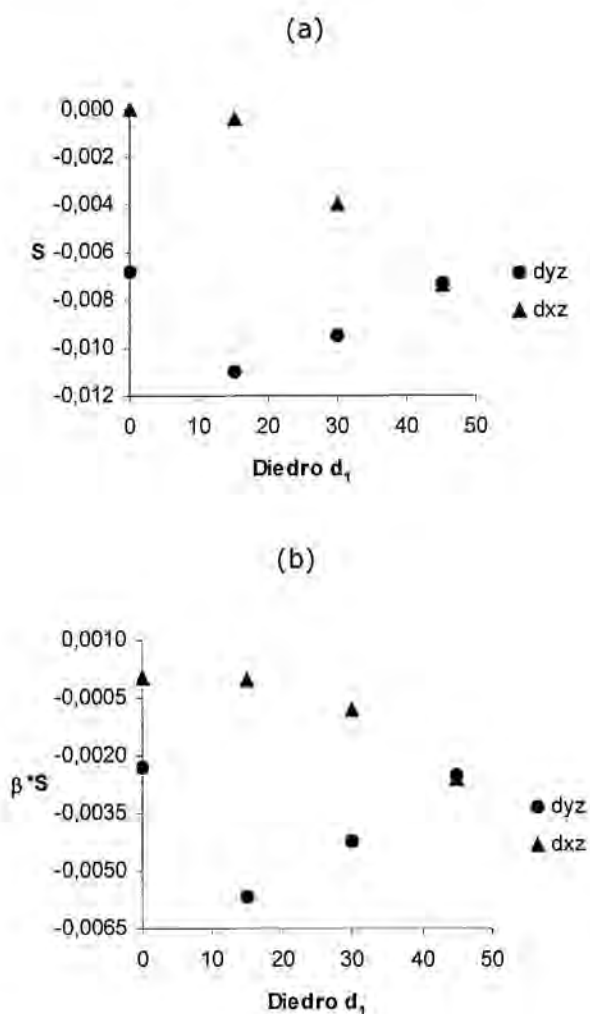


Figura 3.9. (a) Variación del solapamiento entre el orbital π^* del $[\text{TCNE}]^-$ y los orbitales d_{yz} y d_{xz} de $[\text{Mn}(\text{por})]^+$ en función del diedro d_1 (medido en grados). (b) Variación de la cantidad βS (medida en unidades atómicas) entre el orbital π^* del $[\text{TCNE}]^-$ y los orbitales d_{yz} y d_{xz} de $[\text{Mn}(\text{por})]^+$ en función del diedro d_1 (medido en grados). Óbserve que la tendencia mostrada por la cantidad βS es prácticamente idéntica a la mostrada por S .

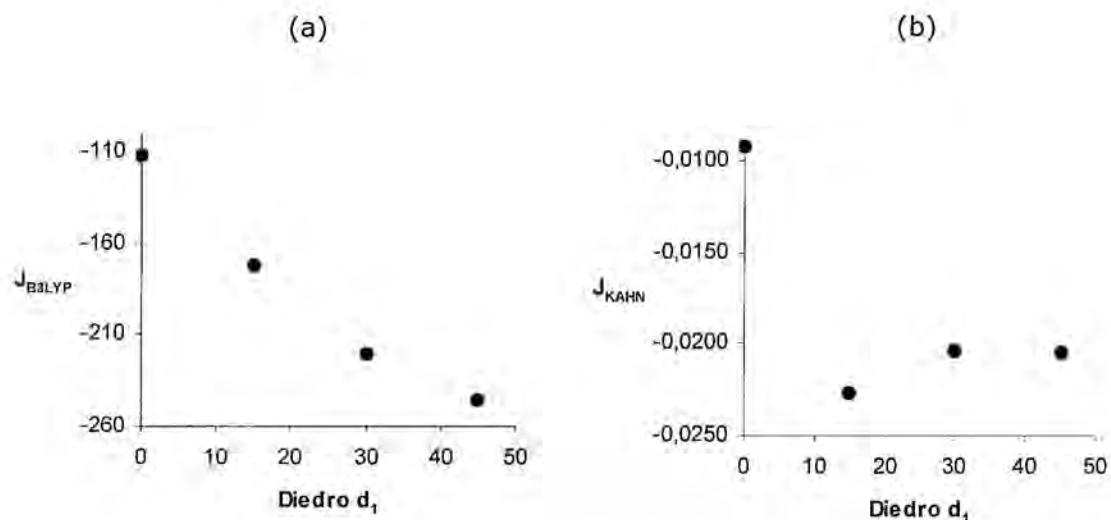


Figura 3.10. (a) Variación de los valores de J (medidos en K) calculados mediante el funcional B3LYP en función del diedro d_1 (medido en grados). (b) Variación de los valores de J (medidos en unidades atómicas) calculados mediante el modelo de Kahn en función del diedro d_1 (medido en grados).

El análisis de la variación de los valores de J en base al modelo de Kahn permite concluir que la interacción magnética entre $[\text{Mn}(\text{por})]^+$ y $[\text{TCNE}]^-$ se produce a través de múltiples vías de interacción magnética y justifica, por ende, que la variación de los valores de J en función de a , d_1 , y d_2 presente una complejidad notable. Asimismo, el análisis llevado a cabo evidencia que el modelo de Kahn (o, al menos, el uso de la ecuación aproximada $J \approx 2k + 4\beta S$) no es capaz de reproducir completamente las tendencias de los resultados B3LYP, los cuales muestran las mismas tendencias que los datos experimentales. En consecuencia, el modelo de interacción magnética de Kahn debería ser utilizado con precaución para la predicción de las propiedades magnéticas de nuevos compuestos de la familia de $[\text{MnTPP}][\text{TCNE}]$; la metodología que debería ser empleada preferentemente es la basada en primeros principios.

En resumen, en este apartado se han presentado los resultados del estudio de las correlaciones magneto-estructurales de los compuestos de la familia de $[\text{MnTPP}][\text{TCNE}]$. La constante de acoplamiento magnético entre $[\text{Mn}(\text{por})]^+$ y $[\text{TCNE}]^-$ ha sido evaluada sistemáticamente en función de las coordenadas que definen la orientación del $[\text{TCNE}]^-$ con respecto a $[\text{Mn}(\text{por})]^+$. Los valores de J son antiferromagnéticos para todas las geometrías escogidas y no es posible atribuir los cambios de los valores de J a una sola variable geométrica debido a que hay varios orbitales d de $[\text{Mn}(\text{por})]^+$ que interactúan con el orbital π^* del $[\text{TCNE}]^-$. Los valores más antiferromagnéticos de J se han hallado para geometrías en las que el

ángulo entre el plano del [TCNE]⁻ y el plano de [Mn(por)]⁺ es aproximadamente de 30° y d_1 está comprendido entre 10° y 45°. Por otro lado, se ha intentado racionalizar las tendencias mostradas por los valores de J en base al modelo de interacción magnética de Kahn y se ha podido comprobar que las predicciones de dicho modelo no siempre concuerdan con los resultados DFT. Así pues, este apartado pone de manifiesto que los cálculos basados en primeros principios constituyen la única metodología teórica adecuada para predecir las tendencias de los valores de J para los compuestos de la familia [MnTPP][TCNE].

El séptimo artículo que se adjunta al final de la Memoria es una exposición más detallada de los resultados expuestos en este apartado. En dicho artículo, incluso, se presenta la racionalización de los resultados obtenidos mediante otro modelo de interacción magnética diferente.

3.2. Estructura electrónica del complejo oxihemo. Mecanismo de la unión reversible del oxígeno a la hemoglobina.

La unión reversible del oxígeno molecular (O_2) a la mioglobina, hemoglobina y compuestos sintetizados con un centro activo análogo es un campo de investigación que suscita un enorme interés debido a su relación con los procesos respiratorios y metabólicos⁷⁻¹⁰. Los datos experimentales indican que en estos sistemas, el O_2 (cuyo estado fundamental es un triplete) se une reversiblemente al grupo desoxihemo (cuyo estado fundamental es un quintuplete), para formar el complejo oxihemo (Figura 3.11), cuyo estado fundamental se cree que es diamagnético, es decir, un singulete¹¹⁻¹⁵.

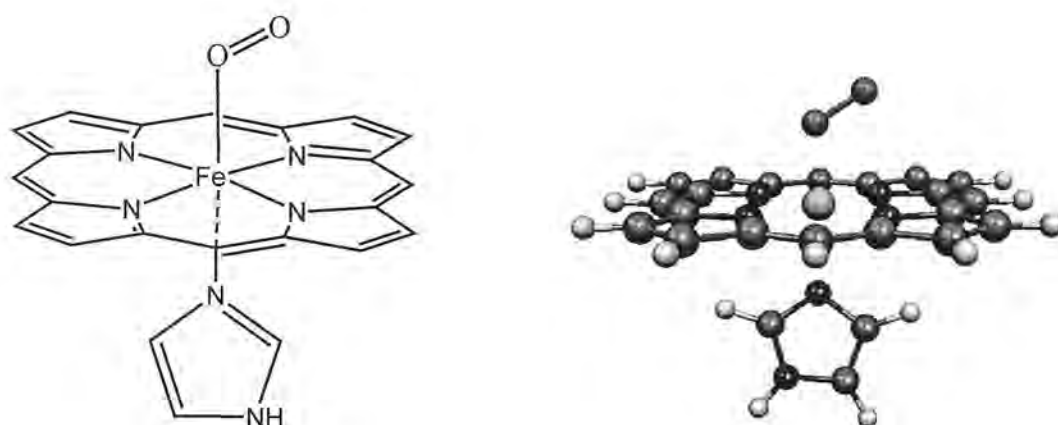


Figura 3.11. Estructura del complejo oxihemo. A la derecha se muestra la estructura optimizada del estado fundamental del grupo oxihemo.

A pesar del gran número de estudios experimentales realizados con el grupo oxihemo, siguen habiendo cuestiones que no se han resuelto por completo todavía. De entre ellas, destacan el conocimiento preciso del estado fundamental del oxihemo y del espectro de estados excitados, y el conocimiento preciso del mecanismo o mecanismos que permiten la unión reversible del oxígeno al grupo hemo (nótese que la formación del complejo oxihemo es una reacción formalmente prohibida por espín, puesto que el producto de la reacción es un singulete, mientras que los reactivos son un triplete y un quintuplete). Ambas cuestiones han sido estudiadas mediante cálculos DFT¹⁶⁻¹⁸, pero debido al posible carácter multireferente de algunos de los estados electrónicos implicados, es razonable

plantearse si los resultados DFT son totalmente válidos. Es por ello por lo que el estudio de la estructura electrónica del complejo oxihemo y de su mecanismo de formación reversible mediante métodos multiconfiguracionales adquiere especial relevancia. En este apartado se presentan, pues, los resultados obtenidos a raíz de dicho estudio.

El modelo de oxihemo usado en los cálculos es el que se muestra en la Figura 3.11. Dicho sistema modelo tiene simetría C_5 y ha sido optimizado (en el estado $^1A'$) mediante el funcional BP86. La geometría optimizada es muy parecida a la geometría experimental del grupo oxihemo en la mioglobina¹⁹. A esta geometría se ha calculado la energía de los estados $^1A'$, $^1A''$, $^3A'$, $^3A''$, $^5A'$, $^5A''$, $^7A'$ y $^7A''$ más estables, mediante el método CASSCF/CASPT2 (con un espacio activo de 14 electrones y 14 orbitales). Las energías de estos estados se recogen en la Tabla 3.2.

Estado electrónico	Energías CASPT2
$^7A'$	17.8
$^3A'$	14.8
$^1A''$	12.5
$^7A''$	7.4
$^5A'$	6.2
$^3A''$	3.2
$^5A''$	2.0
$^1A'$	0

Tabla 3.2. Espectro energético de los estados de menor energía del oxihemo. Todas las energías vienen dadas en kcal/mol y todas ellas están referidas al estado $^1A'$.

Las energías de la Tabla 3.2 indican que el estado fundamental del complejo oxihemo es un singulete, lo que concuerda con los datos experimentales. No obstante, merece ser destacado el hecho de que en un rango de 7,5 kcal/mol se han hallado 5 estados electrónicos distintos y que la separación entre los tres más estables es únicamente de 3,2 kcal/mol. La presencia de estos estados excitados tan bajos en energía podría justificar, por un lado, la dependencia con la temperatura del desdoblamiento cuadrupolar de los espectros Mössbauer de la mioglobina, hemoglobina y compuestos análogos¹²⁻¹³, y, por otro lado, la dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética publicada por Cerdonio y colaboradores²⁰. Además, la existencia de dichos estados excitados

puede llegar a ser esencial para entender el mecanismo de unión reversible del oxígeno al grupo hemo.

A continuación, se describe brevemente cuál es la estructura electrónica de cada uno de los estados de la Tabla 3.2. En la Figura 3.12 se muestran los orbitales moleculares del sistema desoxihemo y del oxígeno molecular para ilustrar la descripción que sigue.

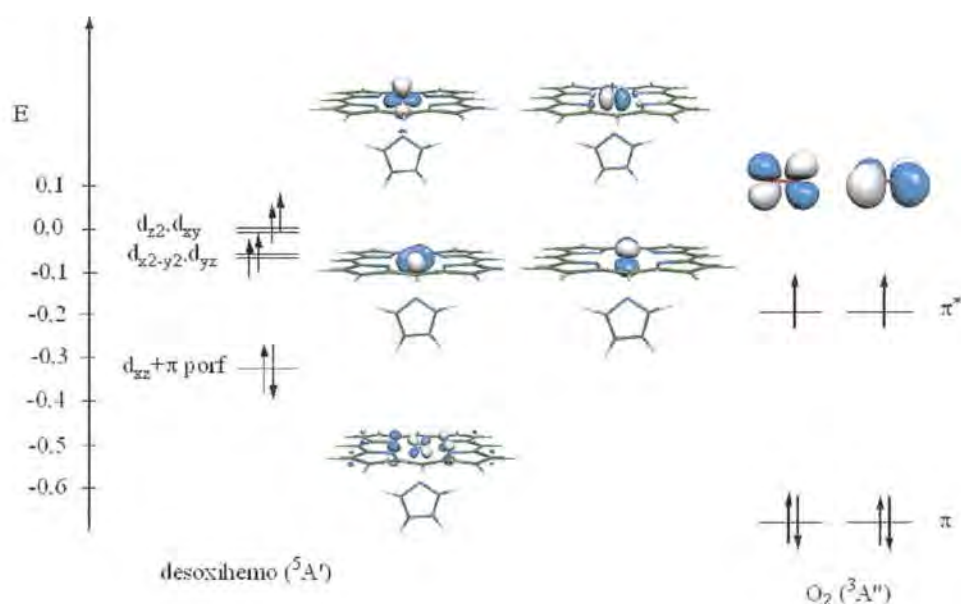


Figura 3.12. Diagrama de orbitales moleculares de los dos fragmentos constituyentes del complejo oxihemo. Las energías de los orbitales vienen dadas en hartree.

Los cálculos CASSCF/CASPT2 muestran claramente que el estado $^1A'$ es un estado multireferente en el que existen dos tipos de enlace entre el oxígeno y el hierro: un enlace de tipo σ entre el orbital d_{z^2} del Fe y el orbital π^* de simetría a' del oxígeno, y un enlace de tipo π entre el orbital d_{yz} del Fe y el orbital π^* de simetría a'' del oxígeno. Por otro lado, en este estado diamagnético, el orbital $d_{x^2-y^2}$ del Fe está doblemente ocupado, mientras que el orbital d_{xy} está vacío. Los cálculos realizados para el estado $^1A'$ concuerdan perfectamente con los resultados de Jensen y colaboradores²¹⁻²², por cuanto demuestran que el estado fundamental del oxihemo es un singlete multireferente en el que la configuración de Pauli ($Fe^{2+}-O_2$) y la configuración de Weiss ($Fe^{3+}-O_2^-$) presentan un peso similar.

El otro singulete que se ha calculado es el estado $^1A''$, que es un singulete de capas abiertas en el que un electrón desapareado reside en el orbital d_{xz} del Fe y otro electrón desapareado está localizado en el orbital π^* de simetría a'' del oxígeno. El estado $^1A''$ está por encima del estado $^1A'$ puesto que no presenta un enlace tipo π entre el Fe y el O_2 . En cuanto a la distribución de carga, dicho estado es también una mezcla de la configuración de Pauli y la de Weiss.

El estado $^3A'$ de menor energía se genera a partir de $^1A'$ una vez roto el enlace de tipo π entre Fe y O_2 presente en el estado fundamental. El estado $^3A''$ se forma a partir del estado $^1A'$ cuando uno de los dos electrones del orbital d_{xy} del Fe es promocionado al orbital $d_{x^2-y^2}$. La distribución de carga de los dos tripletes es consistente con una mezcla de las configuraciones $Fe^{2+}-O_2$ y $Fe^{3+}-O_2^-$.

El análisis de la estructura electrónica de los dos quintupletes muestra que ambos estados son estados de transferencia de carga, esto es, estados del tipo $Fe^{3+}-O_2^-$. En ambos quintupletes, el Fe tiene cinco electrones desapareados y el oxígeno tres electrones en sus dos orbitales π^* . La diferencia entre $^5A'$ y $^5A''$ es que en el primer caso, el electrón desapareado del O_2 se localiza en el orbital π^* de simetría a' , mientras que en el segundo caso, dicho electrón reside en el orbital π^* de simetría a'' . Así pues, los dos quintupletes pueden ser considerados como un anión O_2^- ($S=1/2$) acoplado antiferromagnéticamente a un ión Fe^{3+} ($S=5/2$). Los estados $^7A'$ y $^7A''$, a su vez, son los estados ferromagnéticos asociados a los anteriores quintupletes, y, por lo tanto, son también estados de transferencia de carga, que pueden tener una especial importancia en el mecanismo de unión reversible del oxígeno al grupo hemo debido a su proximidad al estado fundamental.

Después de haber presentado el análisis de la estructura electrónica de los estados de menor energía del complejo oxihemo, se presentan a continuación las curvas de potencial de varios de los estados electrónicos anteriores. El análisis de dichas curvas permitirá entender el mecanismo de la unión reversible del oxígeno al grupo hemo.

Las curvas de potencial de los estados $^1A'$, $^3A''$ y $^7A''$ se muestran en la Figura 3.13. Hay que advertir que el estado $^7A''$ de esta gráfica no se corresponde con el estado de transferencia de carga (Tabla 3.2) anteriormente citado, sino con el estado electrónico en que disocia el complejo oxihemo, esto es, el estado que deriva del acoplamiento ferromagnético entre $^5Fe^{2+}$ (o desoxihemo en el estado

quintuplete) y ${}^3\text{O}_2$. El estado ${}^3\text{A}''$ de la gráfica, por su parte, se corresponde con el estado ${}^3\text{A}''$ de la Tabla 3.2. Dicho estado triplete deriva del acoplamiento antiferromagnético entre ${}^5\text{Fe}^{2+}$ y ${}^3\text{O}_2$, de modo que, a largas distancias, los estados electrónicos ${}^7\text{A}''$ y ${}^3\text{A}''$ son degenerados. El estado ${}^1\text{A}'$ de la gráfica, por último, se corresponde con el estado ${}^1\text{A}'$ de la Tabla 3.2. Los productos de disociación de este estado son: ${}^3\text{Fe}^{2+}$ (o desoxihemo en el estado triplete) y ${}^3\text{O}_2$, acoplados antiferromagnéticamente. Todos los puntos de las curvas que se presentan en la Figura 3.13 han sido calculados mediante el método CASPT2 (la geometría del sistema en cada punto ha sido obtenida mediante una optimización con el funcional BP86), con un espacio activo con 16 electrones y 15 orbitales. Debido al alto coste computacional que implican estos cálculos, sólo se ha calculado el mínimo número de puntos para poder entender cuál es el mecanismo de la unión reversible del oxígeno al grupo hemo. Asimismo, sólo se han calculado las curvas de potencial de los estados electrónicos citados puesto que no es necesario incluir más estados electrónicos para entender el mecanismo objeto de estudio. La curva del estado ${}^5\text{A}''$ (nos referimos en estos momentos al estado asociado con el acoplamiento antiferromagnético entre ${}^5\text{Fe}^{2+}$ y ${}^3\text{O}_2$ en la zona de disociación, y no con el estado de transferencia de carga de la Tabla 3.2), por ejemplo, iría por la zona intermedia entre las curvas de los estados ${}^7\text{A}''$ y ${}^3\text{A}''$.

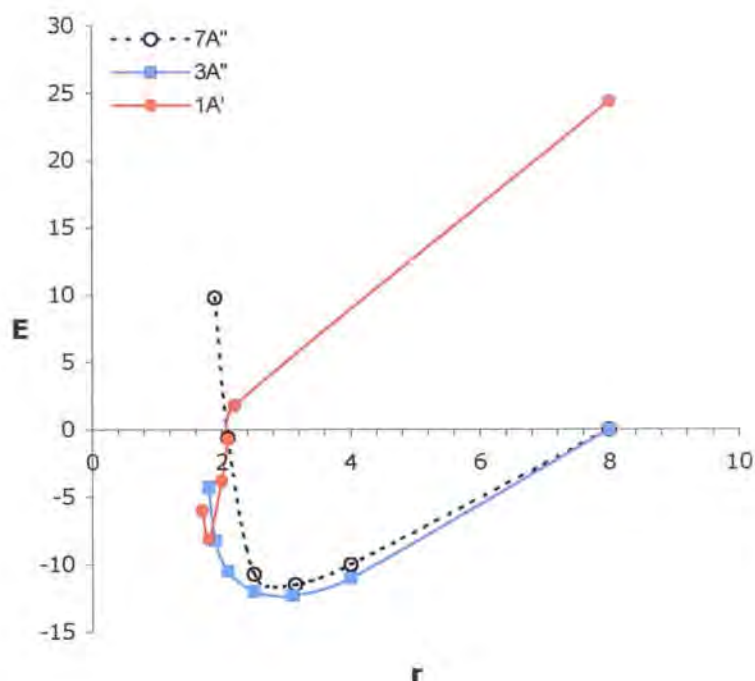


Figura 3.13. Curvas de potencial de los estados ${}^7A''$, ${}^3A''$ y ${}^1A'$ para la unión reversible del oxígeno al grupo hemo. La distancia Fe-O (r) viene dada en Angstroms, y las energías de interacción (E) en kcal/mol. Todas las energías están referidas a la energía del estado ${}^7A''$ a distancia de disociación.

Tal y como reflejan las curvas de la Figura 3.13, en la zona de disociación, los estados ${}^7A''$ y ${}^3A''$ son degenerados y el estado ${}^1A'$ está a 24.3 kcal/mol por encima de ellos. Este orden energético es debido al hecho de que el estado fundamental del sistema desoxihemo es un quintuplete (${}^5Fe^{2+}$).²³ El canal de entrada del oxígeno para su unión con el grupo hemo, tiene lugar, por consiguiente, a través de los estados ${}^7A''$ y ${}^3A''$. A medida que el oxígeno se acerca al hierro, el estado ${}^3A''$ se estabiliza en relación con el ${}^7A''$, y, por tanto, cabe esperar que el canal de entrada del oxígeno esté asociado con la curva de potencial del estado ${}^3A''$. Tanto la curva del estado ${}^3A''$ como la del estado ${}^7A''$ reflejan la existencia de un mínimo de Van der Waals. Este mínimo de van der Waals se halla a una distancia entre Fe y O_2 de 3.1 Å y está asociado con una energía de interacción de -13.6 kcal/mol para el estado ${}^7A''$.^{*} La existencia de este mínimo de van der Waals es de vital importancia para la cinética de la unión del oxígeno al grupo hemo por cuanto

^{*} Cuando se corrige el error de superposición de base (mediante un cálculo MP2 del estado ${}^7A''$), el valor de interacción se reduce a -5.3 kcal/mol. Los puntos de las curvas están calculados sin considerar la corrección del error de superposición de base. Las conclusiones cualitativas que se derivan del estudio de dichas curvas no variarían si se hubiera tenido en cuenta el error de superposición de base en todos los puntos.

posibilita que los puntos de cruce entre los estados $^3A''$ y $^7A''$ y el estado $^1A'$ estén situados por debajo de la energía de disociación. En concreto, la barrera energética que tiene que superar el sistema para ir desde el mínimo de van der Waals hasta el punto de cruce entre $^3A''$ y $^1A'$ es de 4 kcal/mol, aproximadamente*. Esta barrera energética por debajo del nivel de disociación, junto con el acoplamiento espín-órbita del hierro (que posibilita las transiciones entre superficies de potencial de diferente multiplicidad de espín), facilita enormemente la entrada del oxígeno y la consiguiente formación del enlace entre el hierro y el oxígeno en el estado $^1A'$.

Por otro lado, hay que recalcar que el punto de cruce entre $^3A''$ y $^1A'$ está localizado en la zona cercana (distancia entre Fe y O₂ de aproximadamente 2.0 Å) al mínimo del estado $^1A'$. Asimismo, las curvas de potencial de la Figura 3.13 reflejan que el mínimo del estado $^1A'$ es ligeramente más estable que los productos de disociación; en concreto, se halla a -8.1 kcal/mol por debajo del nivel energético de dichos productos. La consecuencia más importante de esta pequeña estabilización del mínimo del estado $^1A'$ y de su proximidad con el punto de cruce con $^3A''$ es que la barrera energética que tiene que superar el sistema para ir desde el mínimo de $^1A'$ al punto de cruce con $^3A''$ es muy pequeña. El hecho de que, en el mínimo del estado $^1A'$, el estado $^3A''$ esté situado a tan sólo 3.2 kcal/mol por encima del singulete (Tabla 3.2) corrobora esta afirmación. Una vez el sistema llega al punto de cruce, si la transición entre $^1A'$ y $^3A''$ tiene lugar, la disociación del oxígeno es muy rápida porque el estado $^3A''$ es disociativo (Figura 3.13) a cortas distancias. Cabe mencionar que llegaríamos a la misma conclusión si tuviéramos en cuenta los puntos de cruce de $^1A'$ con las curvas de potencial de los otros estados en que disocia el complejo oxihemo: el estado $^7A''$ (Figura 3.13) o el estado $^5A''$ (cuya curva iría por la zona intermedia entre las curvas de los estados $^7A''$ y $^3A''$). Se concluye, pues, que la existencia del mínimo de van der Waals, junto con la ligera estabilización del mínimo del estado $^1A'$ frente a los productos de disociación, y el carácter disociativo de los estados $^3A''$, $^5A''$ y $^7A''$ a distancias cortas favorecen que el proceso de unión del oxígeno al grupo hemo sea un proceso totalmente reversible.

* Los valores de las barreras deben ser considerados como valores aproximados puesto que los puntos de cruce son estimativos. Un verdadero punto de cruce requiere que dos estados tengan la misma energía a la misma geometría. En este apartado se ha considerado que una geometría se correspondía con un punto de cruce si la diferencia de energía entre los dos estados implicados era del orden de 2 kcal/mol. Evidentemente, localizar los puntos de cruce con mayor precisión requeriría un estudio mucho más detallado de las superficies de potencial de los diferentes estados electrónicos implicados. Incluso en ese caso la precisión no sería plenamente satisfactoria puesto que se estarían utilizando geometrías optimizadas a nivel DFT y no geometrías optimizadas a nivel CASPT2.

A pesar de no haber calculado las curvas de potencial de los estados de transferencia de carga de la Tabla 3.2., es lógico pensar que dichos estados activen otros canales de salida del oxígeno, debido a su proximidad energética con el estado fundamental $^1A'$.

Nótese que los resultados que se han presentado han sido calculados en fase gaseosa y en ausencia de los aminoácidos que rodean al grupo hemo en la hemoglobina o mioglobina. Es de esperar que el entorno de la proteína modifique ligeramente las curvas de potencial de la Figura 3.13. Incluso podría suceder que el mínimo de van der Waals hallado sea menos estable o desaparezca por efecto del entorno (de hecho, estos mínimos de van der Waals no han sido detectados hasta la fecha). No obstante, no creemos que las conclusiones cualitativas en relación a la reversibilidad de la unión-disociación del oxígeno al grupo hemo variaran con la inclusión en los cálculos del entorno de la proteína.

En definitiva, los cálculos multiconfiguraciones llevados a cabo ponen de manifiesto que el estado fundamental del complejo oxihemo es un singulete multireferente con un cierto grado de transferencia de carga desde el hierro al oxígeno. Asimismo se ha podido comprobar que existen varios estados excitados (algunos de ellos de transferencia de carga) muy cercanos en energía al estado fundamental. Dichos estados justifican los datos magnéticos y espectroscópicos del sistema oxihemo (dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética y del desdoblamiento cuadrupolar en los espectros Mössbauer) y son vitales para entender el mecanismo de unión reversible del oxígeno al grupo hemo. En referencia a este mecanismo, se ha visto que su reversibilidad es posible gracias a los siguientes factores: 1) la existencia de un mínimo de van der Waals del complejo oxihemo (la presencia de este mínimo provoca una disminución de las barreras energéticas de entrada del oxígeno); 2) el mínimo del estado de $^1A'$ no presenta una gran estabilización (sólo de 8.2 kcal/mol) respecto de los productos de disociación; y, 3) el carácter disociativo a cortas distancias de las curvas de potencial de los estados en que disocia el complejo oxihemo (los estados que derivan del acoplamiento entre $^5Fe^{2+}$ y 3O_2).

En el octavo artículo que se adjunta al final de la Memoria se puede leer una explicación más detallada de los resultados expuestos en este apartado.

Bibliografía

- [1] Miller, J. S.; Epstein, A. J. *Chem. Commun.* **1998**, 1319.
- [2] Brandon, E. J.; Rittenberg, D. K.; Arif, A. M.; Miller, J. S. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3376.
- [3] Rittenberger, D. K.; Arif, A. M.; Miller, J. S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **2000**, 3939.
- [4] Rittenberg, D. K.; Sugiura, K-i.; Sakata, Y.; Mikami, S.; Epstein, A. J.; Miller, J. S. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 126.
- [5] *Química de Coordinación*, Ribas, J. Ediciones Omega, S.A. Edicions Universitat de Barcelona, **2000**.
- [6] Brandon, E. J.; Kollmar, C.; Miller, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1822.
- [7] Perutz, M. F.; Fermi, G.; Luisi, B.; Shaanan, B.; Liddington, R. C.; *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 309.
- [8] Springer, B.A.; Sligar, S. G.; Olson, J. S.; Philips, G. N. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 699.
- [9] Momenteau, M.; Reed, C. A. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 659.
- [10] *J. Inorg. Biochem.* **2005**, Vol 9, Números 1 y 4. Estos números son números especiales dedicados a la interacción de moléculas diatómicas con el grupo hemo.
- [11] Pauling, L.; Coryell, C. D. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1936**, 22, 210.
- [12] Tsai, T. E.; Groves, J. L.; Wu, C. S. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 4306.
- [13] Spartalian, K.; Lang, G. J. *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 5375.
- [14] Gerothanassis, I. P.; Momenteau, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6944.
- [15] Oldfield, E.; Lee, H. C.; Coretsopoulos, C.; Adebodun, F.; Park, K. D.; Yang, S.; Chung, J.; Philips, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8680.
- [16] Rovira, C.; Kunc, K.; Hutter, J.; Ballone, P.; Parrinello, M. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8914.
- [17] Jensen, K. P.; Ryde, U. *J. Biol. Chem.* **2004**, 279, 14561.
- [18] Franzen, S. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, 99, 16754.
- [19] Vojtechovsky, J.; Chu, K.; Berendzen, J.; Sweet, R. M.; Schlichting, I. *Biophysics J.* **1999**, 77, 2153.
- [20] Cerdonio, M.; Congiu-Castellano, A.; Mogno, F.; Pispisa, B.; Romani, G. L.; Vitale, S. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1977**, 74, 398.
- [21] Jensen, K. P.; Roos, B. O.; Ryde, U. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, 99, 45.
- [22] Jensen, K. P.; Roos, B. O.; Ryde, U. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, 99, 978.
- [23] Huynh, B. H.; Papaefthymiou, G. C.; Yen, C. S.; Groves J. L.; Wu, C. S. *J. Chem. Phys.* **1974**, 61, 3750.

CAPÍTULO 4

INTERACCIÓN MAGNÉTICA EN COMPUESTOS POLINUCLEARES DE Cu^{II}

4.1 Interacciones magnéticas en el compuesto
 $[\text{Cu}_4(\text{aspartato})_2(\text{bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$

4.2 Interacciones magnéticas a través de ligandos puente derivados del *m*-fenileno

Los dos proyectos incluidos en este capítulo son el resultado de la colaboración con el grupo de investigación del Prof. Joan Ribas del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Barcelona. Los resultados de ambos proyectos son fruto de un esfuerzo multidisciplinar (tanto teórico como experimental) para racionalizar las interacciones magnéticas a través del enlace en compuestos polinucleares de Cu^{II}. La racionalización y el control de las interacciones magnéticas entre iones metálicos paramagnéticos es de vital importancia de cara a la aplicación tecnológica de los materiales que se preparan en el marco del Magnetismo Molecular.

El primer apartado del capítulo es un breve resumen del estudio llevado a cabo de las interacciones magnéticas presentes en el compuesto [Cu₄(aspartato)₂(bpy)₄(H₂O)₃](ClO₄)₄·2.5H₂O. El segundo apartado está consagrado a la racionalización de las interacciones magnéticas de dos Cu^{II} a través de un ligando puente de *m*-fenileno sustituido.

4.1. Interacciones magnéticas en el compuesto [Cu₄(aspartato)₂(bpy)₄(H₂O)₃](ClO₄)₄·2.5H₂O

La estructura cristalina de [Cu₄(aspartato)₂(bpy)₄(H₂O)₃](ClO₄)₄·2.5H₂O indica que en la celda unidad hay dos tetrámeros centrosimétricos [Cu₄(L)₂(bpy)₄(H₂O)₃]* junto con aniones perclorato y moléculas de agua. Como las estructuras de los dos tetrámeros (tetrámero A y tetrámero B) son muy parecidas, la discusión que sigue sólo se referirá al tetrámero A (su estructura se muestra en la Figura 4.1).

Tal y como se puede observar en la Figura 4.1, los iones Cu^{II} exhiben un entorno de coordinación de pirámide de base cuadrada, con el O(51) y O(10) en posiciones apicales. Cada ligando aspartato está unido a tres iones Cu^{II} diferentes a través de una coordinación carboxilato *syn-anti* (Figura 4.2)

* L se refiere al ligando aspartato, H₂N-CHCOO-CH₂-COO⁻

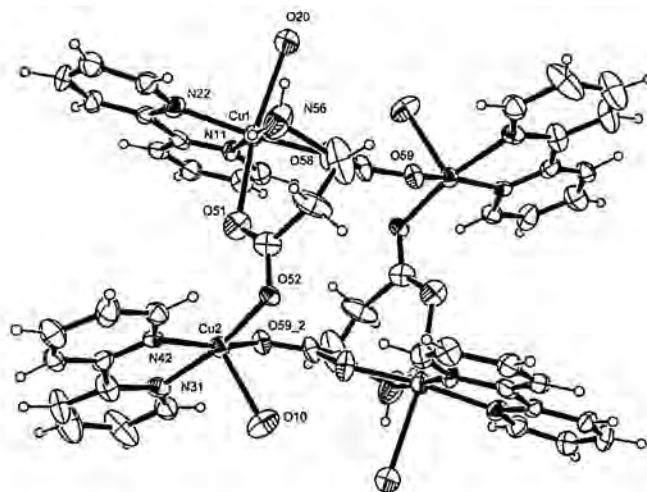


Figura 4.1. Estructura molecular del tetrámero A.

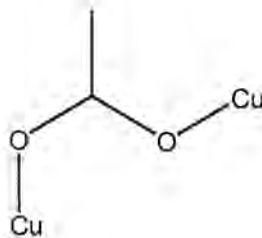


Figura 4.2. Esquema de la conformación *syn-anti* del ligando carboxilato

Las tres distintas vías de intercambio magnético intramolecular existentes en el tetrámero A se esquematizan en la Figura 4,3.

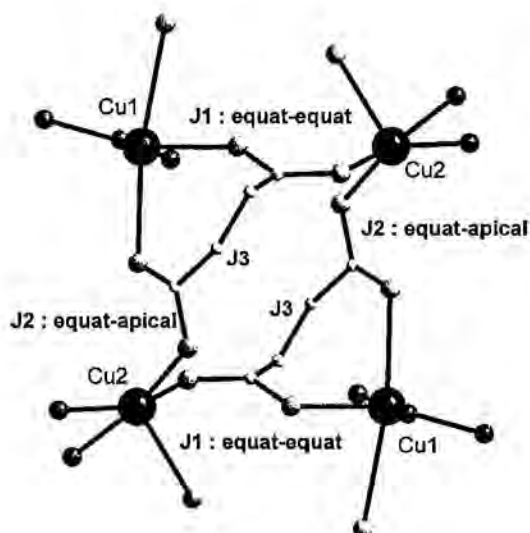


Figura 4.3. Esquema de las tres vías de intercambio magnético existentes en el tetrámero A. También se indica el modo de coordinación asociado a cada vía de intercambio.

El ajuste de la curva de susceptibilidad magnética del compuesto respecto de la temperatura proporciona los siguientes valores para las constantes de acoplamiento magnético: 8.38 cm^{-1} , -1.27 cm^{-1} y -0.5 cm^{-1} . La constante de acoplamiento J_3 , correspondiente a la vía de intercambio diagonal, tiene que ser, en principio, o bien cero o bien ligeramente antiferromagnética, puesto que el acoplamiento entre los dos iones Cu^{II} en esta vía tiene lugar a través de cuatro átomos de carbono, algunos de ellos saturados¹. En este sentido, es razonable que a J_3 se le asigne el valor de -0.5 cm^{-1} . El problema surge cuando se quieren asignar los valores a J_1 y a J_2 . La interacción entre los dos Cu^{II} en la vía de intercambio J_1 tiene lugar a través de un ligando puente carboxilato con modo de coordinación *syn-anti* (ecuatorial-euatorial), mientras que la interacción entre los dos Cu^{II} en la vía de intercambio J_2 tiene lugar a través de un ligando puente carboxilato con modo de coordinación *syn-anti* (ecuatorial-apical). Se sabe que la interacción magnética a través de estos modos de coordinación puede ser ligeramente ferromagnética o antiferromagnética². Por consiguiente, la asignación experimental de J_1 y J_2 no es totalmente unívoca: esto es, en base a los datos experimentales no se puede asegurar cuál de las dos vías de intercambio es la ferromagnética (8.38 cm^{-1}) y cuál es la antiferromagnética (-1.27 cm^{-1}), si bien es cierto que experimentalmente se sabe que valores absolutos mayores de J suelen corresponderse con la conformación ecuatorial-euatorial. Este es un caso, pues, en el que los datos de la susceptibilidad magnética no son suficientes para definir unívocamente la topología magnética del compuesto objeto de estudio.

A fin de establecer cuál es la topología magnética del compuesto $[\text{Cu}_4(\text{L})_2(\text{bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$, se han llevado a cabo una serie de cálculos DFT/B3LYP. Los cálculos se han efectuado para los dímeros $\text{Cu}_i\text{-L-Cu}_j$ ($i, j=1, 2$) en los que se puede dividir el tetrámero de $[\text{Cu}_4(\text{L})_2(\text{bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$. La base empleada para los cálculos es la base pVDZ de Ahlrichs, y los estados singulete han sido calculados empleando la metodología *broken-symmetry*. Los valores teóricos obtenidos para J_1 , J_2 y J_3 (para un Hamiltoniano del tipo $\hat{H} = -J\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B$) son 11.4, -3.8 y -1.5 cm^{-1} , respectivamente. Estos valores teóricos son muy parecidos a los valores experimentales y, lo que es más importante, permiten asignar sin ambigüedades qué vía de intercambio es ferromagnética y qué vía es antiferromagnética. Así pues, los cálculos permiten afirmar que la vía ecuatorial-ecuatorial (J_1) es ferromagnética y que la vía ecuatorial-apical (J_2) es antiferromagnética.

En definitiva, los resultados expuestos en este apartado demuestran que los cálculos teóricos constituyen una herramienta muy útil para analizar correctamente las propiedades magnéticas de determinados sistemas. En el noveno artículo que se adjunta al final de la Memoria se pueden leer otros detalles de interés en relación a este proyecto. Asimismo, el décimo artículo que se adjunta está dedicado a un análisis más exhaustivo de las propiedades magnéticas de $[\text{Cu}_4(\text{L})_2(\text{bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$. En concreto, en este artículo se dan los resultados de los cálculos de las constantes de acoplamiento del tetrámero B, se comprueba que las constantes de acoplamiento entre tetrámeros son nulas y se calcula la curva de susceptibilidad teórica, aplicando la metodología desarrollada por Deumal y colaboradores³, para comprobar la validez de los resultados teóricos obtenidos. La curva calculada reproduce la experimental correctamente, si bien hay diferencias, que se han atribuido a que la geometría del cristal está obtenida por difracción de Rayos X a temperatura ambiente.

4.2. Interacciones magnéticas a través de ligandos puente derivados del *m*-fenileno

En el campo del Magnetismo Molecular con interacciones a través del enlace, uno de los objetivos más importantes es la preparación de ligandos puente que permitan una interacción ferromagnética entre los centros paramagnéticos que unen. La existencia de dicha interacción ferromagnética no es, sin embargo, suficiente, puesto que el verdadero objetivo es que la interacción ferromagnética

sea lo más grande posible. Una posible estrategia para lograr este objetivo es estudiar detalladamente las propiedades de algún acoplador ferromagnético conocido para mejorar su capacidad de transmitir la interacción ferromagnética.

Este apartado se centra en la capacidad que presentan los *m*-fenilenos sustituidos (*m*-N- Φ -N) para actuar como acopladores ferromagnéticos entre iones Cu^{II}. Los *m*-fenilenos constituyen uno de los ligandos diamagnéticos conocidos capaces de transmitir sistemáticamente una interacción ferromagnética entre centros paramagnéticos. Es por ello por lo que un estudio detallado de este ligando puede resultar muy interesante de cara a la mejora de sus propiedades. Las propiedades del *m*-fenileno en el contexto de la transmisión de interacciones ferromagnéticas entre centros paramagnéticos de naturaleza orgánica han sido ampliamente estudiadas por Borden y colaboradores⁴. En lo que a centros paramagnéticos de naturaleza inorgánica se refiere no hay ningún estudio teórico de naturaleza general. De hecho, antes de nuestro trabajo, sólo Hendrickson y colaboradores⁵ y Fernández y colaboradores⁶ habían publicado sendos artículos sobre el acoplamiento de dos iones Cu^{II} a través de un derivado *m*-fenilénico. El primero de estos artículos es puramente experimental, mientras que en el segundo, se incluye un cálculo DFT del valor de *J* para el compuesto sintetizado.

El estudio sistemático de la capacidad de los *m*-fenilenos para transmitir un acoplamiento ferromagnético entre dos iones Cu^{II} requiere en primer lugar entender el distinto comportamiento magnético que exhiben el compuesto de Hendrickson y colaboradores⁵ (compuesto **1**) y el compuesto de Fernández y colaboradores⁶ (compuesto **2**). Los datos de la susceptibilidad magnética de **1**, [Cu₂(L1)₂] (la estructura de H₂L1 se muestra en la Figura 4.4) indican que la constante de acoplamiento entre los dos Cu^{II} es antiferromagnética, con un valor de -1 cm⁻¹.

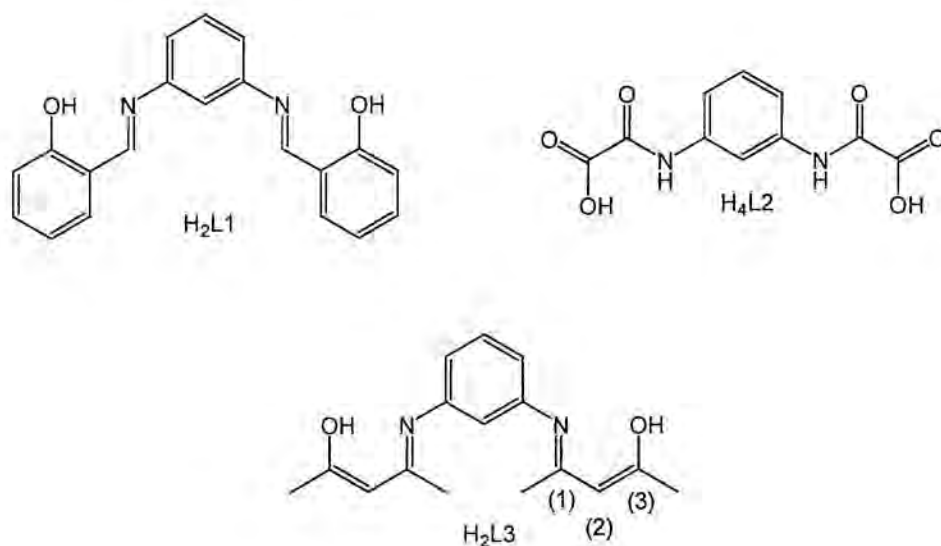


Figura 4.4. Estructuras de los ligandos de los compuestos 1, 2 y 3.

Por otro lado, el compuesto **2** presenta una constante de acoplamiento entre Cu^{II} de $+16.8 \text{ cm}^{-1}$, esto es, una interacción ferromagnética. La diferencia en el comportamiento magnético entre **1** y **2** no es fácil de entender a simple vista puesto que, en ambos casos, el ligando que une a los dos Cu^{II} es un derivado del *m*-fenileno. Los cálculos DFT realizados por Fernández y colaboradores⁶ confirman la interacción ferromagnética en **2**, con un valor teórico casi idéntico al experimental. Los cálculos DFT realizados para el compuesto **1** predicen que la constante de acoplamiento entre los dos Cu^{II} es ferromagnética con un valor de 1.7 cm^{-1} . La discrepancia existente entre el signo teórico y el signo experimental de la interacción magnética de **1** puede ser debida al hecho de que las interacciones intermoleculares antiferromagnéticas podrían haber enmascarado la interacción intramolecular ferromagnética en los experimentos de susceptibilidad magnética. A pesar de la contradicción entre el valor teórico y el valor experimental de la constante de acoplamiento de **1**, no hay duda de que en el compuesto **1**, la capacidad que tiene el *m*-fenileno para actuar como acoplador ferromagnético se ha visto sensiblemente reducida. La cuestión que debe uno plantearse, pues, es qué factores son los que determinan el comportamiento magnético diferente del *m*-fenileno en un caso y otro.

El primer grupo de factores susceptibles de desempeñar un papel importante son los aspectos estructurales. La diferencia estructural más llamativa entre **1** y **2** es que en el primer compuesto, los dos anillos bencénicos son paralelos pero están

desplazados uno con respecto al otro, mientras que en el segundo compuesto los dos anillos bencénicos están perfectamente apilados (Figura 4.5).

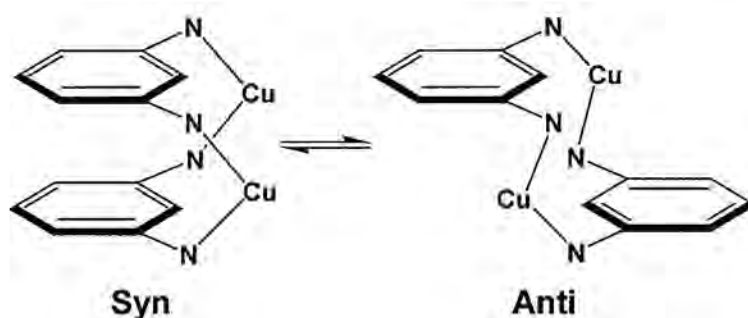


Figura 4.5. Esquema en el que se muestran las conformaciones adoptadas por los compuestos **1** (conformación anti) y **2** (conformación syn).

Si se admite que el mecanismo de interacción ferromagnética en estos dos compuestos es el de polarización de espín del sistema π del *m*-fenileno (tal y como proponen Fernández y colaboradores⁶ para el compuesto **2**), es razonable descartar de entrada que la posición relativa de los grupos bencénicos pueda desempeñar un papel importante. Otro factor estructural en el que difieren los compuestos **1** y **2** es el ángulo diedro que forman el plano del anillo aromático y el plano definido por el ligando quelato (Figura 4.6). Los valores promedio de estos diedros son de 52° (compuesto **1**) y de 74° (compuesto **2**). Para comprobar si el valor del ángulo diedro es un factor importante para la transmisión de la interacción ferromagnética, se ha calculado el valor de la constante de acoplamiento del sistema modelo de la Figura 4.6 para distintos valores de ángulos diedros y se ha obtenido la curva que se muestra en la Figura 4.6.

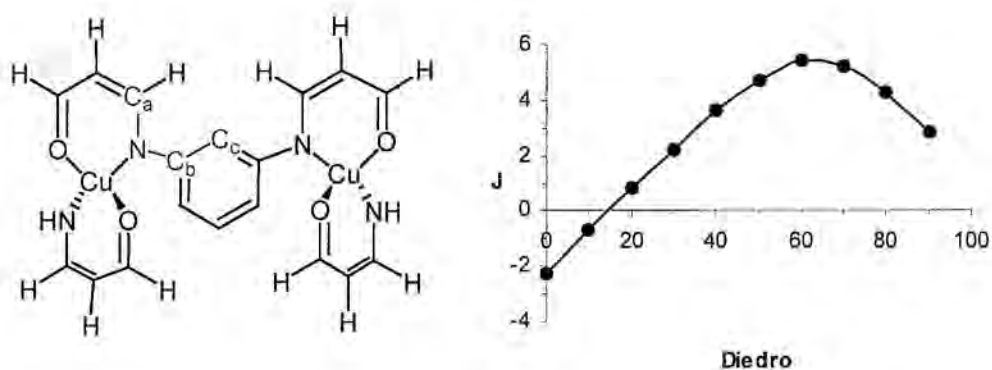


Figura 4.6. Representación gráfica (derecha) de la constante de acoplamiento magnético del sistema que se muestra en la izquierda en función del ángulo diedro C_a-N-C_b-C_c. La constante de acoplamiento magnético del sistema (*J*) viene dada en cm⁻¹ y el diedro en grados.

A raíz de dicha curva se concluye que el acoplamiento entre los dos Cu^{II} a través del ligando *m*-fenileno es ferromagnético para la mayoría de ángulos que se pueden obtener experimentalmente. El acoplamiento es antiferromagnético sólo para aquellos ángulos diedros cercanos a cero*. Estas predicciones teóricas, no obstante, son contrarias al comportamiento magnético del compuesto **1**, ya que dicho compuesto tiene un ángulo diedro promedio de 52° y presenta una interacción magnética cercana a cero. Este hecho sugiere, por ende, que existen otros factores, aparte de los estructurales, que ejercen una influencia notable en la capacidad que presenta el *m*-fenileno para transmitir una interacción ferromagnética.

El análisis de las densidades de espín de los átomos constituyentes del ligando derivado del *m*-fenileno para **1** y **2** revela que dichas densidades de espín de **1** son más bajas, en valor absoluto, que las de **2** (Figura 4.7).

* Cabe mencionar que este resultado es muy parecido al que obtuvieron Borden y colaboradores⁴ con sistemas cuyos centros paramagnéticos eran orgánicos.

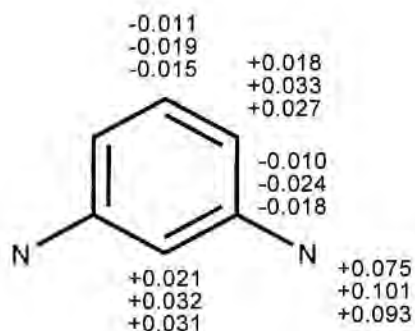


Figura 4.7. Densidades de espín de los átomos constituyentes del derivado del *m*-fenileno. Sólo se muestran los valores de la derecha porque los valores de la izquierda son iguales por simetría. Para cada átomo, los valores de arriba, del medio y de abajo corresponden a las densidades de espín de los compuestos **1**, **2** y **3**, respectivamente.

La comparación de las densidades de espín de **1** y **2** parece indicar que la intensidad del acoplamiento ferromagnético de los dos iones Cu^{II} depende del valor absoluto de las densidades de espín de los átomos del ligando puente. Si esto fuera así, bastaría con cambiar la estructura electrónica del ligando que une a los dos Cu^{II} para modular la intensidad del acoplamiento ferromagnético entre dichos iones.

Para comprobar si el acoplamiento magnético puede ser modulado mediante las propiedades electrónicas del ligando, se han llevado a cabo una serie de cálculos DFT para hallar el valor de la constante de acoplamiento magnético de un conjunto de sistemas obtenidos a partir de la estructura del compuesto **1**, preservando la parte *m*-N- Φ -N del ligando y cambiando los grupos laterales, de manera que favorezcan una u otra de las estructuras de resonancia de la Figura 4.8.

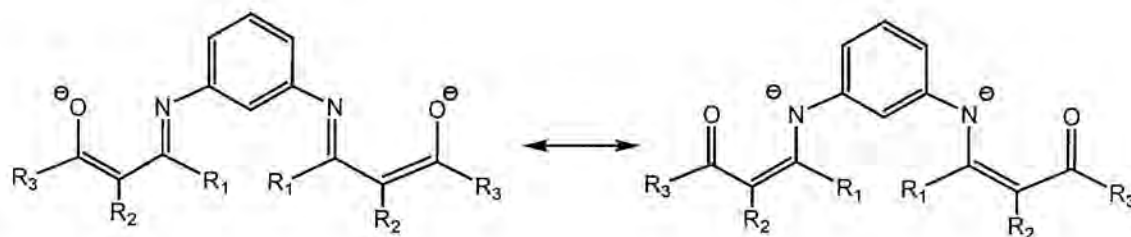


Figura 4.8. Estructura del ligando que se ha usado para evaluar la influencia de las propiedades electrónicas del ligando sobre la interacción ferromagnética entre los dos Cu^{II} del sistema. Se muestran las dos formas resonantes más importantes del ligando desprotonado.

En la Tabla 4.1. se recogen los sistemas estudiados y sus valores de J respectivos.

Modelo	Ligando	J
A	L_1 (R_2 y R_3 forman parte de un anillo bencénico, y $R_1=H$)	+1.7
B	$R_1=R_2=R_3=H$	+4.4
C	$R_1=R_3=CH_3$, $R_2=H$	+7.5
D	$R_1=F$, $R_2=R_3=H$	+12.3

Tabla 4.1. Sistemas modelo utilizados para evaluar la influencia del ligando sobre la constante de acoplamiento del sistema. Los valores de J vienen dados en cm^{-1} .

Los resultados de la Tabla 4.1 demuestran claramente que la magnitud de la interacción ferromagnética entre los dos Cu^{II} del sistema depende de la naturaleza del ligando. A pesar de que los cuatro sistemas tienen la misma geometría (la del compuesto **1**, o sistema A) y de que el fragmento del ligando que actúa como ligando puente entre Cu^{II} es el mismo en todos los sistemas, se deduce que las otras partes del ligando tienen un efecto muy notable en las propiedades magnéticas del sistema. A tenor de la naturaleza electrónica de los sustituyentes de los distintos ligandos de los sistemas de la Tabla 4.1, se puede inferir que la constante de acoplamiento ferromagnética del sistema aumenta a medida que se concentra mayor carga negativa en los átomos de nitrógeno del fragmento $m-N-\Phi-N$, esto es, se favorece la forma resonante de la derecha de la Figura 4.8. Esto es debido al hecho de que a mayor carga localizada en los nitrógenos, la energía de los orbitales atómicos ocupados de los nitrógenos aumenta, de manera que dicha energía se hace más semejante a la energía de los orbitales d de los Cu^{II} . Esto, a su vez, favorece que el orbital magnético de ambos iones Cu^{II} esté deslocalizado sobre el átomo de nitrógeno correspondiente, lo que implica que dicho orbital magnético pueda deslocalizarse sobre el sistema π del anillo bencénico, de modo que la interacción entre los orbitales magnéticos de los dos Cu^{II} sea mayor. Si se admite que en estos sistemas la contribución ferromagnética de la interacción magnética entre Cu^{II} es la dominante, es razonable pensar que a medida que la deslocalización sobre el sistema π (el sistema que actúa como puente entre los dos iones Cu^{II} , en este caso particular) aumente, la integral de intercambio entre los orbitales moleculares localizados ortogonales (modelo HTH, subapartado 1.3.2) adopte valores más elevados, y por consiguiente, el valor de J se haga más ferromagnético.

La síntesis del modelo C de la Tabla 4.1 (es decir, el compuesto dinuclear de Cu^{II} con el ligando H₂L3 de la Figura 4.4) proporciona la confirmación experimental de las predicciones teóricas de los cálculos DFT. La estructura cristalográfica de dicho compuesto (compuesto **3**) se muestra en la Figura 4.9.

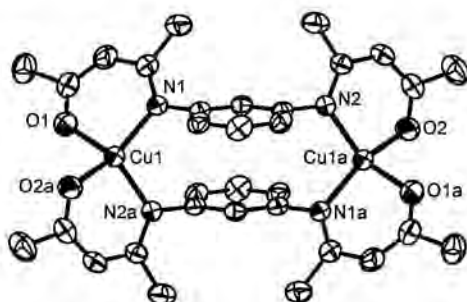


Figura 4.9. Estructura cristalográfica del modelo C. Los átomos de hidrógeno no se muestran.

La constante de acoplamiento magnético experimental del compuesto **3** es de 14.5 cm⁻¹. La diferencia entre este valor experimental y el valor predicho teóricamente para el modelo C es debida al hecho de que la geometría experimental difiere de la geometría empleada en el cálculo (la geometría del compuesto **1**). De hecho, cuando se calcula la constante de acoplamiento del modelo C con la geometría experimental del compuesto **3**, la constante de acoplamiento magnético resulta ser idéntica a la experimental. Por otro lado, la interacción ferromagnética del compuesto **3** es muy parecida a la del compuesto **2** (16.8 cm⁻¹), lo que se puede justificar teniendo en cuenta que las densidades de espín en el ligando puente de ambos sistemas son muy parecidas (Figura 4.7).

A pesar de que las predicciones teóricas de la Tabla 4.1 han permitido preparar un nuevo compuesto dinuclear de Cu^{II} con interacciones ferromagnéticas, hay que reconocer que la interacción ferromagnética obtenida no supera la hallada anteriormente para el compuesto **2**. Es por ello por lo que conviene seguir estudiando la capacidad que presenta el *m*-fenileno para actuar como acoplador ferromagnético; de esta forma, se pueden diseñar racionalmente nuevos ligandos que permitan incrementar la magnitud de la interacción magnética entre los dos iones Cu^{II}.

Tal y como se ha argumentado anteriormente, la constante de acoplamiento en los sistemas estudiados en este subapartado parece aumentar a medida que se concentra la carga negativa en el *m*-fenileno puente. Si dicha correlación es cierta, el aumento de la interacción ferromagnética entre Cu^{II} se podría lograr mediante la

síntesis de algún ligando puente que permitiera una mayor deslocalización de carga sobre el *m*-fenileno que la que permiten los ligandos analizados hasta el momento. En este sentido, los ligandos que se muestran en la Figura 4.10 podrían ser unos buenos candidatos, puesto que cuando pierdan dos protones para coordinarse a los iones Cu^{II} , es de esperar que la carga negativa se deslocalice preferentemente sobre los átomos de carbono del *m*-fenileno.

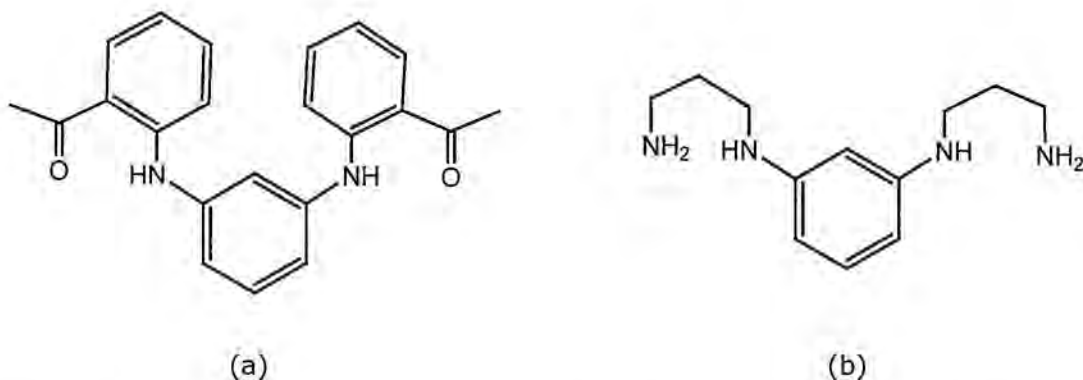


Figura 4.10. Dos posibles ligandos para mejorar las propiedades del *m*-fenileno como acoplador ferromagnético.

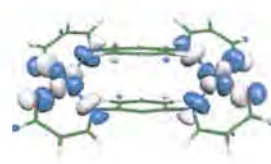
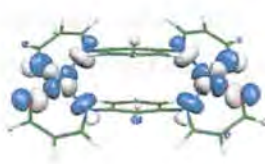
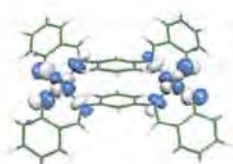
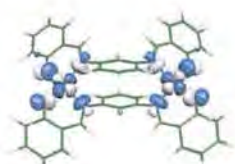
El valor calculado de la constante de acoplamiento magnético del compuesto $[\text{Cu}_2\text{L}_2]$ (modelo E, siendo L el ligando desprotonado (a) de la Figura 4.10) es de 39.1 cm^{-1} , lo que corrobora la hipótesis que se había planteado. El resultado más prometedor, no obstante, se obtiene en el caso del compuesto en el que el ligando (b) de la Figura 4.10 actúa como ligando puente; para este sistema (modelo F), el cálculo teórico de la constante de acoplamiento magnético proporciona un valor de 325.2 cm^{-1} . Este valor tan alto es debido al hecho de que para este ligando puente, las formas resonantes en las que las cargas negativas (que derivan de la desprotonación) se hallan en átomos distintos a los del anillo bencénico central tienen muy poca importancia. Nótese que este último valor supondría una interacción ferromagnética un orden de magnitud superior a los valores publicados hasta la fecha para compuestos dinucleares de Cu^{II} con ligando puente *m*-fenileno. Además, si se llegara a sintetizar este compuesto, la interacción ferromagnética resultante sería una de las más fuertes en compuestos de Cu^{II} .

En la Figura 4.11 se muestran los SOMOs de los diferentes sistemas estudiados en este subapartado. Esta figura permite visualizar cuán importante es la contribución del sistema π del *m*-fenileno en la transmisión de la interacción ferromagnética entre los iones Cu^{II} . A medida que dicha contribución aumenta en los SOMOs del sistema (y, en consecuencia, también aumenta la densidad de espín

en los átomos del anillo bencénico), la constante de acoplamiento magnético se hace más ferromagnética.

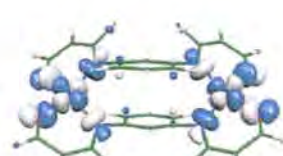
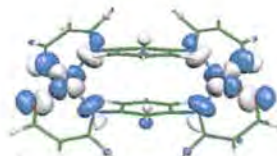
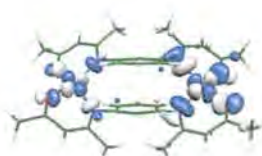
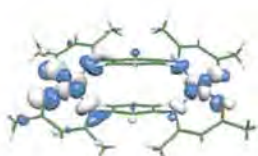
MODELO A; $J=1.7 \text{ cm}^{-1}$

MODELO B; $J=4.4 \text{ cm}^{-1}$



MODELO C; $J=7.5 \text{ cm}^{-1}$

MODELO D; $J=12.3 \text{ cm}^{-1}$



MODELO E; $J=39.1 \text{ cm}^{-1}$

MODELO F; $J=325.2 \text{ cm}^{-1}$

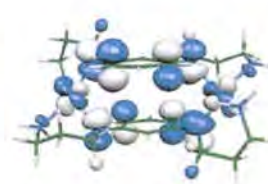
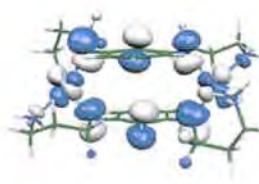
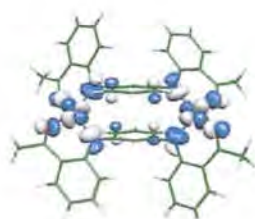
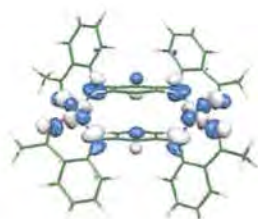


Figura 4.11. SOMOs de los distintos sistemas estudiados en este subapartado. Para cada sistema también se da el valor de la constante de acoplamiento magnético.

A modo de conclusión, se puede afirmar que los resultados de los cálculos DFT expuestos en este subapartado demuestran que el ligando puente $m\text{-N-}\Phi\text{-N}$ puede llegar a ser un acoplador ferromagnético muy eficaz en sistemas del tipo Cu^{II} -ligando puente- Cu^{II} . El análisis de los SOMOs de los compuestos estudiados sugiere que la eficacia del ligando $m\text{-N-}\Phi\text{-N}$ para actuar como acoplador ferromagnético depende de la contribución de los orbitales π de $m\text{-N-}\Phi\text{-N}$ en los

SOMOs del sistema. A mayor contribución de dichos orbitales tipo π , γ , en consecuencia, a mayor densidad de espín en los átomos constituyentes de m-N- Φ -N, mayor es la constante de acoplamiento ferromagnética del sistema. La densidad de espín en los átomos de m-N- Φ -N puede ser modulada experimentalmente mediante la síntesis de ligandos que favorezcan una acumulación de carga negativa en el anillo bencénico. El establecimiento de esta correlación ha permitido, por un lado, preparar un nuevo compuesto dinuclear de Cu^{II} con interacciones ferromagnéticas γ , por otro lado, predecir como se tienen que diseñar nuevos ligandos para aumentar la constante de acoplamiento magnético en un orden de magnitud.

En el undécimo artículo que se adjunta al final de la Memoria se pueden leer otros detalles de interés en relación a este proyecto.

Bibliografía

- [1] Mukherjee, P. S.; Maji, T. K.; Mostafa, G.; Ribas, J.; El Fallah, M. S.; Chaudhuri, N. R. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 928.
- [2] Rodríguez-Forteza, A.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Ruiz, E. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 627.
- [3] Deumal, M.; Bearpark, M. J.; Novoa, J. J.; Robb, M. A. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 1299.
- [4] Fang, S.; Ming-Shi, L.; Hrovat, D. A.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6727.
- [5] Hasty, E. F.; Wilson, L. J.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1834.
- [6] Fernández, I.; Ruiz, R.; Faus, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Journaux, Y.; Muñoz, M. C. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2001**, 40, 3039.

CONCLUSIONES

A continuación se enumeran las conclusiones más importantes de esta Tesis Doctoral, clasificadas según el capítulo al que pertenecen.

Mecanismo de la interacción magnética en polímeros de fullereno C₆₀

- El mecanismo más plausible capaz de justificar la presencia de momentos magnéticos en los polímeros de C₆₀ es el que asocia la generación de dichos momentos con la ruptura de uno de los dos enlaces C-C que mantienen unidos los fullerenos entre sí.
- La ruptura de uno de estos enlaces C-C implica la generación de un triplete (T₂), de manera que cada uno de los dos fullerenos unidos por dicho enlace C-C se convierte en una especie radicalaria.
- La ruptura de los enlaces C-C tiene lugar después de someter al polímero de C₆₀ a elevadas presiones y temperaturas.
- Los distintos tripletes T₂ que se generan en el sólido después del tratamiento de elevadas presiones y temperaturas están magnéticamente acoplados entre sí, puesto que se ha demostrado que los fullerenos C₆₀ pueden actuar como excelentes acopladores ferromagnéticos. En consecuencia, el mecanismo basado en la ruptura de enlaces C-C también es capaz de justificar que el polímero de C₆₀ se comporte como un imán de base molecular.
- El mecanismo basado en la generación de vacantes en las moléculas de C₆₀ no puede ser un mecanismo válido puesto que contradice varios datos experimentales, a saber: a) la energía necesaria para arrancar un átomo de C o un fragmento C₂ de un fullereno es mucho mayor que la energía interna que se estima que tiene un fullereno a la temperatura a la cual se llevan a cabo los experimentos; b) el estado fundamental de todos los isómeros de C₅₉ presenta un momento magnético nulo; c) existe un isómero de C₅₈ cuyo estado fundamental es un triplete, pero la interacción entre dos de estos isómeros de C₅₈ es de naturaleza antiferromagnética; y d) las moléculas de C₅₈ y C₅₉ no son estables frente a la pérdida de más átomos de carbono, en situaciones en las que éstas poseen una elevada cantidad de energía.
- El mecanismo basado en la formación de estructuras parcialmente abiertas del fullereno C₆₀ tampoco puede ser un mecanismo válido por varias razones: a) la energía necesaria para generar dichos isómeros con estructura parcialmente abierta

es mucho mayor que la energía interna que se estima que tiene un fullereno a la temperatura a la cual se llevan a cabo los experimentos; b) uno de los isómeros con estructura parcialmente abierta tiene un estado fundamental triplete, pero la interacción entre isómeros adyacentes es antiferromagnética; c) este último isómero no es estable frente a su transformación en un isómero diamagnético.

Estructura electrónica e interacción magnética en metaloporfirinas

- El análisis de las correlaciones magneto-estructurales de la familia de imanes de base molecular [MnTPP][TCNE] muestra que la constante de acoplamiento magnético entre [TCNE]⁻ y [Mn(por)]⁺ es antiferromagnética para todas las orientaciones relativas posibles entre una molécula y la otra.

- A medida que el ángulo entre los planos de [Mn(por)]⁺ y de [TCNE]⁻ disminuye, la constante de acoplamiento magnético se vuelve más antiferromagnética. El valor máximo de dicha constante está asociado con un ángulo entre planos de 30°.

- La variación de J en función de la orientación relativa entre [TCNE]⁻ y [Mn(por)]⁺ es muy compleja puesto que existe más de una vía de interacción magnética entre las dos especies; en particular, se ha podido comprobar que el SOMO del [TCNE]⁻ puede interaccionar con los orbitales d_{yz} , d_{xz} y d_{z^2} de la molécula [Mn(por)]⁺.

- El modelo de Kahn no es capaz de reproducir completamente las tendencias de los valores de J calculados con el funcional B3LYP, lo que pone de manifiesto que los métodos basados en primeros principios son los que deberían ser utilizados preferentemente para predecir las tendencias de los valores de J.

- El estado electrónico fundamental del complejo oxihemo es un singlete multireferente (¹A') en el que la configuración de Pauli (Fe²⁺-O₂) y la configuración de Weiss (Fe³⁺-O₂⁻) presentan un peso similar.

- Los estados excitados del complejo oxihemo se hallan extremadamente cerca en energía del estado fundamental. En concreto, en un rango de 7,5 kcal/mol se han hallado cuatro estados excitados, algunos de ellos de transferencia de carga. La presencia de estos estados excitados justifica los datos magnéticos y espectroscópicos del sistema oxihemo (dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética y del desdoblamiento cuadropolar en los espectros

Mössbauer) y es esencial para entender el mecanismo de unión reversible del oxígeno al grupo hemo.

- El análisis de las curvas de potencial de varios estados electrónicos del complejo oxihemo revela que los factores clave que determinan que el proceso de unión-disociación del oxígeno al grupo hemo sea totalmente reversible son: la existencia de un mínimo de van der Waals previo a la formación del enlace entre el hierro y el oxígeno; el carácter disociativo a cortas distancias de los estados en que disocia el complejo oxihemo (estados que provienen del acoplamiento entre $^5\text{Fe}^{2+}$ y $^3\text{O}_2$); y la ligera estabilización del mínimo del estado $^1\text{A}'$ frente a la energía de los productos de disociación.

Interacción magnética en compuestos polinucleares de Cu^{II}

- El sistema $[\text{Cu}_4(\text{aspartato})_2(\text{bpy})_4(\text{H}_2\text{O})_3]$ proporciona un ejemplo de la imposibilidad de asignar qué vías de interacción magnética son ferromagnéticas y cuáles son antiferromagnéticas basándose sólo en los datos de susceptibilidad magnética. Se ha demostrado que los cálculos teóricos constituyen una herramienta útil para establecer sin ambigüedades la topología magnética de sistemas en casos como éste.

- Los ligandos puente derivados del *m*-fenileno pueden llegar a ser excelentes acopladores ferromagnéticos en sistemas del tipo Cu^{II} -ligando puente- Cu^{II} .

- Existe una correlación entre la carga negativa acumulada en el anillo bencénico del *m*-fenileno y la constante de acoplamiento magnético entre Cu^{II} : a mayor carga negativa en el anillo bencénico, mayor es la constante de acoplamiento ferromagnética entre Cu^{II} .

- Dicha correlación, establecida mediante cálculos DFT, ha permitido sintetizar un nuevo compuesto dinuclear de Cu^{II} con interacción ferromagnética, y predecir cómo se tienen que diseñar nuevos ligandos para aumentar la constante de acoplamiento magnético hasta un valor de 325 cm^{-1} .

PUBLICACIONES

ARTÍCULO 1

"The origin of magnetic moments in compressed polymeric C₆₀ crystals". Jordi Ribas-Arino, and Juan J. Novoa. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 116, 587.

Magnetism in Compressed Fullerenes**The Origin of the Magnetic Moments in Compressed Crystals of Polymeric C₆₀*****Jordi Ribas-Ariño and Juan J. Novoa**

Makarova et al.^[1] reported that the rhombohedral phases of polymeric C₆₀ (*rh*-C₆₀) exhibit the typical properties of ferromagnets (magnetization hysteresis loops, saturation magnetization) up to 500 K, and this is a remarkable and puzzling performance for a purely organic molecular magnet (the previous highest critical temperature at atmospheric pressure was 36 K,^[2] which increased to 65 K on applying a pressure of 16 kilobars^[3]). These findings were later confirmed by Wood et al.^[4] on pristine C₆₀ at 9 GPa and 800 K. The origin of magnetism in *rh*-C₆₀ still lacks a solid explanation based on evidence, although the original authors suggested some possibilities. Here, on the basis of results from quantum-mechanical calculations, it is shown that under pressure the lowest energy state for a pair of 2+2 covalently linked C₆₀ molecules is a triplet T₂ state with only one

[*] J. Ribas-Ariño, Prof. J. J. Novoa
Departament de Química Física
Facultat de Química and CER Química Teòrica
Parc Científic, Universitat de Barcelona
Av. Diagonal 647, 08028-Barcelona (Spain)
Fax: (+34) 93-402-1231
E-mail: novoa@qf.ub.es

[**] This work was sponsored by the CEPBA-IBM Research Institute, as one of its cooperative research projects. We also thank the Spanish "Ministerio de Ciencia y Tecnología", and the Catalan CIRIT for grants which made this work possible (projects BQU2002-04587-C02-02 and 2001SGR-0044, respectively). J.R. also acknowledges Universitat de Barcelona and "Ministerio de Educación Cultura y Deportes" for the award of a Ph.D. grant.



Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.angewandte.org> or from the author.

interfragment C–C bond, in which the C_{60} molecules are doublets. Once formed at high pressure/temperature, the T_2 state is stable at ambient pressure, and radical centers can be found in the solid. When enough activated bonds are present in the solid, it can exhibit macroscopic magnetic properties.

At room temperature, the nonmagnetic *rh*- C_{60} phases form stacks of hexagonal planes (Figure 1).^[6,7] In each plane

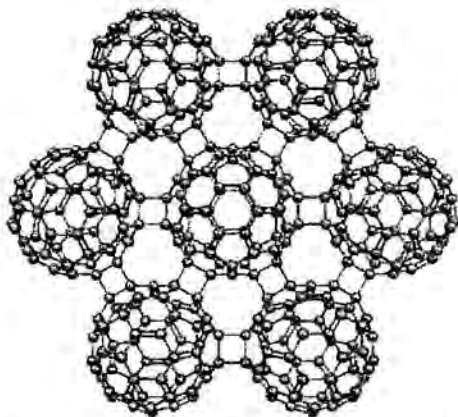


Figure 1. Structure of the planes of rhombohedral polymeric C_{60} .

the C_{60} molecules are joined to six neighboring C_{60} molecules by two C–C single bonds with a length of 1.68 Å.^[6] Each pair of bonds results from a [2+2] cycloaddition involving one [6,6] bond (at the junction of two hexagons) in each C_{60} molecule.^[8–10] No precise structural information is available on the structure of *rh*- C_{60} samples under pressure and at high temperature, although all evidence supports preservation of the C_{60} units and the presence of a layered structure.^[11,4]

The origin of the magnetic interactions^[11] in compressed *rh*- C_{60} is puzzling. Experimental data excluded that magnetism is due to O_2 adsorbed on the samples or the presence of small amounts of impurities.^[1,4,12] Recent experimental data^[4] also ruled out that the magnetic properties could be due to radical fragments formed by rupture of C_{60} molecules under the external pressure (the experiments showed that the formation of magnetic *rh*- C_{60} phases does not damage the C_{60} molecules). Therefore, we are left with what was considered by Palacio^[13] to be “the most basic and obvious question”: where do the magnetic moments in compressed *rh*- C_{60} come from? Some proposals were put forward by the original authors,^[1,4] without giving any solid evidence for their validity. This prompted us to carry out a systematic exploration, using quantum-chemical methods, of the changes undergone by C_{60} - C_{60} bonds when they are compressed, by searching for stable open-shell states.

Our main line of approach was that, at the macroscopic level, compression decreases the macroscopic volume, which, at the microscopic level, translates into a shortening of the intermolecular C_{60} - C_{60} bonds. Therefore, the possible structural and electronic changes induced by the external pressure in these bonds can be investigated by studying the shape of the potential energy curve of the C_{60} - C_{60} bonds in the short-distance region. In a first approach, we can explore the

changes in the simplest model representing C_{60} - C_{60} bonds of the *rh*- C_{60} planes, namely, the unsubstituted C_{60} - C_{60} dimer. These calculations were performed with the B3LYP density functional,^[14] as implemented in a parallel version of GAMESS.^[15]

The existence of magnetic interactions requires the presence of thermally accessible open-shell states. Therefore, we explored the shape of the potential energy curves for the most stable singlet (S_0), triplet (T_1), and quintet (Q_1) states (the geometry of the dimer was fully optimized at each point; in the S_0 , T_1 and Q_1 states the two C–C interfragment bonds are forced to be equal). To lower the computational cost we explored the curves in two steps: a full search was performed for a “half-ball” model of the C_{60} - C_{60} dimer; then, selective calculations on the whole C_{60} - C_{60} dimer were carried out on the physically relevant regions of the curves. The half-ball model is a $C_{32}H_{10}$ - $C_{32}H_{10}$ dimer obtained by removing one hemisphere from each ball of the C_{60} - C_{60} dimer along the equator and adding C–H bonds to equatorial C atoms where C–C bonds were present before the cut. It is designed to mimic the electronic structure in the [6,6] C atoms participating in the [2+2] cycloaddition (the optimum geometry of both dimers exhibit the same distribution of double and single bonds around the [6,6] C atoms, and the distances are similar (see Supporting Information). Both dimers were oriented as in the *rh*- C_{60} planes, the preferred orientation for the [2+2] cycloaddition of two C_{60} molecules.^[16,17]

Figure 2 shows the shape of the lowest energy singlet (S_0), triplet (T_1), and quintet (Q_1) potential energy curves calculated for the $C_{32}H_{10}$ - $C_{32}H_{10}$ dimer by using the B3LYP functional and the 3-21G basis set. The curves range from a longest C–C interfragment distance of 4 Å to a distance of 1.1 Å, for which the interaction energy is on the order of 300 kcal mol⁻¹. The compression of two isolated half-balls in their singlet S_0 ground state leads to formation of a doubly

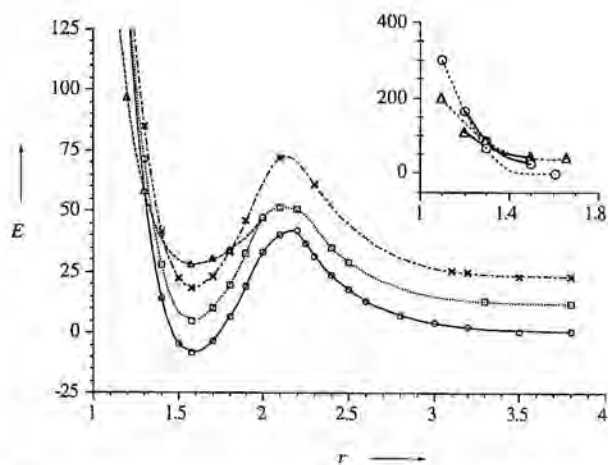


Figure 2. Potential energy curves for the $C_{32}H_{10}$ - $C_{32}H_{10}$ dimer in the singlet S_0 (circles), triplet T_1 (squares), triplet T_2 (triangles), and quintet Q_1 states (crosses). Inset: S_0 and T_2 curves for the C_{60} dimer in the region of S_0 - T_2 crossing, calculated at the B3LYP/3-21G and BLYP/plane wave levels (broken and solid lines, respectively). The energy E is given in kcal mol⁻¹, and the C–C interfragment distance r in angstroms.

C–C covalently linked $C_{32}H_{10}$ – $C_{32}H_{10}$ dimer after overcoming an activation barrier of about 40 kcal mol^{-1} (the structure of the $C_{32}H_{10}$ – $C_{32}H_{10}$ dimer and the activation barrier are similar to those found for compression of two C_{60} molecules^[18,19]). Each half of the $C_{32}H_{10}$ – $C_{32}H_{10}$ dimer (Figure 3) has the

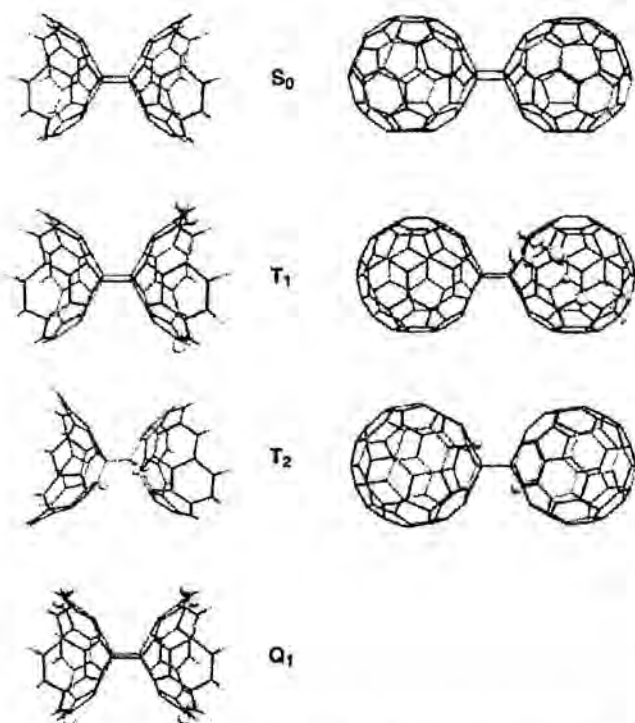


Figure 3. Optimum geometry of the S_0 , T_1 , T_2 , and Q_1 states of the $C_{32}H_{10}$ – $C_{32}H_{10}$ and C_{60} – C_{60} dimers. The spin distribution of some states is also shown (the 0.045 a.u. surface, a region of high spin distribution).

electronic structure of an isolated $C_{32}H_{10}$ (singlet), with alternating single and double bonds, with the exception of the [6,6] bonds involved in the [2+2] cycloaddition. When higher pressure is applied, the $C_{32}H_{10}$ – $C_{32}H_{10}$ dimer is forced to climb the repulsive wall of the S_0 curve, where it crosses the curve of the triplet T_2 state, but not the T_1 or Q_1 curves.

The lowest energy triplet (T_1) and quintet (Q_1) states are obtained by taking the S_0 state and converting C=C double bonds to C–C bonds without destroying the topology of the balls (T_1 dissociates into a $C_{32}H_{10}$ (triplet) and a $C_{32}H_{10}$ (singlet) fragment, while Q_1 dissociates into two $C_{32}H_{10}$ (triplet) fragments). The T_1 and Q_1 curves are nearly parallel to the S_0 curve at interfragment distances larger than the minimum, and their minima lie at similar C–C interfragment distances (1.586, 1.586, and 1.587 Å, for the S_0 , T_1 , and Q_1 states, respectively). This is an indication of similar electronic structures of the $C_{32}H_{10}$ (singlet) and $C_{32}H_{10}$ (triplet) fragments in the region of the [6,6] bonds involved in the [2+2] cycloaddition. As the S_0 , T_1 , and Q_1 curves never cross (Figure 2) the T_1 and Q_1 states cannot be responsible for the existence of magnetic interactions in compressed pristine C_{60} crystals.

The state responsible for the presence of magnetic interactions in the half-ball dimers is the T_2 triplet state. It is obtained when one of the two interfragment C–C bonds present in the S_0 state is broken and its two electrons are placed in a triplet disposition, one in each fragment (each $C_{32}H_{10}$ fragment of the T_2 state is a doublet). The T_2 triplet has a minimum at an interfragment C–C bond length of 1.590 Å (see Figure 2). There are two minimum-energy conformations: one in which the four [6,6] atoms involved in the [2+2] cycloaddition (C_1 – C_4) are in a *trans* disposition (C_1 – C_2 – C_3 – C_4 ca. 180°), and another in which they are in a *gauche* arrangement (C_1 – C_2 – C_3 – C_4 ca. 60°). In both minima the T_2 state is less stable than the S_0 , T_1 , or Q_1 minima (Figure 2). The transition from T_2 to S_0 , T_1 , or Q_1 is forbidden by the Frank–Condon principle, since the T_2 state has a rotational maximum for the C_1 – C_2 – C_3 – C_4 dihedral angle where the S_0 , T_1 , and Q_1 have minima (C_1 – C_2 – C_3 – C_4 0°). Consequently, overlap of the vibrational functions of T_2 with these of S_0 , T_1 , or Q_1 is negligible. The T_2 state becomes the ground state when the interfragment C–C distance is shorter than 1.3 Å, a fact that can be interpreted by stating that the energy required to compress the two fragments of the dimer is smaller when they are linked by one C–C bond than when they are linked by two. The T_2 and T_1 curves dissociate into the same fragments, that is, $C_{32}H_{10}$ (singlet) and a $C_{32}H_{10}$ (triplet).

Having determined the shape of the half-dimer curves, we then calculated the required points in the S_0 and T_2 curves of the C_{60} – C_{60} dimer to show the presence of a minimum in these curves and T_2 – S_0 curve crossing (the minimum obtained by full optimization; the crossing by single-point B3LYP/STO-3G optimization at three points, followed by a B3LYP/3-21G calculation of the energy). The optimum geometry and spin density for the S_0 , T_1 , and T_2 states of the C_{60} – C_{60} dimer are shown in Figure 3. The B3LYP/3-21G C_{60} – C_{60} S_0 and T_2 curves are shown in the inset of Figure 2. We found that 1) the S_0 and T_2 curves have a minimum, 2) the optimum geometries of the C_{60} – C_{60} dimers (Figure 3) are similar to those calculated for the half-ball model (in the S_0 state the optimum interfragment C–C distance is 1.611 Å in the half-ball dimer and 1.633 Å in the C_{60} – C_{60} dimer), 3) the T_2 and S_0 curves cross around 1.3 Å, and 4) the electronic structures of the T_2 states of the C_{60} – C_{60} and half-ball dimers are similar (Figure 3). We also found that the T_2 state has two minima, for C_1 – C_2 – C_3 – C_4 angles around 60° and 180° (the *trans* is $3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ more stable than the *gauche* conformation). The existence of T_2 – S_0 curve crossing was also found in DFT calculations with plane-wave basis^[20] on these C_{60} – C_{60} curves around the crossing region (see inset in Figure 2). Consequently, the magnetically active species in the C_{60} – C_{60} dimers are C_{60} molecules covalently connected by one C–C interfragment bond, in which each C_{60} molecule is a doublet coupled in a ferromagnetic fashion.

The previous results can now be used to understand the generation of magnetic interactions in compressed polymeric *rh*- C_{60} phases. As the structure of these phases is not currently known, we will only perform a qualitative analysis with the help of Figure 4. After an initial pressure is applied to pristine C_{60} , C_{60} – C_{60} bonds are formed in the S_0 state (light arrows in Figure 4). All electrons are paired, so these bonds are diamagnetic. When higher pressure is applied to the solid,

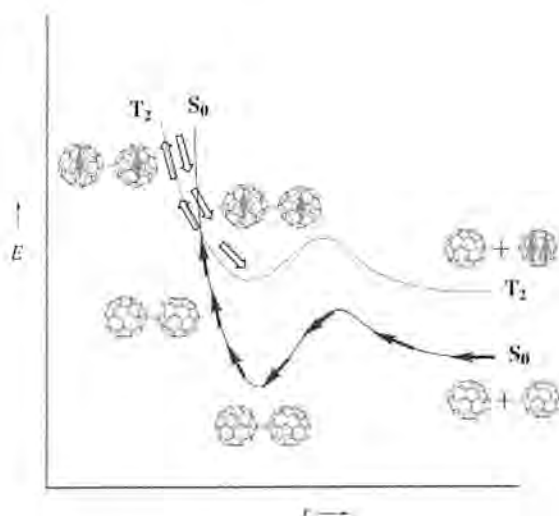


Figure 4. Graphical representation of the electronic and structural changes which take place when two C_{60} molecules in their ground state are compressed (follow the dark arrows). The molecules initially are on the diamagnetic S_0 surface (dark arrows). When enough pressure is applied they reach the S_0 - T_2 crossing point. There, some dimers cross to the ferromagnetic T_2 state (light arrows). When the pressure decreases, these ferromagnetic dimers go back to the S_0 - T_2 crossing point. Some remain on the ferromagnetic T_2 surface and reach the T_2 minimum. These bonds are magnetically active.

the C_{60} - C_{60} bonds are forced into the repulsive wall. At some point, the S_0 and T_2 curves cross, and thus some of the bonds can cross to the T_2 state and become magnetically active (dark arrows in Figure 4). Increasing the temperature makes it easier to reach the crossing point at lower pressures (by populating the appropriate excited vibrational states). When the pressure and temperature of the T_2 activated bonds is released they go down the T_2 curve. A percentage of them will remain in the T_2 state after passing through the S_0 - T_2 crossing point, and thus remain magnetically active, until they reach the T_2 minimum. The percentage of molecules in the T_2 state versus the S_0 state is small, a fact that agrees with the small density of magnetic moments in these solids. The molecules can remain in the T_2 state because jumping to the T_1 or S_0 states by emission of a photon is vibrationally forbidden (the latter is also spin-forbidden).

If enough bonds remain in the T_2 state, they allow the presence of continuous paths of T_2 magnetically active bonds, and macroscopic magnetic behavior is observed. We calculated the nature of the magnetic coupling for two adjacent C_{60} - C_{60} bonds in a C_{60} - C_{60} - C_{60} trimer in which the two end C_{60} fragments are doublet radicals, and the central one is a diradical). The ground state is a quintet or a singlet, depending on the *ortho*, *meta*, or *para* position of the lateral fragments, that is, adjacent T_2 bonds can couple ferro- or antiferromagnetically.^[21] Studies are underway to evaluate the probability of each type of coupling and the magnitude of the magnetic interaction.

In summary, *ab initio* calculations on C_{60} - C_{60} dimers indicate that the magnetically active species in compressed *rh*- C_{60} solids are C_{60} molecules participating in C_{60} - C_{60} bonds that are in their T_2 state. In this T_2 state the C_{60} molecules are

doublets covalently connected by one C-C interfragment bond. When enough C_{60} - C_{60} bonds are in this T_2 state, the magnetic interaction can propagate through the solid. Adjacent T_2 bonds can couple ferro- or antiferromagnetically, depending on their relative positions.

Received: June 11, 2003 [Z52118]

Keywords: *ab initio* calculations · fullerenes · magnetic properties

- [1] T. L. Makarova, B. Sundqvist, R. Hohne, P. Esquinazi, Y. Kopelevich, P. Scharff, V. A. Davydov, L. S. Kasherova, A. V. Rakhmanina, *Nature* **2001**, *413*, 716–718.
- [2] F. Palacio, G. Antorrena, M. Castro, R. Burriel, J. Rawson, J. N. B. Smith, N. Bricklebank, J. J. Novoa, C. Ritter, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2336–2339.
- [3] M. Mito, T. Kawae, K. Takeda, S. Takagi, Y. Matsushita, H. Deguchi, J. M. Rawson, F. Palacio, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1509–1512.
- [4] R. A. Wood, M. H. Lewis, M. R. Lees, S. M. Bennington, M. G. Cain, N. Kitamura, *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, L385–L391.
- [5] B. Sundqvist, *Adv. Phys.* **1999**, *48*, 1–134.
- [6] M. Núñez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau, O. Béthoux, M. Perroux, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 278–281.
- [7] C. H. Xu, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 274–277.
- [8] M. Prato, *J. Mater. Chem.* **2002**, *7*, 1097–1109.
- [9] *The Physics of Fullerene-Based and Fullerene-Related Materials* (Ed.: W. Andreoni), Kluwer, Dordrecht, **2000**.
- [10] *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 98–175, special issue on fullerenes.
- [11] For a good introduction to the magnetism of molecule-based materials, see: J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 399; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 385–415.
- [12] R. Höhne, P. Esquinazi, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 753–756.
- [13] F. Palacio, *Nature* **2001**, *413*, 690–691.
- [14] B3LYP is a density functional obtained by taking the three-parameter nonlocal exchange functional of Becke and the nonlocal correlation functional of Lee–Yang–Parr: A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [15] GAMESS, Revision 2000, M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. J. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363.
- [16] J. Kürti, K. Németh, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 119–125.
- [17] G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *257*, 583–586.
- [18] Experimental data: D. V. Konarev, S. S. Khasanov, A. Otsuka, G. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8520–8521.
- [19] Theoretical data on C_{60} and derivatives is reviewed in W. Andreoni, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 405–439.
- [20] These calculations were carried out on isolated C_{60} - C_{60} dimers by using CPMD-3.5.2 (J. Hutter et al., Copyright IBM Zurich Research Laboratory and MPI für Festkörperforschung, **1995–2001**) with the BLYP functional. The cutoff value was 35 Ry. The dimer was placed in a box large enough to avoid interaction between dimers. Full details of this calculation will be given elsewhere.
- [21] J. Ribas-Ariño, J. J. Novoa, *J. Phys. Chem. Solids*, accepted.

ARTÍCULO 2

"Broken inter-C₆₀ bonds as the cause of magnetism in polymeric C₆₀. A density functional study using C₆₀ dimers". J. Ribas-Arino, A. Curioni, W. Andreoni and J.J. Novoa. *J.Phys.Chem. A*, **2005**, 109 (23), 4979.

Broken Inter- C_{60} Bonds as the Cause of Magnetism in Polymeric C_{60} : A Density Functional Study Using C_{60} Dimers

Jordi Ribas-Ariño,[†] Alessandro Curioni,[‡] Wanda Andreoni,[‡] and Juan J. Novoa^{*,†,§}

Departament de Química Física, Facultat de Química, and CERQT, Parc Científic, Universitat de Barcelona, Av. Diagonal 647, 08028-Barcelona, Spain, IBM Research, Zurich Research Laboratory, 8803 Rüschlikon, Switzerland, and CEPBA-IBM Research Institute

Received: February 11, 2005; In Final Form: May 3, 2005

Bond breaking in C_{60} – C_{60} dimeric units is believed to play an important role in the onset of magnetism in 2D polymeric C_{60} . On the basis of density-functional theory, the calculations we present here provide further insight into this mechanism through a quantitative characterization of the bond-breaking processes in the isolated dumbbell-shaped C_{60} dimer. In particular, the analysis of the calculated potential energy surfaces for the low-lying singlet and triplet states identifies and locates the S_0 – T_2 crossing point, which is crucial for the transition to a magnetic state to take place under thermal conditions. These results also suggest a possible new approach to the production of magnetic polymeric C_{60} .

Since the discovery of ferromagnetic behavior in 2D rhombohedral polymeric C_{60} under high-pressure and high-temperature conditions,¹ a number of diverse experiments have been performed that provide solid support for such an unexpected observation.^{2–7} In particular, experimental evidence has been produced that indicates that magnetism is an intrinsic property of pristine C_{60} in this phase: it is not induced by impurities,^{2,3,6} and the radical centers responsible for it form without damaging the C_{60} cage.⁷

Despite several attempts to explain the onset and subsequent establishment of magnetic order, a complete understanding of its physical origin still requires further progress. A few contrasting models have been proposed to describe the mechanism generating the radical centers (e.g., the presence of structural defects such as atomic vacancies⁸ or open-cage C_{60} isomers^{9,10} and the partial breaking of intermolecular bonds, leading to states of higher spin multiplicity^{11,12}). In particular, two of us¹¹ have recently reported *ab initio* calculations of the C_{60} dimer, described using an approximate structural model, which is the smallest and most convenient system to use in studying the bonding in polymeric C_{60} solids. It was pointed out that under shortening of the intermolecular distance from equilibrium one of the two intermolecular bonds tends to break and that the character of the ground state simultaneously changes from singlet (S_0) to triplet (T_2). This naturally led to an appealing proposal for the mechanism responsible for the onset of magnetism in the condensed phase. However, now another step forward is mandatory, namely, the identification of the hypothesized¹¹ crossing between the S_0 and T_2 potential energy surfaces, which is the necessary condition for the rupture to take place in thermally triggered processes. Locating such a

crossing and estimating the energy profile of the transition are the scope of the investigation we present in this letter. Specifically, density-functional theory (DFT)¹³ calculations were performed to explore the most relevant regions of the potential energy surfaces (PES) of the S_0 , T_1 , and T_2 electronic states of the dumbbell C_{60} dimer,¹⁴ their stationary points, and the energy barriers for dimerization. Our results allow us to speculate on a possible scenario for the propagation of the excitation and also lead to suggestions for new methods to produce these magnetic nanostructures.

The DFT calculations we describe below were performed in the pseudopotential-plane-waves framework of the CPMD code¹⁵ using the BLYP¹⁶ approximation for the exchange-correlation functional, norm-conserving l -dependent pseudopotentials,¹⁷ and a cutoff of 55 Ry for the plane-wave expansion.¹⁸ This computational scheme has been extensively applied to the study of chemical and physical properties of fullerenes and fullerene derivatives.¹⁹ We also report on some results obtained in the all-electron scheme of the Gaussian 98 code²⁰ using different local Gaussian basis sets and the hybrid B3LYP²¹ prescription for the exchange-correlation functional. Clearly these are intended to give us an idea regarding the dependence (if any) of the results on the specific DFT implementation. The broken-symmetry approach²² was used to describe the singlet wave function in regions of the potential energy surface where the singlet wave functions are open-shell in nature (whenever bonds are partially or fully broken). The quality of the broken-symmetry DFT approach was tested: an extensive calculation of the PES of the S_0 electronic state of two ethylene molecules (made within the B3LYP/3-21G scheme) showed that the shape and main features of the PES calculated with the DFT methods are similar to those obtained with the multiconfiguration CASSCF method²³ using the same basis set.²⁴ They also allowed us to identify the most relevant regions of the PES to be investigated for the larger dimer.

* Corresponding author. E-mail: juan.novoa@ub.edu.

[†] Universitat de Barcelona.

[‡] IBM Research.

[§] CEPBA-IBM Research Institute (associate member).

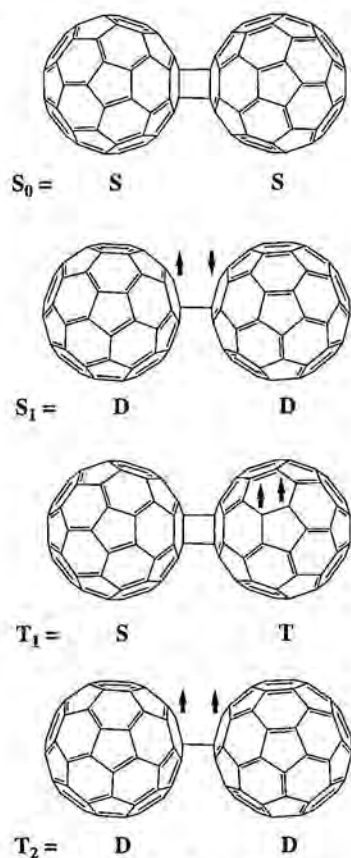


Figure 1. Structure of the S₀, S₁, T₁, and T₂ states.

Experimentally, the dumbbell-shaped C₆₀ dimers result from a [2 + 2] cycloaddition of two C₆₀ molecules when either light or pressure is applied to pristine C₆₀ crystals.^{25,26} Depending on the experimental conditions, multiple [2 + 2] cycloadditions may also take place, giving rise to either 1D chains or 2D polymers.²⁷ (So far, no 3D cases have been found.) In each of these cycloadditions, two new intermolecular C–C bonds are formed that connect the carbon atoms at the fusion of the six-membered rings ([6:6]) on each fragment. This configuration corresponds to the S₀ singlet ground state depicted in Figure 1. Studying the lowest T₁ and T₂ triplet states (Figure 1) is critical for the present study. Indeed, one can think of T₁ and T₂ as having been generated from the S₀ state after breaking one “double” bond in one of the C₆₀ cages (such that the two electrons are left in a triplet configuration) and one of the two intermolecular bonds, respectively. They are different triplet states (Figure 2); whereas in T₂ each C₆₀ unit holds one spin, experimental studies²⁸ showed that in T₁ the spin density is distributed over only one of two C₆₀ molecules, localized on opposite atoms along the equator (a distribution also found in the triplet state of C₆₀ fullerenes²⁹). Also, the lowest singlet excited state (S₁) (Figure 1) can be thought of as resulting from the homolytic rupture of one interfragment C–C bond as for the T₂ state, to which it is closely related. We found that the PESs of the S₁ and S₀ states are interconnected, by analogy to the scenario described by CASSCF calculations for the ethylene dimer.²³ From now on, we will refer to the lowest-energy singlet PES as S₀, although one has to keep in mind that the electronic structure evolves from S₀ to S₁ when the interfragment C–C distance is elongated.

After determining the configuration corresponding to the global energy minimum for each state, calculations proceeded by progressively changing the interfragment C–C distance. In

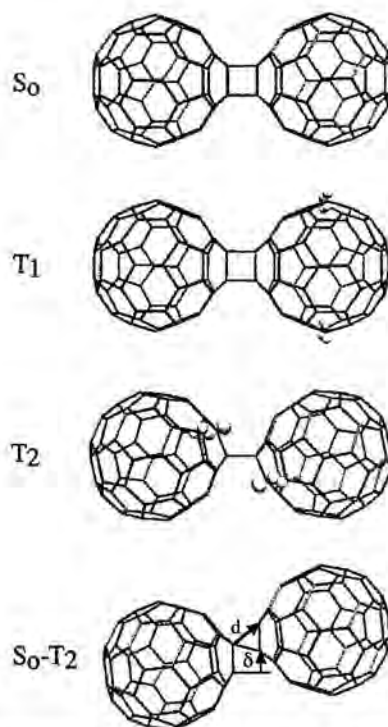


Figure 2. Geometry of the minimum-energy configurations of the S₀, T₁, and T₂ states. (In T₁ and T₂, the distribution of a spin density isosurface is also depicted.) Also represented is the geometry of the configuration of lowest energy where the S₀ and T₂ surfaces cross. (*d* and *δ* are the parameters that quantify the parallel drift motion of one C₆₀ fragment with respect to the other.)

TABLE 1: C₆₀ Dimer: Main Characteristics of the PES of the S₀, T₁, and T₂ Lowest Electronic States^a

state	<i>E</i> _{min}	<i>d</i>	<i>d</i> [6:6]	<i>E</i> [*] (exp)	<i>E</i> [*] (theory; this work)	<i>E</i> [*] (theory ^b)	<i>E</i> _F
S ₀	0	1.616	1.614	29 ^c , 30 ^d	29 (sy) 28 (asy)	44 (sy) 37 (asy)	27
T ₁	28.5 ^e	1.605	1.605	15 ^d	13 (sy)		21 ^f
T ₂	19	1.709	1.526		5 (asy)		11 ^f

^a For each state, *E*_{min}, *d*, and *d*[6:6] are the energy relative to the S₀ minimum, the interfragment C–C distance, and the [6:6] intrafragment distance (Figures 1 and 2) calculated for the optimized structure; *E*^{*} is the dissociation barrier; and *E*_F is the formation energy with respect to the two separate C₆₀ monomers in the appropriate state. (See the text.) All energies are in kcal/mol, and all distances, in Å. ^b Porezag et al. in ref 14. ^c Wang, Y.; Holden, J. H.; Bi, X.; Eklund, P. C. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 217, 3. ^d Reference 28a. ^e Experimental estimate is 34 kcal/mol (ref 28a). ^f The calculated energy of the lowest triplet state for the monomer is 35 kcal/mol above the singlet ground state.

Table 1, we report information on the properties of these states and some characteristics of the PES that we calculated and compare our results with those of previous calculations and especially with available experimental data. Moreover, a convenient representation of the PES is shown in Figure 3, which illustrates the potential energy curves for synchronous (S₀ and T₁) and asynchronous (T₂) approaches of the two C₆₀ molecules as a function of the shortest interfragment C–C distance (shown as solid lines that connect the C₆₀ units in Figure 1). Asynchronous curves corresponding to the S₀ and T₁ states have also been computed but are not plotted here, for the sake of clarity. Each point on these curves corresponds to a global optimization of the atomic coordinates under the constraint of a fixed value for the interfragment C–C distance. In the synchronous curves, the two interfragment C–C distances are forced to be the same length and the rest of the geometrical

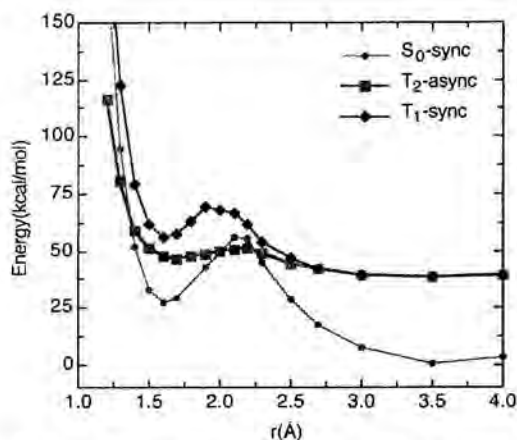


Figure 3. Potential energy curves for the dissociation of the dumbbell $C_{60}-C_{60}$ dimer into two C_{60} fragments. The zero of energy corresponds to two isolated C_{60} molecules in their singlet ground state.

parameters are fully optimized, whereas in the asynchronous curves only one interfragment C-C distance is fixed and the other is optimized together with the remaining geometrical parameters. The S_0 , T_1 , and T_2 states exhibit an energy minimum and an energy barrier towards the dissociation of the dimer into two C_{60} fragments. (S_0 dissociates into two C_{60} singlets in their S_0 ground state, whereas T_1 and T_2 both fragment into one C_{60} singlet and one C_{60} triplet.)

The main features of the curves plotted in Figure 3 can be summarized as follows: (1) The S_0 and T_2 curves cross at distances shorter than that of the equilibrium configuration as expected.¹¹ (2) The S_0-T_2 crossings that these curves seem to present in the region of the S_0 barrier are merely an artifact of the comparison of synchronous and asynchronous curves and do not exist when one examines the curves plotted over the 3D PES. (3) In all states, dimer formation is predicted to be endothermic (E_F values in Table 1). (4) In the S_0 and T_1 states, the energy minimum is found at close values of both relevant inter- and intramolecular distances, which in turn are almost identical; the situation is different and less symmetric for the T_2 state. (5) The barriers towards dissociation differ remarkably.

A few comments about the above points are instructive: (i) The nature of the dimerization process is endothermic,³⁰ which is consistent with the fact that milder conditions (200 °C, normal pressure) are required for depolymerization to occur than for polymerization (800 K, 9 GPa).³¹ (ii) The computed energy barriers for dissociation agree well with the available experimental data. (iii) The relative order between the states computed here differs from that obtained earlier using simple structural models¹¹ rather than the full-sized $C_{60}-C_{60}$ molecule.

From a physical point of view, the shape of the DFT curves in Figure 3 tends to confirm the validity of the mechanism proposed in ref 11 for the generation of magnetic moments, which does not require breaking the C_{60} cages. Indeed, they show that the application of pressure to pristine C_{60} induces a [2 + 2] cycloaddition reaction between adjacent C_{60} molecules to form a stable dimer (or higher oligomers, when more adjacent monomers are present) and suggest that for higher pressure a crossing between the S_0 and T_2 states may exist. However, the existence of the S_0-T_2 crossing still has to be proven; this requires the existence of a point on both the S_0 and T_2 curves that has the same energy at the same geometry.

The detailed analysis of the ethylene dimer surfaces as a function of the two interfragment C-C distances (within the 1.25–3.25 Å interval) revealed that no crossing existed along either a synchronous or an asynchronous pathway. Using these

results as a guide, we also searched for such a crossing in the PES of the C_{60} dimer, but again we were unable to locate one. The next natural option was to explore the region in which one of the C_{60} fragments drifts laterally relative to the other. The corresponding rearrangement of the intermolecular interactions is shown in Figure 2. This reaction is expected to be endothermic and activated (because two C-C bonds are broken and just one is created). Note that the electronic structure of the singlet in this region is that of the diradical S_1 . We computed the shape of the PES associated with the singlet and triplet T_2 states as a function of the interfragment C-C distance d and the drift δ . Our analysis identifies a crossing region and locates the lowest-energy crossing at $d = 1.503$ Å and $\delta = 1.45$ Å ($d[6:6] = 1.570$ Å), 75 kcal/mol above the S_0 ground-state energy.^{32–34} Moreover, the drift motion along the S_0 PES from the minimum to the crossing point requires an energy barrier to be overcome, which we estimate to be 109 kcal/mol. Interestingly, both of these energy values are much smaller than that estimated from experiment for the loss of a C_2 unit from a C_{60} cage³⁵ and are also smaller than the estimated barrier (125 kcal/mol³⁶) of a Stone-Wales rearrangement. Therefore, the creation of magnetic centers can take place at energies slightly below that needed for cage destruction and also below that associated with a competitive nondestructive process.

In summary, our investigation of the C_{60} dimers has confirmed and substantiated the basic steps of the mechanism proposed in ref 11 for the onset of ferromagnetic interactions in polymeric C_{60} . According to it, ferromagnetism can be induced when pressure is applied to the solid, and some of the $C_{60}-C_{60}$ units transform to a T_2 -like configuration that remains stable once pressure is released. The probability that this magnetic state undergoes radiative decay is expected to be small because in the isolated $C_{60}-C_{60}$ dimers the transition from the T_2 minimum to the S_0 ground state is spin-forbidden as well as vibrationally forbidden.¹¹ Therefore, a scenario emerges in which the presence of a sufficient number of $C_{60}-C_{60}$ units in a T_2 -like configuration combined with the existence of continuous ferromagnetic pathways accounts for the origin of macroscopic ferromagnetic properties. Our results also suggest new possible experimental procedures for the creation of ferromagnetic polymeric C_{60} . By irradiating a pristine C_{60} crystal, one could produce enough long-lived $C_{60}(T)$ molecules that under pressure may undergo the reaction $C_{60}(T) + C_{60}(S) \rightarrow C_{60}-C_{60}(T_2)$, thus generating a sufficient number of $C_{60}-C_{60}$ units in T_2 -like configurations. Under mild pressure conditions, the probability that units in T_1 -like configurations are created is expected to be negligible because their formation barrier in the dimer is higher than that required for the formation of the T_2 state. However, the probability that ferromagnetic interactions are triggered by photochemical activation from the $C_{60}-C_{60}$ units in S_0 -like conformations should be small because in the isolated dimer the S_0-T_2 transition is both spin- and vibrationally forbidden.¹¹

Acknowledgment. J.J.N. thanks his colleagues at the IBM Zurich Research Laboratory for their kind hospitality. His visit there was made possible by a grant from the Department of Universities, Research, and Information Society of the Generalitat de Catalunya. J.J.N. also thanks the computing resources allocated by the CEPBA-IBM Research Institute, CEPBA, and CESA to this work and the continuous financial support of the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología (project BQU2002-04587-C02-02) and Comissionat per a Universitats i Recerca, Generalitat de Catalunya (grant 2001SGR-0044).

References and Notes

- (1) Makarova, T. L.; Sundqvist, B.; Hohne, R.; Esquinazi, P.; Kopelevich, Y.; Scharff, P.; Davydov, V. A.; Kashevarova, L. S.; Rakhmanina, A. V. *Nature* **2001**, *413*, 716.
- (2) Höhne, R.; Esquinazi, P. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 753.
- (3) Wood, R. A.; Lewis, M. H.; Lees, M. R.; Bennington, S. M.; Cain, M. G.; Kitamura, N. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, L385.
- (4) Makarova, T. L.; Sundqvist, B.; Kopelevich, Y. *Synth. Met.* **2003**, *137*, 1335.
- (5) Narozhnyi, V. N.; Muller, K. H.; Eckert, D.; Teresiak, A.; Dunsch, L.; Davidov, V. A.; Kashevarova, L. S.; Rakhmanina, A. V. *Physica B* **2003**, *329–333*, 1217.
- (6) Han, K. H.; Speman, D.; Höhne, R.; Setzer, A.; Makarova, T.; Esquinazi, P.; Buz, T. *Carbon* **2003**, *41*, 785.
- (7) Wood, R. A.; Lewis, M. H.; Lees, M. R.; Bennington, S. M.; Cain, M. G.; Kitamura, N. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, L385–L391.
- (8) Andriotis, A. N.; Menon, M.; Sheetz, R. M.; Chernozatonskii, L. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 026801.
- (9) Kim, Y. H.; Choi, J.; Chang, K. J.; Tomanek, D. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 125420.
- (10) Chan, J. A.; Montanari, B.; Gale, J. D.; Bennington, S. M.; Taylor, J. W.; Harrison, N. M. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 041403. This work reports on the existence of open-cage structures where new inter- C_{60} links are formed. No net magnetization was found for these open-cage systems. However, when H atoms are added in some parts of the cages, ferromagnetic interactions are detected.
- (11) Ribas-Ariño, J.; Novoa, J. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 577. Ribas-Ariño, J.; Novoa, J. J. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 787.
- (12) Belavin, V. V.; Bulusheva, L. G.; Okotrub, A. V.; Makarova, T. L. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 155402.
- (13) Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: Oxford, U.K., 1994.
- (14) For previous work on this dimer in the S_0 state, see, for example Xu, C. H.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 274; Porezag, D.; Pederson, M. R.; Frauenheim, Th.; Köhler, Th. *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 14963; Kúrti, J.; Németh, K. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 119; Osawa, S.; Sakai, M.; Osawa, E. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1378; Ozaki, T.; Iwasa, Y.; Mitani, T. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *285*, 289.
- (15) *CPMD*, version 3.5.2. Copyright IBM Corporation 1990–2005, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997–2001.
- (16) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (17) Troullier, N.; Martins, J. L. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993.
- (18) The C_{60} – C_{60} dimer was placed in the center of an orthorhombic cell of dimensions (40; 24; 24) (au)³.
- (19) For a review, see Andreoni, W. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 405.
- (20) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A., Jr.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A. *Gaussian 98*; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1998.
- (21) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (22) Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737. Noodleman, L.; Davidson, E. R. *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 131.
- (23) (a) Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 405. (b) Bernardi, F.; Bottoni, A.; Olivucci, M.; Venturini, A.; Robb, M. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1617.
- (24) Similar agreement between the broken-symmetry and CASSCF potential energy surfaces have already been reported in the literature. See, for instance, Goldstein, E.; Beno, B.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6036.
- (25) Nuñez-Regueiro, M.; Monceau, P.; Rassat, A.; Bernier, P.; Zahab, A. *Nature* **1991**, *354*, 289. Rao, A. M.; Zhou, P.; Wang, K. A.; Hager, G. T.; Holden, J. M.; Wang, Y.; Lee, W. T.; Bi, X.-X.; Eklund, P. C.; Cornett, D. S.; Duncan, M. A.; Amster, I. *J. Science* **1993**, *259*, 955.
- (26) Wang, G.-W.; Komatsu, K.; Murata, Y.; Shiro, M. *Nature* **1997**, *387*, 583.
- (27) Nuñez-Regueiro, M.; Marques, L.; Hodeau, J.-L.; Béthoux, O.; Perroux, M. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 278.
- (28) (a) Bachilo, S. M.; Benedetto, A. F.; Weisman, R. B. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9845. (b) Yamaguchi, S.; Funayama, T.; Ohba, Y.; Paul, P.; Reed, C. A.; Fujiwara, K.; Komatsu, K. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *363*, 199.
- (29) Wasielewski, M. R.; O'Neil, M. P.; Lykke, K. R.; Pellin, M. J.; Gruen, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2772.
- (30) Previous B3LYP/3-21G calculations (Scuseria, G. E. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *257*, 583) pointed to the instability of the dimer. However, we found that this is an artifact due to the use of small Gaussian basis sets, which can be corrected using larger basis sets (e.g., at the B3LYP/6-31G-(d) level E_f is 2.6 kcal/mol).
- (31) Makarova, T. L. *Semiconductors* **2001**, *35*, 257.
- (32) In the Landau–Zener model, the S_0 – T_2 crossing probability is proportional to the spin–orbit coupling matrix element between the S_0 and T_2 states, the velocity of the system in the crossing region, and the difference between the gradients of the S_0 and T_2 potential energy curves in that crossing point. We have computed the spin–orbit coupling matrix element in the S_0 – T_2 crossing point for the ethene dimer and a $C_{18}H_{12}$ dimer built from the C_{60} dimer by selecting all C=C units that constitute the 6:6 bond involved in this dimer [2 + 2] cycloaddition, its fused six-membered rings, and the two five-membered rings attached to them (the external C=C units were also included in the model). Hydrogen atoms were attached to the broken C–C bonds to saturate them. At the CAS(6,6)/3-21G level, the S_0 – T_2 spin–orbit couplings for these two dimers were estimated to be 0.33 and 0.16 cm^{-1} , respectively, which are small but nonnegligible values. The procedure outlined in ref 33, as implemented in GAMESS (ref 34), was employed.
- (33) Matsunaga, N.; Koseki, S.; Gordon, M. S. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 7988.
- (34) Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S. J.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347.
- (35) Wurz, P.; Lykke, K. R. *Chem. Phys.* **1994**, *184*, 335.
- (36) Yi, J.-Y.; Bernholc, J. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 8634.

ARTÍCULO 3

"Evaluation of the capability of C60 fullerene to act as a magnetic coupling unit".
Jordí Ribas-Arino, and Juan J. Novoa. *J. Phys. Chem. Solids.*, **2004**, 65, 787.

Evaluation of the capability of C₆₀-fullerene to act as a magnetic coupling unit

Jordi Ribas-Ariño, Juan J. Novoa*

Departament de Química Física, Facultat de Química and CER Química Teórica, Park Científic, Universitat de Barcelona, Av. Diagonal 647, Barcelona E-08028, Spain

Received 10 June 2003; revised 1 September 2003

Abstract

The ability of C₆₀-fullerene to act as a magnetic coupling unit between radical centers has been evaluated using ab initio CAS(4,4) theoretical method. The results indicate that functionalized C₆₀-fullerenes have a very good potential to couple radical centers. Depending on the relative position of the two radical centers, the resulting interaction is ferro or antiferromagnetic. This suggests the use of these units as ferrocoupler or antiferrocoupler units, to obtain new families of radicals, or even polymeric structures.

© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: A. Fullerenes

1. Introduction

The recent report, by various authors [1,2], of the presence of magnetic interactions in pressed pristine C₆₀-fullerene has been puzzling in many aspects, the most fundamental one being the origin and mechanism of this magnetic interaction. These authors were able to show that such magnetic interaction was present after relaxing the pressure to ambient values up to very large temperatures (critical temperature around 500 K), and that the origin of the interaction was not due to contamination of the pristine C₆₀-fullerene by other radicals or by decomposition of the C₆₀-fullerene molecules into smaller fragments having radical properties. They discarded these options and concluded that it was a property associated to unbroken C₆₀ structures. Particularly, it is found in the rhombohedral phases of C₆₀-fullerene solids, whose structure is the result of piling up the hexagonal planes shown in Fig. 1 [3,4]. The studies undertaken by these authors indicate that the magnetic interactions are localized in these planes.

The existence of magnetic interactions in these planes is far from trivial. Within each plane all C₆₀-fullerene balls are covalently linked to six other balls by means of two covalent C–C bonds. Each pair of C₆₀-fullerene balls (hereafter,

the C₆₀–C₆₀ pair) is linked by two C–C bonds resulting from a 2 + 2 cycloaddition. The ground state of this 2 + 2 condensation is known to be a closed shell state (S₀), where all electrons are coupled diamagnetically (that is, no radicals are possible). However, ab initio computations on C₆₀–C₆₀ pairs have shown [5] that under the influence of an external pressure which forces the C–C bond to become shorter, after some distance, there is a triplet state which becomes more stable than the diamagnetic S₀ state. We have named this state the T₂ state, as at the S₀ equilibrium distance is the second more stable triplet. The T₂ triplet of the C₆₀–C₆₀ pair has a structure (Fig. 2) in which one of the two covalent C–C bonds has been broken while the other is preserved, and each of the C₆₀ molecules becomes a doublet radical molecule. The spin density in this T₂ state is strongly localized on the two carbon atoms of the broken C–C bond. At the geometry of the T₂ state the S₀ lies below in energy but, due to restrictions imposed by the Frank–Condon principle it does not jump to the S₀ state (at the coplanar geometry of the S₀ state the T₂ state presents a transition state for the C–C rotation) [5]. Consequently, T₂ is a long life state. The nearest open-shell singlet (the S₁ state) lies above the T₂ state as its formation requires breaking a C=C bond in one of the C₆₀ cages of the C₆₀–C₆₀ pair. This explains the ferromagnetic character of the C₆₀–C₆₀ pair interactions [5].

The existence of C₆₀ doublet radicals after some pressure is applied to the units justifies the existence of magnetic

* Corresponding author. Fax: +34-93-402-1228.

E-mail address: novoa@qf.ub.es (J.J. Novoa).

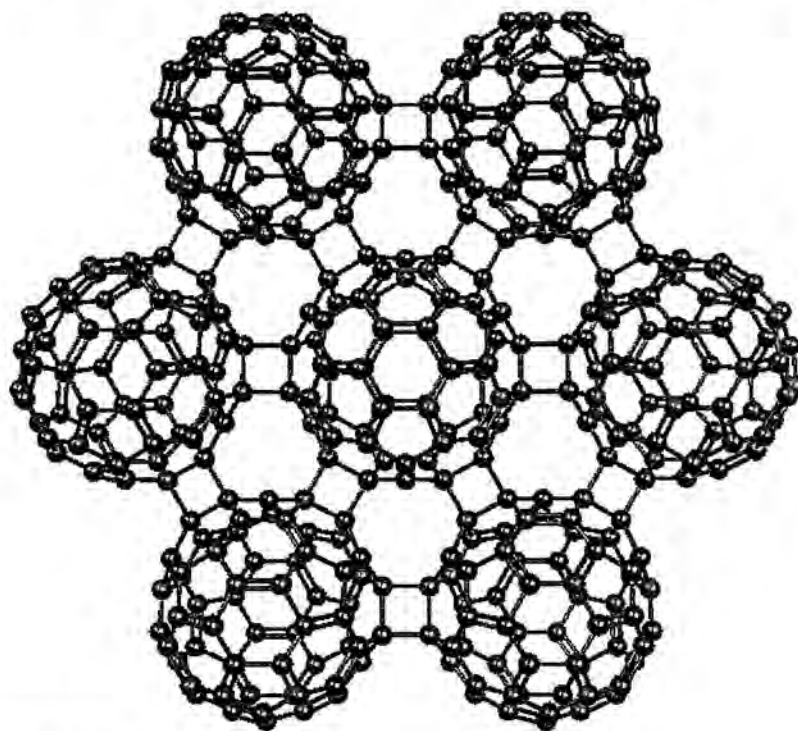


Fig. 1. Structure of the planes of Rhombohedral polymeric- C_{60} as found in the crystal. Each C_{60} molecule is covalently linked to six adjacent ones, in each case by means of two covalent C–C bonds.

units [5], a necessary condition for the existence of magnetic interaction in the pressed polymeric C_{60} -fullerene solids. However, the presence of bulk magnetism on a solid requires that the C_{60} doublet radicals are connected all over the solid, that is, it requires of the presence of units of the type depicted in Fig. 3, propagated along the planes. These C_{60} – C_{60} – C_{60} units can be seen as two C_{60} doublet radicals connected to a C_{60} diradical, that is, as a *radical–diradical–radical* system. The central C_{60} diradical can be seen as a magnetic coupler of the two C_{60} – C_{60} magnetic interactions connected to it. As the C_{60} – C_{60} units present a high spin character (their interaction is ferromagnetic) the nature of the overall interaction of the C_{60} – C_{60} – C_{60} units will depend on whether the central C_{60} unit stabilizes a high spin coupling of the two triplet C_{60} – C_{60} pairs (i.e. is a ferrocoupler), or stabilizes the low spin case (and acts as an antiferrocoupler). It is possible that the middle units do not allow the coupling of the two triplets,

and the two states become degenerate. Consequently, one has to evaluate the nature of coupler of the central C_{60} diradical units. This is the main aim of this report, done by performing *ab initio* CASSCF calculations on the appropriate model system. We will use this method in conjunction with a complete-active-space of determinants (hereafter, we will indicate these type of calculations as CAS calculations),

2. Computational details

The C_{60} – C_{60} – C_{60} trimer of Fig. 2 is the result of two 2 + 2 cycloaddition of the lateral C_{60} -fullerene molecules to the central C_{60} -fullerene. After the two 2 + 2 cycloaddition the groups added to the central C_{60} are placed in *ortho*, *meta*, or *para* positions (Fig. 2 shows the *para* case; notice that there is only a *para* conformer while there are two *ortho* and two *meta* conformers). As the properties of

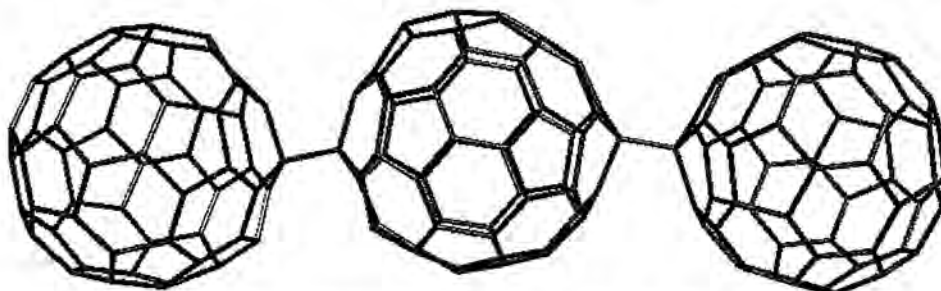


Fig. 2. Structure of the *para*-conformation of the C_{60} – C_{60} – C_{60} trimers.

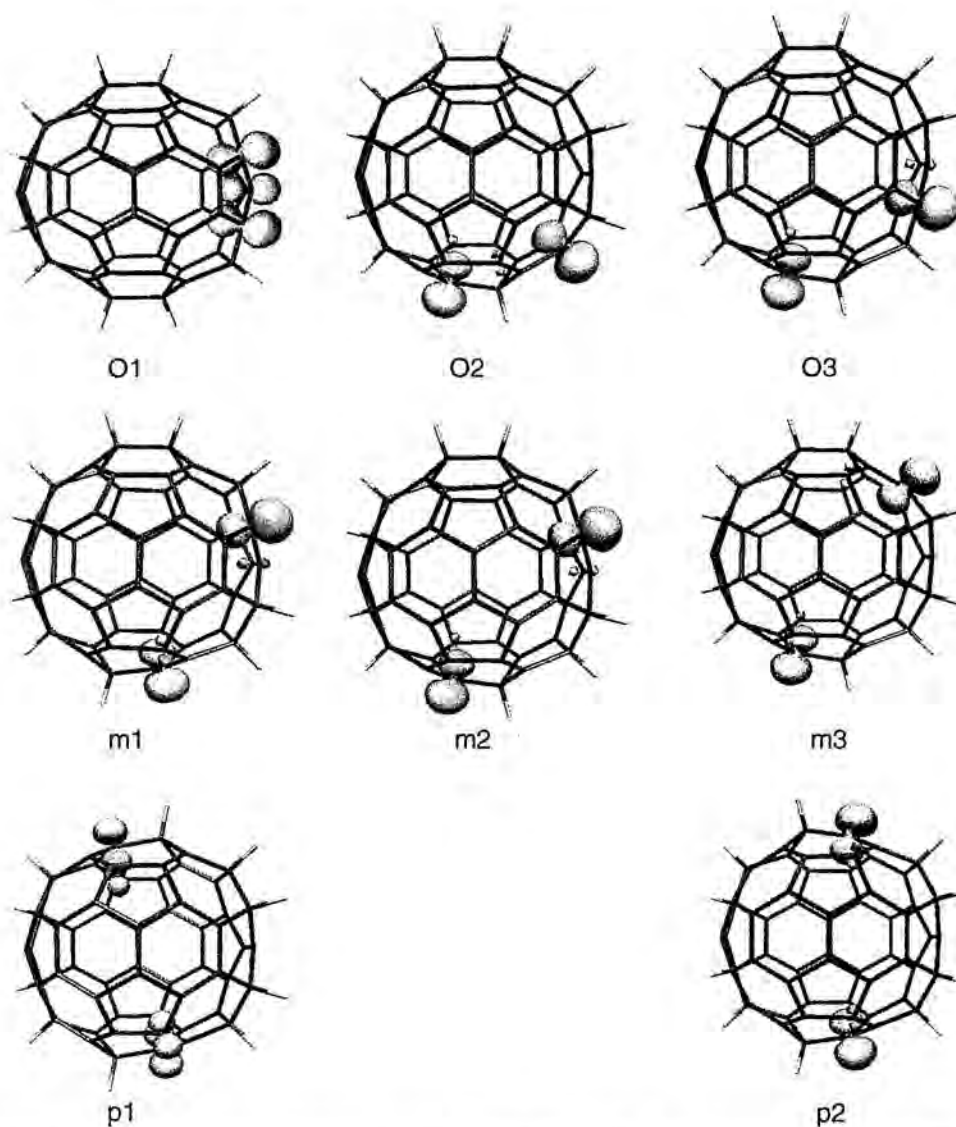


Fig. 3. Optimized structure and spin distribution of all the inequivalent configurations of the $C_{60}H_{10}$ diradicals (see text) computed at the CAS(2,2)/3-21G level.

the condensation depend only on the two 6:6 bonds from each C_{60} -fullerene, the electronic properties of each C_{60} - C_{60} pair are expected to be the same. Consequently, one expects the presence of a T_2 state when each of the two C_{60} - C_{60} pairs is pressed. Notice that when one covalent C–C bond is broken in each of these *ortho*, *meta*, or *para* double bonded conformers, there are, in principle, four different forms, thus making a total of 12 different geometrical single-bonded conformers of the radical–diradical–radical system. Due to the high symmetry of the system, the number of different conformers reduces to 8.

In first order approximation, the magnetic properties of the radical–diradical–radical system in Fig. 2 can be described as a system of three isolated effective magnetic constants J : J_{12} , J_{C60} , and J_{12} . The J_{12} effective constant describes the magnetic interactions between two covalently linked C_{60} - C_{60} pair of radicals. There are two of them in

the radical–diradical–radical system, which can be numerically identical or not, depending on the relative orientation of the two covalently linked C_{60} doublet radicals. The J_{C60} describes the preference of the two doublet radical centers of the central C_{60} molecule for a singlet or triplet state, which can be rationalized in terms of an intramolecular J_{C60} effective constant.

The evaluation of the J_{C60} effective constant can be done by using a simple model obtained by taking the central C_{60} diradical of the C_{60} - C_{60} - C_{60} trimer and substituting the lateral C_{60} radicals by H atoms. On top of that, to make the situation closer to that felt when the C_{60} diradicals are placed in the rhombohedral planes, we have added eight H atoms as follows: each C_{60} diradical is hexagonally coordinated by 12 C–C bonds to six different C_{60} molecules (Fig. 1); of these 12 C–C bonds, two have been already substituted by C–H bond and two hold the radical centers;

the remaining eight C–C bonds were also substituted by eight C–H bonds. All inequivalent $C_{60}H_{10}$ monomers thus obtained are shown in Fig. 3, where the spin density for the triplet state is also shown (it locates the position of the radical centers). On the optimum geometry of each C_{60} diradical (optimized for the triplet state at the ROHF/3-21G level) we have computed the energy difference between the singlet and triplet states doing a CAS(2,2) calculation [6], where the determinants are obtained by putting the two open shell electrons and orbitals in all possible ways (one obtains four determinants, two corresponding to a triplet, while one combination of the remaining two determinants gives rise to a triplet and the second one to a singlet). The basis set employed in these calculations is the standard 3-21G basis set [7]. All the calculations have been carried out using GAUSSIAN-98 [8].

A final test on the capability of the C_{60} diradical to act as a magnetic coupler was performed by computing how effectively it couples the magnetic interaction in the ethene– C_{60} –ethene trimer of Fig. 4, a system that mimics the interactions found in the C_{60} – C_{60} – C_{60} trimers of Fig. 2. On ethene– C_{60} –ethene trimer we performed CAS(4,4) calculations, using the standard 3-21G basis set, to find the singlet–triplet energy difference. The CAS(4,4) complete active space is obtained by adding the CAS(2,2) spaces of the two C_{60} –ethene moieties. There are four determinants in that CAS(2,2) space, two correspond to a triplet, while the combination of the remaining two gives rise to a triplet and a singlet. Notice that the CAS(4,4) space is larger than the addition of the two CAS(2,2) subspaces, as it includes also ionic determinants where three electrons are in one C_{60} –ethene moiety while only one remained in the other one, but these ionic determinants are higher in energy than the cases where two electrons remain in each C_{60} –ethene moiety. The geometry of the ethene– C_{60} –ethene trimer was fully optimized in its quintet state. The electronic state of two C_{60} –ethene subunits is that for a triplet, as in the case of the C_{60} – C_{60} pairs.

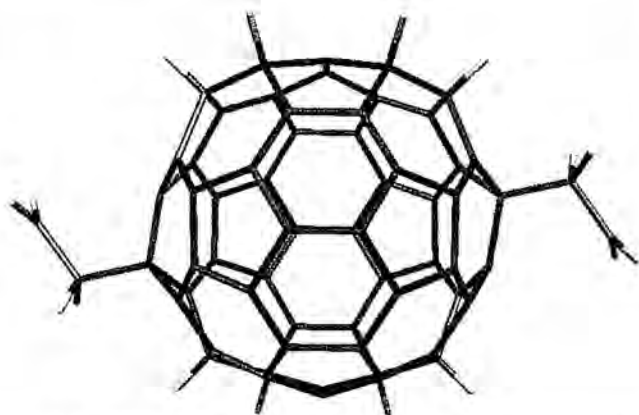


Fig. 4. Optimized structure of the ethene– C_{60} –ethene trimer computed at the CAS(4,4)/3-21G level.

3. Results and discussion

Table 1 collects the singlet–triplet energy difference computed for all the $C_{60}H_{10}$ monomers by doing CAS(2,2) calculations (each monomer is identified using the naming convention of Fig. 3). The values show that the two radical centers are always interacting, in some cases ferromagnetically, while in others antiferromagnetically. There are large variations of the energy difference with the relative position of the two radical centers, being the largest ferromagnetic value 3189 cm^{-1} , and the largest antiferromagnetic value -1563 cm^{-1} . Consequently, the C_{60} diradicals are excellent magnetic coupling units, depending on its sign and magnitude of the relative position of the radical centers. Due to the methodology used, these numbers have to be taken as orientative of the sign and order of magnitude of the magnetic interaction.

We have also computed the singlet–quintet energy difference in the ethene– C_{60} –ethene radical–diradical–radical trimer to see how well the C_{60} diradical couples the two doublet radicals. The total energy of the quintet was computed (by means of a CAS(4,4) calculation) to be 25 cm^{-1} more stable than the singlet state, that is, the ground state of the radical–diradical–radical system placed in a p_1 conformation present a ferromagnetic interaction of the two radicals attached to the C_{60} -diradical, in good qualitative agreement with the predictions of Table 1. When the same calculation was done with on an ethene– C_{60} –ethene radical–diradical–radical trimer placed in a m_3 conformation, the singlet–triplet energy difference (CAS(4,4) calculation) was found to be 15 cm^{-1} , which matches the value in Table 1 and confirms the validity of the qualitative predictions obtained using that Table.

In conclusion, our numbers indicate that the C_{60} diradical is a very promising magnetic coupler, whose ferro or antiferromagnetic behavior can be tailored depending on the relative position in which the radical centers are attached to the C_{60} diradical. This is a fact that can be very helpful to design new high spin molecules based on adding radical groups to a C_{60} molecule, or to understand the magnetism of polymerized C_{60} systems.

Table 1
Value of the singlet–triplet energy difference computed at the CAS(2,2)/3-21G level for the various conformers of $C_{60}H_{10}$ (see Fig. 3 to know the geometry and spin distribution of each conformer)

Conformer	Energy (cm^{-1})
o_1	3189
o_2	-1563
o_3	-325
m_1	-75
m_2	-194
m_3	15
p_1	208
p_2	-1000

Acknowledgements

The authors want to thank the financial support provided by the Spanish ‘Ministerio de Ciencia y Tecnología’ (project BQU2002-04587-C02-02) and by ‘Comissionat per a Universitats i Recerca (Generalitat de Catalunya)’ through grant 2001SGR-0044. J. R. also thanks the Spanish ‘Ministerio de Educación, Cultura y Deporte’ for his PhD grant. The computing resources made available by the CEPBA-IBM Research Institute are also acknowledged. Part of the calculations were also done at the facilities of the Centre de Supercomputació de Catalunya (CESCA) and Centre Europeu de Paral·lelisme de Barcelona (CEPBA). Access to these two facilities were made available in part through a grant of *Fundació Catalana per a la Recerca* (FCR) and *Universitat de Barcelona*.

References

- [1] T.L. Makarova, B. Sundqvist, R. Hohne, P. Esquinazi, Y. Kopelevich, P. Scharff, V.A. Davydov, L.S. Kasherova, A.V. Rakhmanina, Magnetic carbon, *Nature* 413 (2001) 716–718.
- [2] R.A. Wood, M.H. Lewis, M.R. Lees, S.M. Bennington, M.G. Cain, N. Kitamura, Ferromagnetic fullerene, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) L385–L391.
- [3] M. Núñez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau, O. Béthoux, M. Perroux, Polymerized fullerite structures, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 278–281.
- [4] C.H. Xu, G.E. Scuseria, Theoretical predictions for a two-dimensional rhombohedral phase of solid C₆₀, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 274–277.
- [5] J. Ribas-Ariño, J.J. Novoa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, in press.
- [6] CAS(n,m) (sometimes called CASSCF(n,m) or MCSCF(n,m)) is an acronym to identify a variational multiconfigurational self consistent field method where the space of determinants is obtained by putting the n open shell electrons and m orbitals in all possible ways. The fundamentals and properties of the CAS(n,m) method have been reviewed, for instance, in: A. Szabo, N.S. Ostlund (Eds.), *Modern Quantum Chemistry*, Macmillan, New York, 1982.
- [7] J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre, Self consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first row elements, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 939.
- [8] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, *GAUSSIAN 98*, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

ARTÍCULO 4

"Ferromagnetism in pressed polymerized C_{60} solids induced by C_{60} cage vacancies: A density-functional study". J. Ribas-Arino and J.J. Novoa. *Phys. Rev. B*, **2006**, 73(3), 035405.

Ferromagnetism in pressed polymerized C_{60} solids induced by C_{60} cage vacancies: A density-functional study

Jordi Ribas-Ariño and Juan J. Novoa

*Departament de Química Física, Facultat de Química and CERQT, Parc Científic, Universitat de Barcelona, Av. Diagonal, 647,
08028-Barcelona, Spain*

(Received 8 September 2005; published 4 January 2006)

By means of density functional calculations we tested if the ferromagnetic interactions found in pressed polymeric- C_{60} could originate in C_{fr} cages (fr being the number of carbons in the cage) generated from C_{60} by the loss of one or more C or C_2 units. C_{fr} cages in the C_{59} – C_{26} range were systematically explored. For each studied C_{fr} cage, we computed the optimum geometry and the triplet-singlet stability. Only in one C_{58} isomer the triplet was found to be the ground state. However, the C_{58} (triplet)- C_{58} (triplet) magnetic interaction is antiferromagnetic and the cage decomposes by further C_2 loss, if enough energy is available. The C and C_2 loss from C_{60} cages presenting the same six polymeric bonds found in rhombohedral polymeric- C_{60} were modeled by $C_{60}(C_2H_4)_6$ clusters, for computational efficiency. The trends are similar to those found in isolated C_{60} cages. Therefore, we should rule out that C_{fr} vacant-cages are the origin of the ferromagnetic interactions found in polymeric- C_{60} .

DOI: 10.1103/PhysRevB.73.035405

PACS number(s): 61.48.+c, 71.15.Mb, 73.22.-f

The presence of ferromagnetic interactions in pressed polymeric- C_{60} fullerenes, with Curie temperatures in the 500–800 K range, is an experimental observation confirmed by various groups.^{1–4} Up to now ferromagnetic interactions have been found by pressing and heating up to around 1000 K rhombohedral and tetragonal phases of polymeric- C_{60} fullerene.⁵ Experimental studies of these magnetic solids have concluded that (a) magnetism in these solids is not due to the presence of impurities or oxygen trapped in the samples,^{1–3,5} (b) the structure of the C_{60} units is preserved,³ and (c) the magnetic phase is a minority phase distributed within the nonmagnetic matrix formed by the rest of the solid.⁶

The origin of magnetism is not due to the electronic structure of the ideal polymerized matrix, which is diamagnetic, as confirmed by recent calculations.⁷ Polymeric- C_{60} fullerenes have a layered structure, where polymeric- C_{60} planes stack due to C_{60} - C_{60} van der Waals interactions. Within each plane, every C_{60} unit is linked to six (rhombohedral phase) or four (tetragonal phase) nearest neighbors. Each C_{60} - C_{60} link in the plane results from a [2+2] cycloaddition process, which creates two intercage C-C covalent bonds between the linked C_{60} cages.

Various mechanisms have been recently proposed to explain the origin and properties of the magnetic interactions in pressed polymeric- C_{60} fullerenes, each one based on a different type of distortion of the ideal polymeric- C_{60} structure. The first one is the cage-vacancy mechanism.⁸ It was proposed that a C_{59} cage (generated by inducing a single-atom vacancy in C_{60}) presented a nonzero spin moment. Ferromagnetic interactions could exist between nearby C_{59} cages due to (long-range) dipolar interactions, although no data was given to support such hypothesis. Also no information was provided about the energetic cost of generating C_{59} from C_{60} . The second mechanism,⁹ hereafter called the open-cage mechanism, associates the existence of magnetism in polymeric C_{60} with the presence of high energy forms of C_{60}

presenting a partly open-cage structure (these forms are found⁹ about 239.8 kcal/mol above the optimum C_{60} structure). These open-cage forms are generated by successive generalized Stone-Wales (SW) transformations.¹⁰ Some of these open-cage were shown to have triplet ground states, although the nature of the magnetic interactions between them was not evaluated. A closely related open-cage mechanism¹¹ was recently proposed, based on open-cage structures where inter- C_{60} link C-C bonds are made. Although no net magnetization was found for these open-cage links, ferromagnetic interactions are detected when H atoms are added in some cage positions. Finally, a third mechanism was recently proposed by us,¹² the intercage bond-breaking mechanism, which associates the existence of magnetism to broken intercage C-C bonds. According to it, when polymeric- C_{60} fullerene solid is pressed and heated, the most stable form of the polymeric C_{60} - C_{60} link is a T_2 triplet (the second-lowest excited triplet) in which one of the two intercage C-C bonds is broken homolytically (each of the two electrons of the broken bond is hosted in one of the C_{60} cages). The magnetic interaction between the C_{60} cages of a C_{60} - C_{60} link in a T_2 state is automatically ferromagnetic. Bulk magnetism is produced when enough C_{60} - C_{60} links reach this T_2 state, and allow the formation of continuous ferromagnetic pathways in the solid.¹² Recently, we found¹³ that 109 kcal/mol should be given to any C_{60} - C_{60} link to reach this T_2 state. Such state has also been found on trimers and tetramers.¹⁴

Despite the potential interest of the cage-vacancy mechanism, some important points have not been studied with enough detail. Are there other C_{fr} vacant cages, in addition to C_{59} , having a triplet ground state?¹⁵ How much energy is required to generate a vacancy? How stable is the vacant cage against the generation of further vacancies? What is the magnetic nature of the C_{59} - C_{59} interaction (or of any C_{fr} - C_{fr} interaction, where the C_{fr} cage have a triplet ground state)? With the aim of properly addressing these points, we

searched, in a systematic way, for vacant C_{fr} cages presenting a magnetic moment in their ground state, obtained by extracting a C atom or a C_2 fragment from an isolated icosahedral C_{60} . We also studied the C atom or a C_2 loss from a polymeric- C_{60} cage, modeled by substituting the six C_{60} groups covalently linked to a central C_{60} by six $H_2C=CH_2$ groups [thus ending in a $C_{60}-(C_2H_4)_6$ cage that presents six ethene groups in its equator]. We looked for C_{fr} and $C_{fr}-(C_2H_4)_6$ cages presenting a triplet ground state. The study was done by computing (using density functional methods¹⁶) the singlet and triplet optimum geometry for a representative set of vacant C_{fr} and $C_{fr}-(C_2H_4)_6$ cages. For cages having a triplet ground state, we tested if the $C_{fr}-C_{fr}$ magnetic interactions were ferromagnetic. The calculations have been done using the B3LYP DFT functional¹⁷ and the 3-21G Gaussian basis set,¹⁸ as implemented in the Gaussian-03 program.¹⁹ On the most relevant structures we also performed B3LYP/6-31G(d) calculations to check how the basis set truncation affected our conclusions. The singlet open-shell states have been computed using the broken-symmetry approximation,²⁰ previously shown to give good singlet-triplet separations²¹ and potential energy surfaces similar to those obtained using multireference methods.²²

Previous theoretical²³ and experimental^{24,25} studies dealing with the fragmentation of neutral C_{60} molecules in their singlet ground state, suggest that the most likely pathway involves the loss of C_2 units, a fact explained by the smaller energetic stability of the odd-numbered fullerenes compared to the even-numbered ones. They also suggest that caged fragments are obtained up to the C_{32} system, while noncaged structures are more stable in smaller cages. Thus, C_{59} could be unstable against loss of a second C atom to form C_{58} , and C_2 fragment loss from C_{60} should be energetically preferred.

In the first step in our investigation, we computed the loss of C and C_2 loss from an isolated C_{60} or from a C_{60} placed within an ideal polymeric- C_{60} structure (modeled as indicated above). Figures 1 and 2 show a schematic representation of all possible isomers of an isolated C_{59} and C_{58} . Some of them require of a Stone-Wales transformation (Fig. 2). When one C atom is extracted at any point of the C_{60} structure, two single bonds and one double bond are broken, thus leaving four unpaired electrons. However, after optimizing the geometry new bonds can be formed, although sometimes the large stress induced in the cage by their formation is very costly energetically and the system prefers to remain with its two electrons unpaired, that is, in a singlet open-shell state. For simplicity, we will formally talk below about these two electrons as located in the two atoms participating in the broken C-C bond, although our calculations allow them to be delocalized over any part of the structure.

The homolytical extraction²⁶ of C or C_2 from C_{60} can take place along a singlet or triplet pathway: $C_{60}(S) \rightarrow C_{fr}(S) + C_i(S)$ or $C_{60}(S) \rightarrow C_{fr}(T) + C_i(T)$, where i is either 1 or 2, and fr is either 59 or 58. Similar structures are found when C or C_2 are extracted from $C_{60}-(C_2H_4)_6$ (not shown here). We first evaluated the energy required for such extraction at the B3LYP/3-21G level (first row in Table I and Fig. 4) on the optimum structure of each cage and the geometry was then reoptimized at the B3LYP/6-31G(d) level before computing

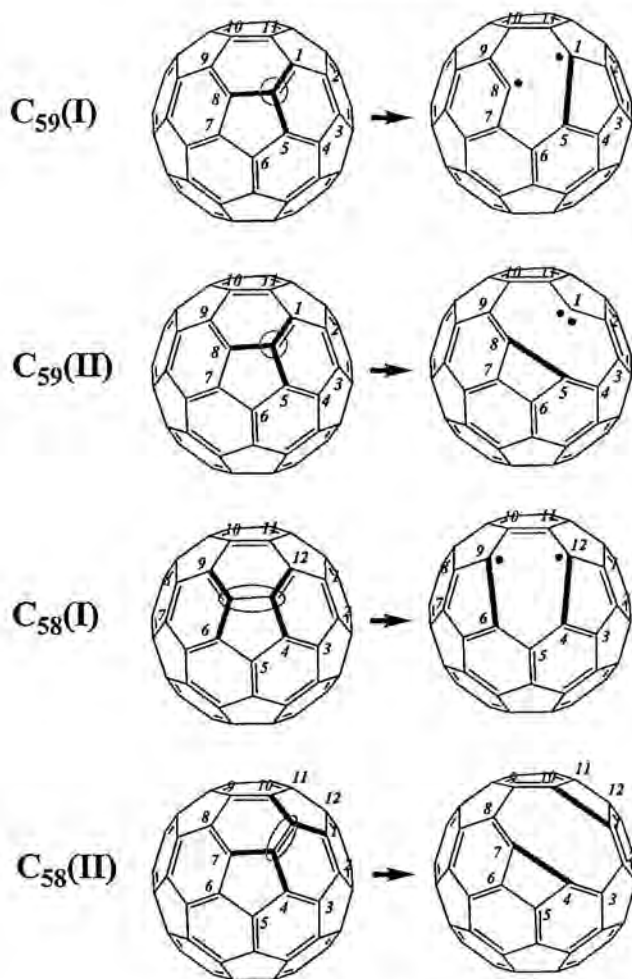


FIG. 1. Diagrammatic representation of the transformations that give rise to the obtention of the C_{59} and C_{58} isomers from C_{60} .

the energy with such basis (second row in Table I). As seen in Table I, the average difference between the B3LYP/3-21G and B3LYP/6-31G(d) formation energy is 5.7 kcal/mol for the singlet pathway and 7.2 kcal/mol for the triple pathway, while the average difference of the singlet-triplet cage energy splitting is 1.8 kcal/mol [the maximum difference between the 3-21G and 6-31G(d) results for these properties are, respectively, 10.2, 14.3, and

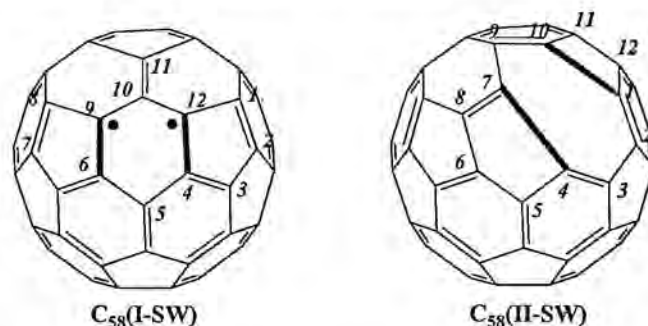


FIG. 2. Diagrammatic representation of the $C_{58}(I-SW)$ and $C_{58}(II-SW)$ isomers obtained by applying a Stone-Wales transformation to isomers $C_{58}(I)$ and $C_{58}(II)$, respectively.

TABLE I. Value of the singlet-triplet energy difference [$E(S)-E(T)$, negative values for a singlet ground state] for the optimum structure of various C_{fr} cages. Also included is the value of the energy of formation of these cages in their singlet and triplet [$\Delta E(S)$ and $\Delta E(T)$, respectively, positive values indicate endothermic processes] state. First row results have been computed at the B3LYP/3-21G level, while second row results (when available) have been computed at the B3LYP/6-31G(d) level. All values are in kcal/mol (1 eV=23.06 kcal/mol).

C_{fr} cage	$E(S)-E(T)$	$\Delta E(S)$	$\Delta E(T)$
C ₅₉ (I)	-2.2	297.8	288.9
	-2.3	298.4	290.9
C ₅₉ (II)	-0.4	323.1	312.3
	-2.5	318.3	311.0
C ₅₈ (I)	-10.0	274.8	281.8
	-8.6	270.9	276.3
C ₅₈ (II)	-30.8	310.8	338.7
	-26.5	301.1	324.4
C ₅₈ (I-SW)	+3.6	270.0	263.4
	+3.4	265.2	258.5
C ₅₈ (II-SW)	-21.4	297.4	315.7
	-18.6	292.4	307.8
C ₅₆	-22.5	310.8	330.3
C ₅₄	-5.4	286.6	302.7
C ₅₂	-8.8	293.9	299.7
C ₅₀	-8.5	238.6	244.1
C ₄₈	-8.7	242.2	247.9
C ₄₆	-3.5	171.0	171.5
C ₅₉ (I)-(C ₂ H ₄) ₆	-2.4	296.5	287.8
	-4.0	296.2	290.5
C ₅₈ (I)-(C ₂ H ₄) ₆	-2.5	289.1	288.5
	-0.5	282.4	279.6
C ₅₈ (II)-(C ₂ H ₄) ₆	-27.7	297.8	322.5
	-24.6	287.9	309.3
C ₅₈ (I-SW)-(C ₂ H ₄) ₆	+3.8	289.9	283.1
	+3.6	279.7	272.9
C ₅₈ (II-SW)-(C ₂ H ₄) ₆	-16.3	295.0	308.4
	-14.2	288.7	299.7
Average difference ^a	1.8	5.7	7.2
Maximum difference ^a	4.3	10.2	14.3
Standard deviation ^a	1.3	3.4	4.4

^aBetween the 3-21G and 6-31G(d) values computed for the same cage.

4.3 kcal/mol]. Therefore, hereafter we will only focus our attention on the results obtained using the 3-21G basis, a more complete set of results. One should also mention here that the B3LYP functional is known to present limitations when describing the singlet state of the C and C₂ systems (due to the multireference nature of these singlets). Experimentally it is well known that the ground state of C is a ³P placed 29.1 kcal/mol below the ¹D singlet, while for C₂ the ground state is a ¹Σ_g⁺ which lies 2.1 kcal/mol below the ³Π_u

state. At the B3LYP/3-21G level the triplet is more stable by 11.1 and 3.0 kcal/mol in C and C₂, respectively (therefore, in C the singlet is overstabilized by 18.0 kcal/mol, while in C₂ the singlet is destabilized by 5.1 kcal/mol). These shifts should be taken into account when analyzing Table I and Fig. 4 data, although are too small compared with the total energy increments and do not affect the main trends.

We have also computed (Table I) the singlet-triplet energy difference for each cage. Previous studies²⁷ suggest that this property is well described at the B3LYP level. Once the pressed/heated polymeric-C₆₀ solid has been annealed and the C or C₂ fragments are lost, the relevant property for magnetism is the C_{fr} triplet population at room temperature. Such magnitude can be estimated (assuming a fast singlet-triplet interconversion, as in C₆₀) using the Maxwell-Boltzmann equation, once the singlet-triplet energy difference is known.

Two C₅₉ isomers were found, both having a similar optimum singlet and triplet geometry (Figure 3 shows the triplet geometry and spin density). Isomer C₅₉(I) is the most stable one by 25.3 kcal/mol. It presents a new C-C bond between atoms 1 and 5 and the two unpaired electrons remain in atoms 1 and 8 (Fig. 1). Isomer C₅₉(II) has a new bond between atoms 5 and 8, while atom 1 formally hosts two unpaired electrons. Contrary to previous reported results,⁸ in both C₅₉ isomers the singlet is more stable than the triplet (the difference could be due to the use of nonoptimized geometries; we first fully optimized the triplet state and used that optimized structure as starting point for the broken-symmetry singlet, and even at the starting geometry the singlet was found to be more stable than the triplet). Roughly 300 kcal/mol are required for the formation of these two isomers, being slightly smaller the endothermicity of the triplet cage. As the Hammond Postulate²⁸ suggests that strongly endothermic processes should present an energy barrier similar to the endothermicity of the process we did not look for these barriers. Using Table I values, only 7% of the C₅₉(I) cages are in a triplet state, a percentage which is too small to allow the presence of ferromagnetism in the solid. In addition, when the C₅₉(I,T)-C₅₉(I,T) magnetic interaction is computed it is found antiferromagnetic (the quintet is 22 cm⁻¹ above the singlet).²⁹ We have obtained similar results when the C₅₉ cage is placed in a polymeric environment, that is, in a C₅₉-(C₂H₄)₆ cage: the singlet lies 2.5 kcal/mol below the triplet, and triplet formation requires 288.5 kcal/mol.

We turn now our attention into the C₂ loss to produce C₅₈. There are two isomers, depending on whether the C₂ fragment comes from a 5:6 bond or a 6:6 bond (Fig. 1, third and fourth row, respectively). In the 5:6 isomer [C₅₈(I)] one breaks two double bonds and two single bonds. This leaves up to six unpaired electrons in the initial structure of the C₅₈(I) cage. However, a full optimization results in the creation of two C-C bonds between atoms 6-9 and 4-12, thus leaving two electrons unpaired (on atoms 9 and 12). The singlet formation pathway is endothermic by 274.8 kcal/mol, while the triplet requires 281.8 kcal/mol. Our geometry optimization data indicates that in the closed-shell singlet, C₅₈(I) reorders its bonds in atoms 9, 10, 11 and

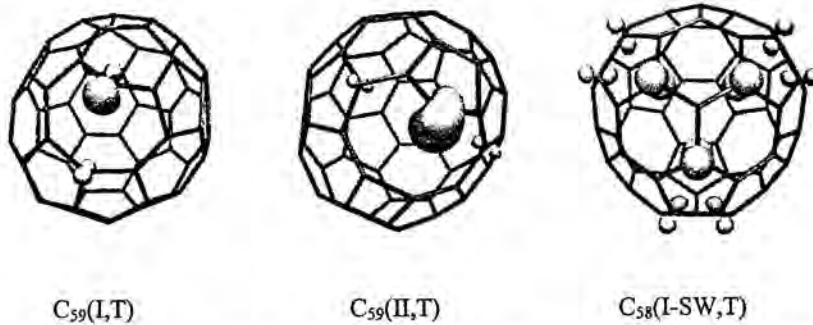


FIG. 3. Optimum geometry and spin density of the most relevant C_{59} and C_{58} triplets.

12 to form two double bonds. The singlet is 10.0 kcal/mol more stable than the triplet. Thus, at room temperature no $C_{58}(I)$ cages are expected to be in their triplet state. This makes the existence of ferromagnetic interactions in the $C_{58}(I)$ - $C_{58}(I)$ links impossible. For $C_{58}-(C_2H_4)_6$ the singlet lies 2.5 kcal/mol below the triplet, and the triplet formation requires 288.5 kcal/mol.

The $C_{58}(I)$ isomer can undertake a Stone-Wales rearrangement (Fig. 2) thus converting into $C_{58}(I-SW)$, a more stable isomer with only five- and six-membered rings. The ground state of $C_{58}(I-SW)$ is a triplet, 3.6 kcal/mol more stable than the singlet. However, the $C_{58}(I-SW)$ - $C_{58}(I-SW)$ magnetic interaction is antiferromagnetic (the quintet lies 120 cm^{-1} above the singlet).²⁹ The B3LYP/3-21G energy barrier for the Stone-Wales rearrangement $C_{58}(I,T) \rightarrow C_{58}(I-SW,T)$ is 125.1 kcal/mol, and becomes 133.1 for the $C_{58}(I,S) \rightarrow C_{58}(I-SW,S)$ transformation [the $C_{60}(S) \rightarrow C_{60}(SW,S)$ transformation is 169.4 kcal/mol, close to the published values³⁰⁻³²].

The $C_{58}(II)$ isomer is obtained when a C_2 unit is extracted from a 6:6 bond in C_{60} (Fig. 1), thus leaving a maximum of four unpaired electrons in the cage. After geometry optimization, these four electrons pair to form two new C-C bonds, in both the singlet and triplet states (between atoms 1-10 and 4-7, Fig. 3). Thus $C_{58}(II,T)$ triplet is similar to a $C_{58}(I,S)$ singlet with a broken $C=C$ double bond and is 30.8 kcal/mol less stable [the $C_{60}(T)$ - $C_{60}(S)$ energy difference is 35.0 kcal/mol]. The energy of formation is 311 and 339 kcal/mol, in the singlet and triplet state, respectively. A Stone-Wales rearrangement around atoms 7, 8 (Figure 2) transforms $C_{58}(II)$ into $C_{58}(II-SW)$. This transformation is energetically stabilizing (by 13.4 in the singlet case, and 23.0 kcal/mol in the triplet case). The singlet state of $C_{58}(II-SW)$ is 21.4 kcal/mol more stable than the triplet, thus making unlikely the existence of ferromagnetic interactions in $C_{58}(II)$ - $C_{58}(II)$ links at room temperature.

The previous values of the formation energy of the C_{59} and C_{58} cages can be now compared with the internal vibrational energy of an isolated C_{60} cage at 1000 K (the range of temperatures applied to the polymeric- C_{60} solid to obtain magnetic solids). Such internal energy has been estimated to be about 140 kcal/mol.²⁴ This value is smaller than any of those reported in Table I. Consequently, none of the C_{59} or C_{58} cages should be generated under these conditions, if that estimate is correct. Such conclusion is a valid one even after taking into account the error associated to the use of the B3LYP functional when estimating the energy of the C and C_2 singlet states.

We then looked at the stability of the C_{58} cages against further loss of C_2 fragments, that is, we looked at the process $C_{58}(II) \rightarrow C_{58-2n} + nC_2$. While doing such study, we also checked if any of these smaller C_{58-2n} cages presented a triplet ground state. As the number of possible C_{58-2n} isomers can be very large, particularly as the number of fragmentations n increases, we sampled a representative subset of possibilities. We first forced that the C_2 units should be

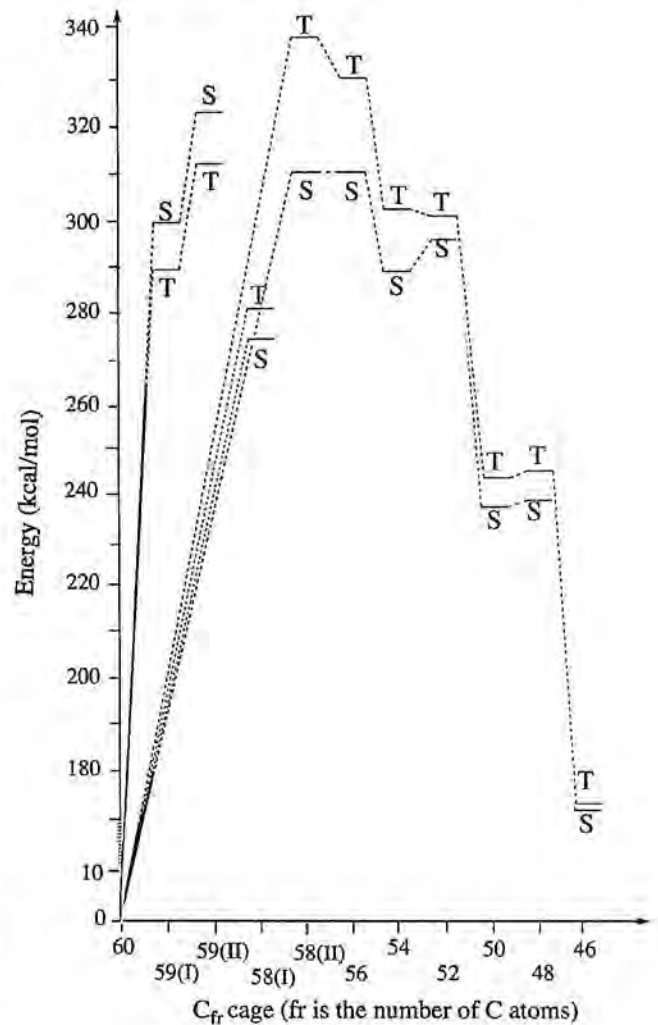


FIG. 4. (Color online) Energy for the C and C_2 loss [in the process $C_{fr}(S) \rightarrow C_{fr-i}(S) + C_i(S)$ or $C_{fr}(S) \rightarrow C_{fr-i}(T) + C_i(T)$, $i=1$ or 2] for $fr > 46$. Dotted lines connect the initial and final cages. For a proper identification of the C_{fr} fragments see the other figures.

extracted from the 6:6 bonds present in the C_{58-2n} cages (when more than one 6:6 bond is present in the starting cage, the new C₂ fragment was extracted from a 6:6 bond placed as far as possible from a previously extracted 6:6 bond). In this form, one arrives up to the C₄₆ cage, where all the 6:6 bonds initially present in C₆₀ have been extracted. The energy for the formation of the C_{58-2n} cages is also plotted in Fig. 4 [although not shown there, we have also computed the energies starting from C₅₈(II-SW) and similar results were found]. The analysis of these results indicates that: (a) in the new cages the singlet is always the lowest energy state and (b) the energy of fragmentation tends to decrease as the size of the cage diminishes (probably due to a release of the cage tension). We have also computed the energy and structure for further C₂ loss below C₄₆ by extracting the C₂ fragments in a nonsystematic form, and found that the energy involved in the C₂ extraction lies in the 122–211 kcal/mol range. A caged structure is obtained in our computations up to C₁₀. Consequently, once the C₂ extraction starts and C₅₉ is generated, the C₂ extraction from this cage can go on up to the total destruction of the cage. Note that in all cases the formation energies are much larger than the 140 kcal/mol value (the estimated internal energy of a C₆₀ cage at 1000 K).

In summary, the following main facts can be concluded about the cage-vacancy mechanism. (a) Whenever the energetic conditions make possible the loss of C or C₂ units (for instance, in experiments where more than one photon is ab-

sorbed) the C₂ loss process can go on until the destruction of the C₆₀ cage. (b) Under thermal conditions (an estimate of the internal energy of the C₆₀ cages in these conditions is 140 kcal/mol) it seems very unlikely that the C₆₀ cages could lose one C atom or a C₂ unit, either when isolated or on a polymeric solid. (c) In the case that enough energy is available for the C₆₀ cages to lose a C atom, the C₂ loss is also possible. (d) The only C₅₉ and C₅₈ isomers that present a ground state with a magnetic moment is C₅₈(I-SW), but no ferromagnetic interactions are found in the C₅₈(I-SW)-C₅₈(I-SW) links. As some of these points contradict the experimental observations, we can conclude that the cage-vacancy mechanism is not a valid mechanism to explain the existence of ferromagnetic interactions in polymeric-C₆₀ solids.

We are thankful for the computing resources allocated by the CEPBA-IBM Research Institute, CEPBA, and CESCA, and the continuous financial support of the Spanish *Ministerio de Ciencia y Tecnología* (Project No. BQU2002-04587-C02-02) and *Comissionat per a Universitats i Recerca, Generalitat de Catalunya* (Grant No. 2001SGR-0044). One of us (J.J.N.) also wishes to thank the Department of Universities, Research, and Information Society of the *Generalitat de Catalunya* for a grant which made possible his visit to the IBM Zurich Research Lab, where this work was first drafted.

- ¹T. L. Makarova, B. Sundqvist, R. Hohne, P. Esquinazi, Y. Kopelevich, P. Scharff, V. A. Davidov, L. S. Kashevarova, and A. V. Rakhmanina, *Nature (London)* **413**, 716 (2001).
- ²R. Höhne and P. Esquinazi, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **14**, 753 (2002).
- ³R. A. Wood, M. H. Lewis, M. R. Lees, S. M. Bennington, M. G. Cain, and N. Kitamura, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L385 (2002).
- ⁴V. N. Narozhnyi, K. H. Müller, D. Eckert, A. Teresiak, L. Dunsch, V. A. Davidov, L. S. Kashevarova, and A. V. Rakhmanina, *Physica B* **329-333**, 1217 (2003).
- ⁵M. Nuñez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Hodeau, O. Bethoux, and M. Perroux, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 278 (1995); for a review see: T. L. Makarova, *Semiconductors* **35**, 243 (2001).
- ⁶K.-H. Han, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, T. L. Makarova, P. Esquinazi, and T. Butz, *Carbon* **41**, 785 (2003); T. L. Makarova, B. Sundqvist, and Y. Kopelevich, *Synth. Met.* **137**, 1335 (2003).
- ⁷S. Okada and S. Saito, *Phys. Rev. B* **59**, 1930 (1999).
- ⁸A. N. Andriotis, M. Menon, R. M. Sheetz, and L. Chernozatonskii, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 026801 (2003).
- ⁹Y.-H. Kim, J. Choi, K. J. Chang, and D. Tomanek, *Phys. Rev. B* **68**, 125420 (2003).
- ¹⁰A. J. Stone and D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
- ¹¹J. A. Chan, B. Montanari, J. D. Gale, S. M. Bennington, J. W. Taylor, and N. M. Harrison, *Phys. Rev. B* **70**, 041403(R) (2004).
- ¹²J. Ribas-Ariño and J. J. Novoa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**, 577 (2004); J. Ribas-Ariño and J. J. Novoa, *J. Phys. Chem. Solids* **65**, 787 (2004).
- ¹³J. Ribas-Ariño, A. Curioni, W. Andreoni, and J. J. Novoa, *J. Phys. Chem. A* **109**, 4979 (2005).
- ¹⁴V. V. Belavin, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, and T. L. Makarova, *Phys. Rev. B* **70**, 155402 (2004).
- ¹⁵The coupling of two singlets ($S_1=S_2=0$) can only produce another singlet (the possible states that result of coupling two states S_1 and S_2 must be placed between S_1+S_2 and $|S_1-S_2|$, with steps of -1). This rules out that ferromagnetic interactions can result from coupling of two (closed-shell or open-shell) singlets.
- ¹⁶R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1994).
- ¹⁷A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993); C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- ¹⁸J. S. Binkley, J. A. Pople, and W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 939 (1980).
- ¹⁹GAUSSIAN-03, Revision B. 04, M. J. Frisch *et al.*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- ²⁰L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* **74**, 5737 (1981); L. Noodleman and E. R. Davidson, *Chem. Phys.* **109**, 131 (1986).
- ²¹E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, and J. Cano, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 1297 (1997); F. Illas, I. D. R. Moreira, C. de Graaf, and V. Barone, *Theor. Chem. Acc.* **104**, 265 (2000); M. Deumal, M. J. Bearpark, J. J. Novoa, and M. A. Robb, *J. Phys. Chem. A* **106**, 1299 (2002).
- ²²E. Goldstein, B. Beno, and K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6036 (1996).
- ²³R. E. Stanton, *J. Phys. Chem.* **96**, 111 (1992); W. C. Eckhoff and

- G. E. Scuseria, Chem. Phys. Lett. **216**, 399 (1993); J.-Y. Yi, J.-Y. Koo, S. Lee, J. S. Ha, and E.-H. Lee, Solid State Commun. **97**, 795 (1996).
- ²⁴P. Wurz and K. Lykke, J. Phys. Chem. **96**, 10129 (1992). Such a value is also close to the estimated activation energy for the gas-phase $C_{60} \rightarrow C_{58} + C_2$ fragmentation, 129.1 kcal/mol estimated in this work.
- ²⁵M. Foltin, M. Lezius, P. Scheier, and T. D. Märk, J. Chem. Phys. **98**, 9624 (1993); R. L. Whetten and C. Yerezian, Int. J. Mod. Phys. B **6**, 3801 (1992); M. R. Stetzer, P. A. Heiney, J. E. Fischer, and A. R. McGhie, Phys. Rev. B **55**, 127 (1997); M. R. C. Hunt, J. Schmidt, and R. E. Palmer, *ibid.* **60**, 5927 (1999).
- ²⁶In C-C single bonds, one electron remains in the C_{fr} cage and another in the extracted fragment. In C=C double bonds, two electrons remain in the cage and two in the extracted fragment.
- ²⁷S. Díaz-Tendero, M. Alcamí, and F. Martín, J. Chem. Phys. **119**, 5545 (2003).
- ²⁸G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. **77**, 334 (1955).
- ²⁹The energy of the $C_{58}(I-SW)-C_{58}(I-SW)$ link in the quintet and singlet states was computed using the NRLMOL program [M. R. Pederson and K. A. Jackson, Phys. Rev. B **41**, 7453 (1990)], the PBE functional, and 3-21G basis set.
- ³⁰Y. Yi and J. Bernholc, J. Chem. Phys. **96**, 8634 (1992).
- ³¹H. F. Bettinger, B. I. Yakobson, and G. E. Scuseria, J. Am. Chem. Soc. **125**, 5572 (2003) reports two values, 169.9 and 167.6 kcal/mol, computed at the B3LYP/6-31G(*d*) and B3LYP/6-311G(*d,p*) level, respectively.
- ³²Y. Kumeda and D. J. Wales, Chem. Phys. Lett. **374**, 125 (2003) report values in the 147.6 and 163.5 kcal/mol, depending on the functional, for a plane-wave calculation where a cutoff of 40 Ry was used.

ARTÍCULO 5

"Generalized Stone-Wales transformation as the origin of ferromagnetism in polymeric C₆₀. A DFT study". J. Ribas-Arino, J.J. Novoa.

Enviado a publicar

Generalized Stone-Wales transformation as the possible origin of ferromagnetism in polymeric-C₆₀. A DFT study

J. Ribas-Ariño and Juan J. Novoa

Departament de Química Física and CERQT, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Av. Diagonal, 647, 08028-Barcelona (Spain). Email: juan.novoa@ub.edu

Abstract

Recently there has been a proposal (Kim et al., Phys. Rev. B, **68** 125420 (2003)) suggesting that ferromagnetic interactions in pressed/heated polymeric-C₆₀ solids could be due to the existence of triplet open cages resulting from applying successive generalized Stone-Wales transformations to the C₆₀ cage. Here, performing B3LYP/3-21G and B3LYP/6-31G(d) optimizations, we carried a systematic investigation of the thermodynamics and kinetics of the mechanism of generation of these open cages for the closed-shell singlet, open-shell singlet and triplet states. We also computed the magnetic interactions induced by the open-cages that present a triplet ground state. However, our results suggest that this mechanism is not appropriate to explain the ferromagnetism found in pressed/heated polymeric-C₆₀ for the following reasons: (a) the formation of open cages presenting a triplet ground state is energetically very costly (250.2 kcal/mol), well above other competitive mechanisms reported in the literature, (b) the triplet open cages formed are not stable against their transformation into diamagnetic intermediates, and (c) the magnetic interactions between two adjacent triplet open cages are antiferromagnetic.

Introduction

The existence of ferromagnetic interactions in pressed/heated 2D tetragonal polymeric C₆₀ fullerenes solids up to temperatures in the 500-800 K range is a well established experimental fact, reproduced in many groups,[1-6] although there have been recent claims in the literature suggesting that in some samples the magnetism could be due to Fe₃C contamination.[7] The experimental study of these solids has provided a few relevant properties, that have to be fulfilled by any mechanism proposed to explain the magnetism on these solids: (a) the magnetism of these solids is not due to the presence of impurities or oxygen trapped in the samples;[1-3,5] (b) the structure of the C₆₀ units is preserved, thus making very unlikely that magnetism could be associated to fragments generated during the rupture of the C₆₀ units;[3] (c) in the samples, the magnetic phase is a minority phase within the non-magnetic matrix formed by the rest of the solid.[6] Consequently, the supra-structure of these pressed-heated polymeric C₆₀ solids should be similar to that found in the non-pressed/heated solid, preserving the presence of C₆₀ units, although changes should exist that allow for the presence of permanent magnetic moments. Here, it is relevant to remind that the structure of the non-pressed/heated polymeric C₆₀ solid presents planes where each C₆₀ unit is covalently linked to four or six adjacent C₆₀ units (in the tetragonal and rhombohedral structures, respectively) by means of two covalent C-C bonds (the C₆₀-C₆₀ dimers linked by two C-C bonds can be called *the polymeric-C₆₀ links, or in short, the C₆₀-C₆₀ links*). Each of these polymeric-C₆₀ links results from a [2+2] cycloaddition.

In order to explain the existence of permanent magnetic moments in these pressed/heated polymeric solids, several mechanisms have been proposed. The first one can be called the *cage-vacancy mechanism*,[8,9] and associates magnetism to the loss of C or C₂ units from the C₆₀ cage. The second one, called the *open-cage mechanism*,[10]

explains the magnetism in polymeric- C_{60} solids on the basis of the presence of higher energy forms of C_{60} that show a (partly) open cage structure. These forms are obtained by applying successive generalized Stone-Wales (GSW) transformations,[10] each consisting of two steps (see Figure 1): (1) a Stone-Wales transformation of a C=C bond that links two six-membered rings,[11,12] and (2) the rupture of two C-C bonds of those that link the rotated C=C bond with nearby atoms. Each of these GSW transformations increased the number of uncoordinated carbon atoms, thus opening the cage. Consequently, GSW transformations require energy to take place. The third mechanism, the *interfragment bond-breaking mechanism*,[13] associates the existence of ferromagnetic interactions in the C_{60} - C_{60} links to the rupture of one of the two interfragment C-C bonds present in the ideal C_{60} - C_{60} link. It was shown [13] that when pressure/heat is applied to the most stable form of a C_{60} - C_{60} link (a singlet having two C-C bonds that links the two C_{60} molecules of the C_{60} - C_{60} link) it converts into a triplet where one of the C-C bond is broken and the two electrons from such bond remain in a triplet disposition, one in each C_{60} unit. The ferromagnetic interactions are thus a natural consequence of the higher stability of the triplet state when the C_{60} - C_{60} links are pressed/heated. In the third mechanism the presence of ferromagnetism in the solid can be explained when enough polymeric- C_{60} links have crossed into this triplet state (randomly) as to allow the ferromagnetic interactions to be connected and propagate over the whole solid. Besides these three mechanisms that only involve C_{60} units, a new mechanism has been recently proposed which involves hydrogen atoms bonded to the C_{60} units.[14]

The most relevant properties of the cage-vacancy mechanism have been determined.[8,9] It was found that most of the C_{60-n} cages (n being the number of lost carbon atoms) that originate from C_{60} by successive C and C_2 loss are diamagnetic

(cages up to C_{26} have been investigated). Of those having net magnetic moments, none produced ferromagnetic interactions in an isolated C_{60} - C_{60} link.[9] Furthermore, the energy required for successive C and C_2 loss is always close to 300 kcal/mol,[9] that is, well above the estimated internal energy (140 kcal/mol) that an isolated C_{60} cage has at 1000 K (the temperature around which the magnetic interactions are found in the polymeric- C_{60} solids). Furthermore, these values have to be compared against the energy involved in the interfragment bond-breaking mechanism, which has been recently characterized.[13,15] It was found that the C_{60} - C_{60} link can cross from its singlet state to a T_2 triplet when the two units of the link are displaced sideways. The crossing point is placed 75.8 kcal/mol above the most stable geometry of the C_{60} - C_{60} link, first requiring to cross an activation barrier of 109.2 kcal/mol, which thus becomes the highest energy in this interfragment mechanism (such value is below the estimated internal energy, and also below the values obtained in the cage-vacancy mechanism).

The knowledge about the open-cage mechanism [10] is not so detailed as the other two mechanisms. Previous studies on the open-cage mechanism [10] showed that SW-I was 7.8 eV/179.9 kcal/mol above a perfect C_{60} . [10] Further 2.6 eV/60.0 kcal/mol are needed to go from SW-I to SW-II.[10] It is worth pointing here that SW-I and SW-II are the only two C_{60} open-cages found to present magnetic interactions [10]: SW-I presents a singlet-open shell ground state (separated by 0.036 eV/0.83 kcal/mol from the triplet), while SW-II presents a triplet ground state (separated by 0.010 eV/0.23 kcal/mol from the singlet). Note, however, that only the C_{60} (SW-II) open cage is relevant for magnetism, as the existence of magnetic interactions in the polymeric C_{60} - C_{60} links requires that the interacting cages have a net magnetic moment (the coupling of two open-shell singlets cannot give rise to a triplet state due to the rules of angular momentum addition). Kim et al.[10] calculations were done using the PBE non-local

exchange-correlation functional and a plane-wave basis set with a cutoff of 28 Rydbergs. Notice that they provide only information on the energy differences between the C_{60} , $C_{60}(\text{SW-I})$ and $C_{60}(\text{SW-II})$ systems, but no information was given about: (a) the kinetics of these two transformations (governed by the energy barriers of the two steps that constitute each GSW transformation), (b) about the intermediates present in these two GSW transformations, (c) about the nature of the magnetic interactions that these open-cages will induce in the C_{60} - C_{60} link. In this work we try to fill these gaps by performing a systematic study of the thermodynamics and kinetics of this mechanism. This will allow us to make a comparison with other possible mechanisms of magnetic interaction. Furthermore, we will also evaluate the magnetic interactions in these open-cages that present a triplet ground state, testing if the obtained interaction is ferromagnetic.

Computational details

Let us first analyze the structure of the C_{60} open-cages that result from the GSW transformations. Figure 1 and 2 respectively show a detailed view of the two steps and the resulting open cages of two consecutive transformations, indicating the names of the involved structures. In the first step four C-C bonds are broken (the 1-3, 1-4, 2-7 and 2-8) to give rise to four new C-C bonds (the 1-3, 1-7, 2-4 and 2-8). Consequently, the initial and final systems should present a similar energy, and the process is expected to present an energetic barrier (as most bond-breaking/bond-creating transformations). These conclusions are confirmed by quantitative computations [12] for the $C_{60} \rightarrow C_{60}(\text{SW-I})$ transformation: $C_{60}(\text{SW-I})$ is 1.6 eV/36.9 kcal/mol less stable than C_{60} , and the energy barrier for the transformation is 5.4 eV/125 kcal/mol, or 7.3 eV/167.6 kcal/mol in a more recent evaluation.[12] One expects similar energy changes for the

first step of the second GSW transformation. Concerning the second step of both GSW transformations, the rupture of two C-C bonds with the release of ring-tension creates four unpaired electrons (formally localized in atoms 1,2, 7 and 8, but left to delocalize over the whole cage or form new bonds during the geometry optimization of the initial structures). Bond breaking processes are necessarily endothermic, but the final product of the GSW transformation could become stable due to the release of ring stress or the formation of new bonds. Some of these electrons could remain unpaired, thus making these open-cages good candidates to present a ground state with permanent magnetic moments (as in triplet, quintet, ... states). This is a necessary condition for the existence of magnetism in the polymeric C_{60} - C_{60} links. In their original proposal, Kim et al. [10] described some open cages having permanent magnetic moments.

As the aim of this work is to allow a comparison of the probability of these mechanisms, using thermodynamic and kinetic data of similar quality, we performed the study of the open cage mechanism using a methodology similar to that previously employed on the other two mechanisms,[9,13] that is, B3LYP density functional[16] and the 3-21G basis set.[17] a Gaussian basis set of *double-zeta* quality in the valence electrons. The potential energy surfaces along the relevant coordinates were explored by computing the optimum geometry while freezing the coordinate of interest. Full optimization were done for the initial and final points of these coordinates, checking the condition of minimum on the potential energy surfaces. The effect of the basis set truncation on these calculations were evaluated by two different sets of calculations: (a) B3LYP/6-31G(d) calculations[18] on the optimum B3LYP/3-21G geometry, (b) B3LYP/6-31G(d) calculations on the optimum B3LYP/6-31G(d) geometry. Besides this, the magnetic interactions between covalently bonded C_{60} - C_{60} units were computed for all open-cage structures presenting a triplet ground state.

The calculations were done as follows. First of all, we optimized the geometry of the reactants and product, using the B3LYP density functional[16] and the 3-21G basis set.[17] In order to evaluate the influence in our results of the use of truncated basis sets, we then recomputed the reactants-products energy difference of the B3LYP/3-21G structures at the B3LYP/6-31G(d) level,[18] and finally reoptimized these structures at the B3LYP/6-31G(d) level. In a second step, we computed the lowest energy pathway connecting reactants and products, as function of a geometrical parameter that connects reactants and products. In all systems we computed the lowest energy closed-shell singlet, open-shell singlet, and triplet states (the last two states using the spin-polarized density-functional equations). These pathway calculations were first done at the B3LYP/3-21G level, followed by a B3LYP/6-31G(d) reoptimization of the highest energy point in the pathway. We should also mention that the open-shell singlet states have been computed using the broken-symmetry approximation,[19] previously shown to give accurate singlet-triplet separations,[20] and potential energy surfaces similar to those obtained using multireference methods.[21] All calculations have been done using the Gaussian-03 program.[22]

Results and discussion

We can now describe the results of our calculations. We just focus on the two GSW transformations that generate $C_{60}(\text{SW-I})$ and $C_{60}(\text{SW-II})$ as these were the only open-cages presenting unpaired electrons in the previous study of Kim et al. [10]. Besides, further transformation would require even more energy, making them very unlikely against other processes, as the C or C_2 loss. As shown in Table I and Figure 4, the same main trends are found for the 3-21G and 6-31G(d) basis sets (the energy

differences between the fully optimized 3-21G and 6-31G(d) structures are always smaller than 5 kcal/mol in absolute value). We first searched for the optimum structure of the C_{60} , $C_{60}(\text{SW-I})$ and $C_{60}(\text{SW-II})$ structures in their singlet state (see Figure 3 and Table I). At the B3LYP/3-21G level $C_{60}(\text{SW-I})$ lies 169.7 kcal/mol above C_{60} , while $C_{60}(\text{SW-II})$ is placed 84.9 kcal/mol above $C_{60}(\text{SW-I})$. These energy increments become 164.9 and 83.9 kcal/mol at the fully optimized B3LYP/6-31G(d) level, in reasonable good agreement with the results of Kim et al.,[10] indicating a small basis set effect. However, while the optimum structure of $C_{60}(\text{SW-II})$ resembles that reported before by Kim et al.[10], the optimum structure found here for $C_{60}(\text{SW-I})$ is a *closed-shell singlet instead of an open-shell singlet* (the closed-shell singlet presents a new bond between atoms 7 and 8 -see Figure 2 for numbering convention- that generates a new four-membered ring, thus giving extra stability to the closed-shell structure). We could not find any optimum of the $C_{60}(\text{SW-I})$ cage where this four-membered ring is broken in either the closed-shell singlet or the open-shell singlet states. This discrepancy between our results and those of Ref. 10 could be attributed to the different exchange-correlation functional used (B3LYP in this work, and PBE in Ref. 10), to the different basis sets used (Gaussians in this work, plane-waves with a moderate cut-off in Ref. 10), and to a different description of the open-shell singlets. Our results seem to be converged with respect to the basis set (see Table I), whereas it is not clear if the results obtained with the plane-wave basis set with a kinetic-energy cutoff of 28 Ry used in Ref. 10 present the same degree of convergence. We have only found the broken four-membered ring structure in the triplet state. Its energy is 189.7 kcal/mol above that for C_{60} . It has two unpaired electrons, mostly localized on atoms 7 and 8. In all these structures, the unpaired electrons located on atoms 1 and 2 form a new C-C bond, thus becoming a

triplet bond (in the C_{60} (SW-I) closed-shell singlet the C_1 - C_2 distance is 1.231 Å, while becomes 1.234 Å for the C_{60} (SW-II) cage).

After the discussion of the thermodynamics of the generalized Stone-Wales processes, we will now turn our attention to the kinetics of such processes, which was not considered in Ref.10. One has to keep in mind that the energetic requirements for these reactions could be governed by the barrier heights needed to generate the metastable species produced during the process. These barriers are also relevant to determine the lifetime of such metaestable species (low barriers could lead to kinetically unstable local minima that would convert into another systems). Therefore, it is clear that the kinetic study is mandatory if one wants a full understanding of the feasibility of the open-cage mechanism.

Lets begin by saying that besides the reactants (C_{60}) and final products (C_{60} (SW-I) and C_{60} (SW-II)), each of the two successive GSW transformations has an intermediate minimum energy structure that forms at the end of the first step. They will be hereafter identified as C_{60} -SW and C_{60} (SW-I)-SW. They were located by twisting 90 degrees the 1-2 bond in C_{60} , or the 8-11 bond in C_{60} (SW-I) while fully optimizing the other parts of the cage structure. The optimum geometry of these two intermediates is plotted in Figure 3. The lowest energy pathway that connects these two intermediates with the C_{60} , C_{60} (SW-I), and C_{60} (SW-II) systems was also computed. For such a task, one has to select the transformation coordinates that better describe the advance of the reaction along the two steps that conform each GSW transformation. A natural choice for the first step of the first GSW is the twisting angle of bonds 1-2. Similarly, the twisting angle of bonds 8-11 is the natural coordinate for the first step of the second GSW transformation. For the second step of each GSW transformation, the most

obvious choice is the distance between the two atoms whose bonds are broken (see Figure 1).

The computed lowest energy pathway that connects the C_{60} -SW and C_{60} (SW-I)-SW with their corresponding reactants and products is shown in Figure 4. A schematic representation of the global process leading to the generation of the C_{60} (SW-II) starting from the C_{60} molecule is shown in Figure 5. The barriers for the first step of the two GSW transformations are around 150-170 kcal/mol, in good agreement with previous estimates[12]. Those for the two second steps are similar to the energy difference between reactants and products, and consequently, the C_{60} (SW-I) and C_{60} (SW-II) products are only 22.6 and 2.9 kcal/mol more stable than the maximum of these barriers. The last value of 2.9 kcal/mol is particularly important because it implies that *C_{60} (SW-II) is not kinetically stable against its back-transformation into C_{60} (SW-I)-SW at room temperature.* Therefore, although the C_{60} (SW-II) species could be generated during the high-pressure and high-temperature treatment of the polymeric C_{60} , they would transform into the more stable C_{60} (SW-I)-SW isomer, once the high temperature and high-pressure are released. This discards that C_{60} (SW-II) could be the source of the magnetic interactions present in pressed polymeric C_{60} solids (notice that C_{60} (SW-II) was the only structure that was found in Ref. 10 to present a non-zero magnetic moment in its ground state). Furthermore, the third plot of Figure 4 (see also Figure 5) shows that the barrier to overcome for the formation of C_{60} (SW-II) is 318 kcal/mol, which is well above the estimated internal energy (140 kcal/mol) that an isolated C_{60} cage has at 1000 K [23]. It is also worth mentioning that this value of 318 kcal/mol is similar to the energetic requirements associated to the cage-vacancy mechanism [9] and much higher than the energetic requirements of the interfragment bond-breaking mechanism [13].

To systematically search for other C_{60} open-cages (of those studied here) that could present a triplet ground state, we computed the optimum structure of all open-cages in their lowest triplet state. We found that in most open-cages the triplet results from converting the 1-2 or 8-11 triple bond into a double bond (see the spin distributions of Figure 6). This change is also manifested in an increase of the 1-2 or 8-11 bond distance (from 1.23 Å to 1.30 Å). Obvious exceptions are the C_{60} and C_{60} -SW cages, where no triple bond exists, and a double bond is broken. As shown in Table I, only in the C_{60} (SW-II) open-cage the optimum triplet structure is more stable than the optimum singlet structure. However, this extra stability of the C_{60} (SW-II) triplet is very small (0.3 kcal/mol at the B3LYP/3-21G level, or 0.2 kcal/mol at the B3LYP/6-31G(d) level) and similar to that reported before.[10] Thus, the singlet/triplet relative population at 1000 K should be around 50%, a fact that would make difficult the creation of long range magnetism along the solid (besides this, one has to keep in mind that, as mentioned before, C_{60} (SW-II) is not stable against its back-transformation into C_{60} (SW-I)-SW because the energy barrier involved is very small, 2.9 kcal/mol).

Finally, we evaluated whether ferromagnetic interactions in polymeric C_{60} solids could originate from any of the open-cages studied above. Polymeric C_{60} solids present a layered structure [24] in which the C_{60} cages are connected to four or six nearby cages by two inter-cage C-C bonds (hereafter called the C_{60} - C_{60} polymeric link). In their ground state the C_{60} cages present a singlet ground state and thus their magnetic interactions are diamagnetic. Ferromagnetism in one polymeric link requires that the two C_{60} cages undertake one or more GSW transformations to produce an open cage where the triplet state is the lowest in energy or is close to the singlet ground state (as already mentioned, the presence of ferromagnetic interactions requires the interaction of $S \neq 0$ units). The only open cage presenting a triplet ground state is the C_{60} (SW-II) open

cage. However, we have found that the $C_{60}(\text{SW-II})-C_{60}(\text{SW-II})$ magnetic interaction is antiferromagnetic (the dimer has a singlet state 91.6 cm^{-1} more stable than the quintet state). Therefore, given the absence of ferromagnetic pathways, without any further quantitative study, we can rule out that any of the open cages studied here is responsible for the ferromagnetic interactions detected in these polymeric solids. These through-bond magnetic interactions are usually the dominant ones in molecule-based magnets.[25]

Summary and conclusions

In conclusion, the results obtained in this work discard that magnetism in polymeric C_{60} could be attributed to $C_{60}(\text{SW-II})$ open-cages for the following reasons: (1) they are not energetically stable against their transformation into $C_{60}(\text{SW-I})\text{-SW}$, which is a diamagnetic compound; (2) the small amount of $C_{60}(\text{SW-II})$ open cages that would exist in that equilibrium with $C_{60}(\text{SW-I})\text{-SW}$ will be found 50% as singlet and 50% as triplet, thus making very unlikely the presence of two $C_{60}(\text{SW-II})$ cages in their triplet state within the same $C_{60}\text{-}C_{60}$ link; (3) even when two $C_{60}(\text{SW-II})$ triplet state cages are found within the same $C_{60}\text{-}C_{60}$ link, the magnetic interaction that they generate is antiferromagnetic; (4) the formation of $C_{60}(\text{SW-II})$ open-cages is very unlikely energetically, as its formation from C_{60} requires an energy increment of 254.6 kcal/mol and overpassing a barrier of 318.4 kcal/mol (Table I), values that are much larger than the estimated internal energy for an isolated C_{60} at 1000 K ; (5) the energy increments and barriers are much larger than those found in the *interfragment bond-breaking mechanism* (respectively, 75.8 and 109.2 kcal/mol [13]), thus suggesting that the *interfragment bond-breaking mechanism* is the most probable one when the two mechanisms are possible.

Acknowledgments

JR and JJN acknowledge the allocation of computer time by CESCA/CEPBA and the support from the Spanish Science and Education Ministry (grants BQU2002-04587-C02-02 and CTQ2005-02329) and the Catalan Autonomous Government (grants 1999SGR-00046 and 2005SGR-00036). JR also thanks the Spanish Science and Education Ministry by his Ph. D. grant.

References

1. T.L. Makarova, B. Sundqvist, R. Höhne, P. Esquinazi, Y. Kopelevich, P. Scharff, V.A. Davidov, L.S. Kashevarova, and A.V. Rakhmanina, *Nature (London)*, **413**, 716 (2001).
2. R. Höhne, P. Esquinazi, *Adv. Mater.* **14**, 753 (2002).
3. R.A. Wood, M.H. Lewis, M.R. Lees, S.M. Bennington, M.G. Cain, N. Kitamura, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, L385 (2002).
4. V. N. Narozhnyi, K-H. Müller, D. Eckert, A. Teresiak, L. Dunsch, B. A. Davydov, L. S. Kashevarova, A. V. Rakhmanina, *Physica B*, **329**, 1217 (2003).
5. M. Nuñez-Regueiro, L. Marques, J-L. Houdeau, O. Berthoux, M. Perroux, *Phys. Rev. Letters*, **74**, 278 (1995). For a review see: T. L. Makarova, *Semiconductors*, **35**, 243 (2001).
6. K.-H. Han, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, T. L. Makarova, P. Esquinazi, T. Butz, *Carbon*, **41**, 785 (2003); T. L. Makarova, B. Sundqvist, Y. Kopelevich, *Synt. Met.*, **137**, 1335 (2003).
7. A. Talyzin, A. Dzwilewski, L. Drubovinsky, A. Setzer, P. Esquinazi, preprint available at <http://arXiv.org/abs/cond-mat/0602306>. These authors concluded that magnetism in the samples “was likely originated from Fe₃C”. However, in another part of this paper the authors point that the available data “indicate the existence of impurity free magnetic carbon regions” in other samples. Furthermore, it has been experimentally found that magnetism in pressed-heated C₆₀ samples disappears when the samples depolymerize, a fact that should not happen if the main magnetic signal would originate from Fe₃C (it will not decompose under these conditions).
8. A. N. Andriotis, M. Menon, R. M. Sheetz, L. Chemozatonskii, *Phys. Rev. Lett.* **90** 026801 (2003).

9. J. Ribas-Ariño, J. J. Novoa, Phys. Rev. B, **73**, 035405 (2006).
10. Y.-H. Kim, J. Choi, K. J. Chang, D. Tománek, Phys. Rev. B, **68** 125420 (2003).
11. A. J. Stone, D. J. Wales, Chem. Phys. Lett. **128**, 501 (1986). Notice that original Stone-Wales is just the first step of a generalized Stone-Wales transformation, thus explaining why we used the word *generalized*, which was not employed in reference 10.
12. The energy of these transformations has been computed: J-Y. Yi, J. Bernholc, J. Chem. Phys. **96**, 8634 (1992); H. F. Bettinger, B. I. Yakobson, G. E. Scuseria, J. Am. Chem. Soc. **125**, 5572 (2003) reports two values, 169.9 and 167.6 kcal/mol, computed at the B3LYP/6-31G(d) and B3LYP/6-311G(d,p) level, respectively.
13. J. Ribas-Ariño, J. J. Novoa, Angew. Chem., Int. Ed. **43**, 577 (2004); J. Ribas-Ariño, J. J. Novoa, J. Phys. Chem. Solids, **65**, 787 (2004); J. Ribas-Ariño, A. Curioni, W. Andreoni, J. J. Novoa, J. Phys. Chem. A, **109**, 4979 (2005).
14. J.A. Chan, B. Montanari, J.D. Gale, S.M. Bennington, J.W. Taylor, N.M. Harrison, Phys. Rev. B **70**, 041403(R) (2004).
15. The existence of these crossing have been also found in $(C_{60})_4$ tetramers placed in the geometry that they present in a polymeric- C_{60} solid: V. V. Belavin, L. G. Bulusheva, A. V. Ojotrub, T. L. Makarova, Phys. Rev. B, **70**, 155402 (2004).
16. B3LYP is a density functional obtained by taking the three parameter non-local exchange functional of Becke and the non-local correlation functional of Lee-Yang-Parr: A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993); C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B, **37**, 785 (1988).
17. J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. **102**, 939(1980).
18. R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, J. Chem. Phys., **54** 724 (1971).

19. L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* **74**, 5737 (1981); L. Noodleman, E.R. Davidson, *Chem. Phys.* **109**, 131 (1986)
20. E. Ruiz, P. Alemany, S. Alvarez, J. Cano, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 1297 (1997); F. Illas, I.D.R. Moreira, C. de Graaf, V. Barone, *Theor. Chem. Acc.* **104**, 265 (2000); M. Deumal, M.J. Bearpark, J.J. Novoa, M.A. Robb, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 1299 (2002).
21. E. Goldstein, B. Beno, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6036 (1996).
22. Gaussian-03. Revision B.04, M.J. Frisch, et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
23. P. Wurz, K. Lykke, *Chem. Phys.*, **184**, 335 (1994)
24. M. Núñez-Regueiro, L. Marques, J-L. Hodeau, O. Béthoux, and M. Perroux, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 278 (1995).
25. O. Kahn, "Molecular Magnetism", VCH, New York, 1993.

TABLE I. Relative energy (the zero is for C_{60}) of the reactants, products and intermediate species found in the $C_{60} \rightarrow C_{60}(\text{SW-I}) \rightarrow C_{60}(\text{SW-II})$ transformations, along the singlet state. Also included is the value of the singlet-triplet energy difference between the optimum geometry of these two states (negative values when the triplet is more stable). There are three sets of values: in the first row are B3LYP/3-21G results for their optimized geometries, the second row corresponds to B3LYP/6-31G(d) values using the B3LYP/3-21G optimum geometries, and the third row corresponds to the B3LYP/6-31G(d) results using the B3LYP/6-31G(d) optimum geometries. All values are in kcal/mol.

System	Energy	E(singlet)-E(triplet)
C_{60}	0.0	45.4
	0.0	41.3
	0.0	41.4
$C_{60}\text{-SW}$	39.4	22.3
	39.9	19.8
	38.7	19.9
$C_{60}(\text{SW-I})$	169.7	23.5
	166.7	20.1
	164.9	20.1
$C_{60}(\text{SW-I})\text{-SW}$	188.0	13.5
	189.5	11.7
	184.5	15.1
$C_{60}(\text{SW-II})$	254.6	-0.3
	250.2	-0.2
	248.8	-0.2

Figure 1. Graphical representation of the two steps that conform a Generalized Stone-Wales transformation (Step 1 is the Stone-Wales rearrangement, while step 2 implies the breaking of two C-C bonds that link the rotated C=C bond with nearby atoms).

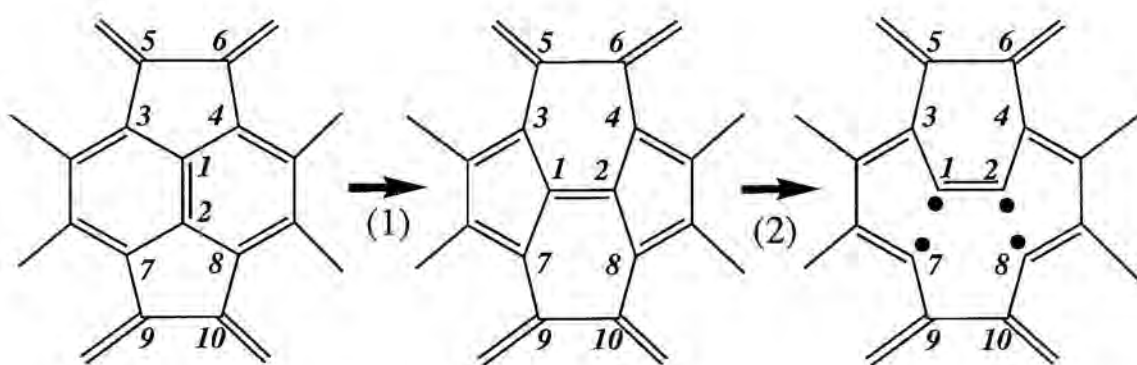
Figure 2. Structure of the perfect C₆₀ cage and the SW-I and SW-II cages obtained by successive applications of GSW transformations. A GSW transformation along the 1-2 bond on C₆₀ produces C₆₀(SW-I). A second GSW along the 8-11 bond on C₆₀(SW-I) gives rise to C₆₀(SW-II).

Figure 3. Geometry of all relevant open-cages in the C₆₀ → C₆₀(SW-I) → C₆₀(SW-II) transformations (closed-shell singlet state).

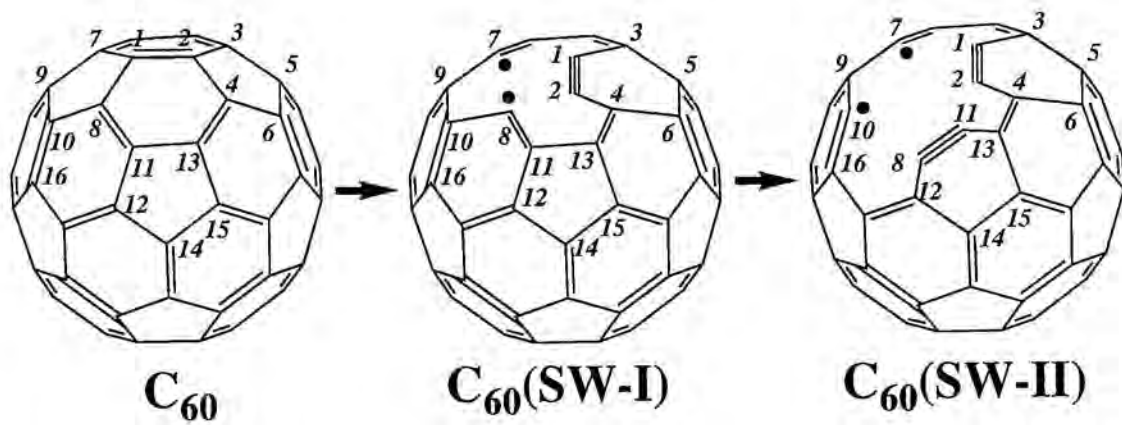
Figure 4. Variation of the total energy for the two steps that constitute the GSW transformations. Circles correspond to B3LYP/3-21G optimized structures, while crosses are for B3LYP/6-31G(d) optimized structures. *Upper row*: the two steps of the C₆₀ → C₆₀(SW-I) transformation (step 1 in the left). *Lower row*: the two steps of the C₆₀(SW-I) → C₆₀(SW-II) transformation (step 1 in the left). The zero of energy in all figures is the energy of a perfect C₆₀ cage.

Figure 5. Schematic representation of the global process (including the calculated energy barriers) leading to the formation of C₆₀(SW-II).

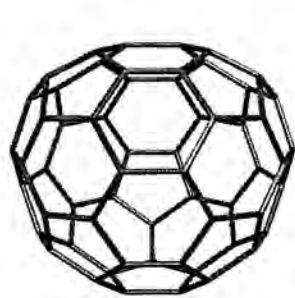
Figure 6. Geometry of all relevant open-cages in the C₆₀ → C₆₀(SW-I) → C₆₀(SW-II) transformations (triplet state).



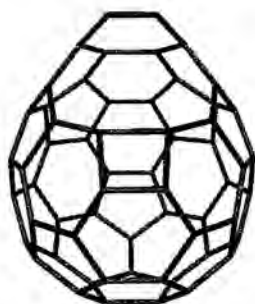
J. Ribas-Ariño et al., Fig. 1



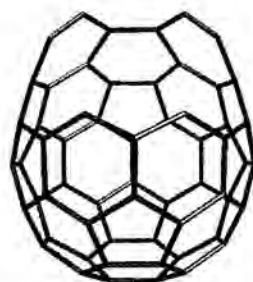
J. Ribas-Ariño et al., Fig. 2



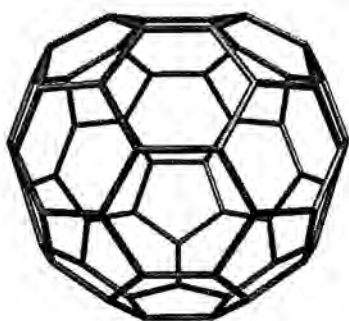
C_{60}



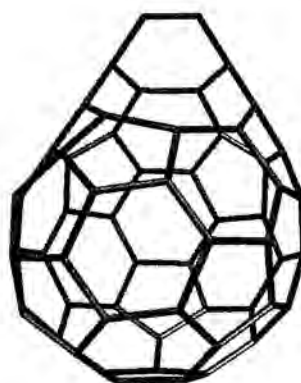
$C_{60}(\text{SW-I})$



$C_{60}(\text{SW-II})$

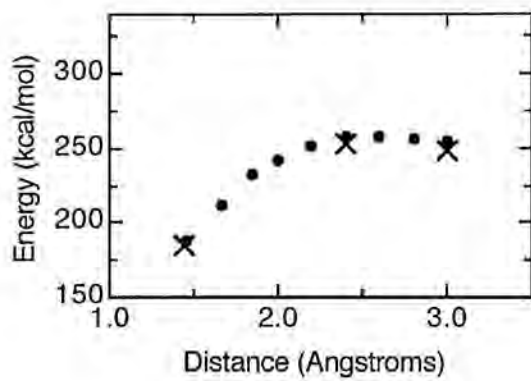
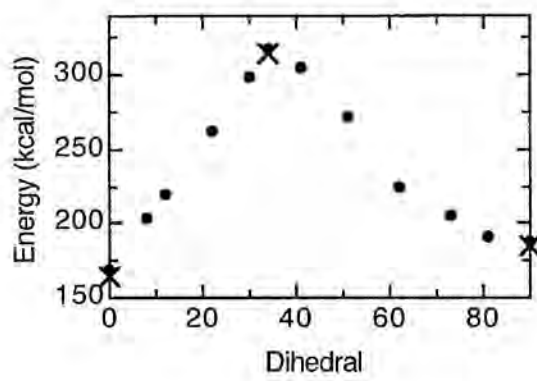
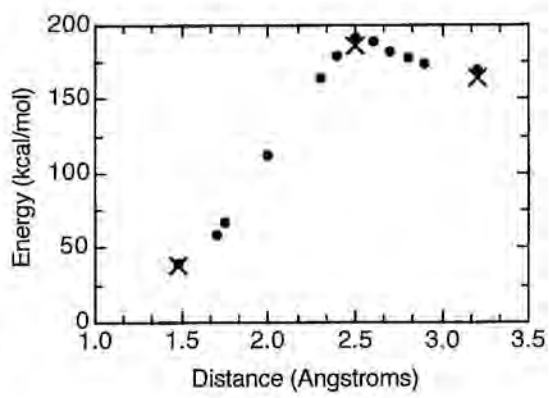
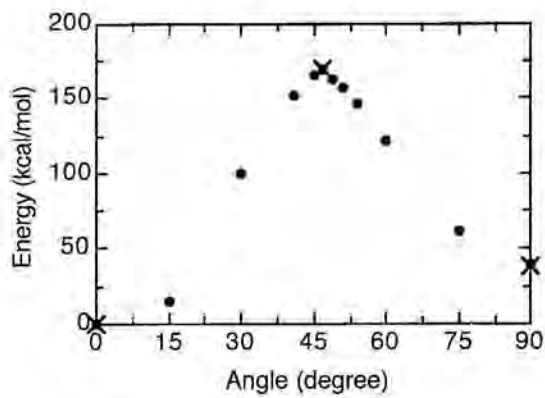


$C_{60}\text{-SW}$

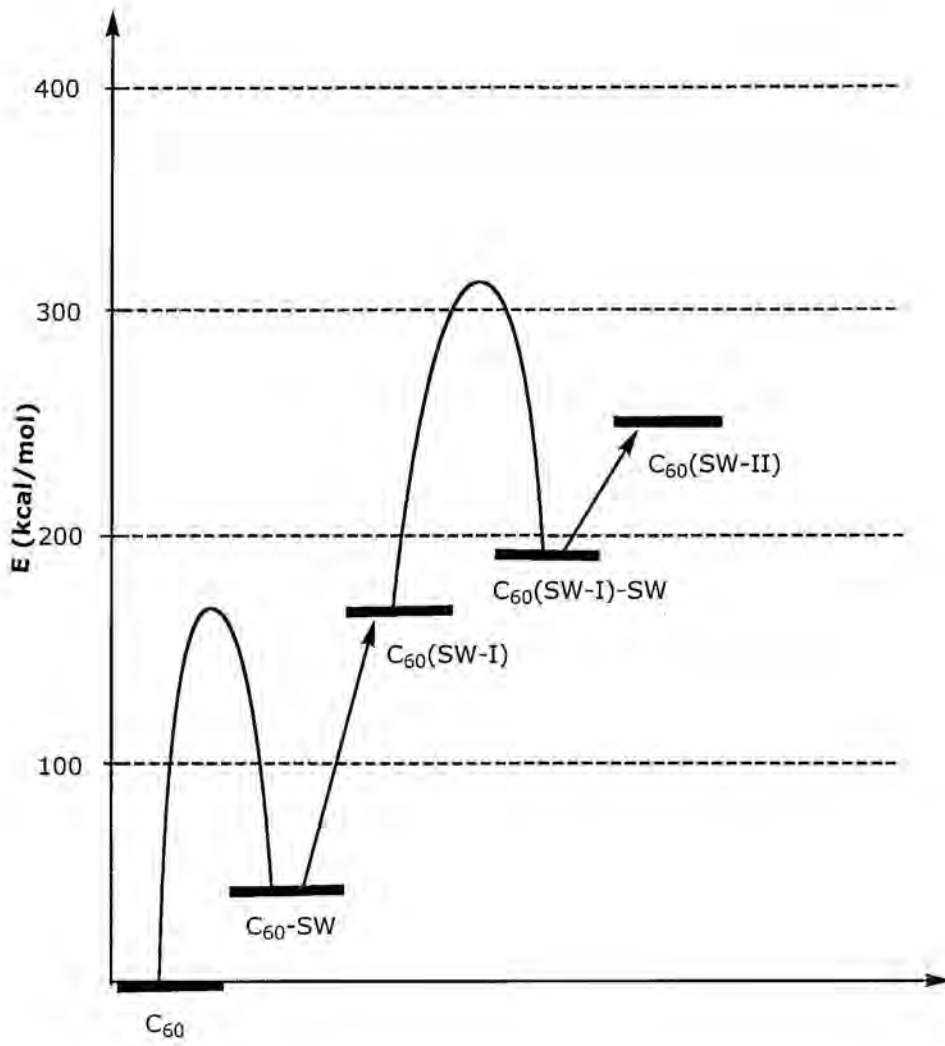


$C_{60}(\text{SW-I})\text{-SW}$

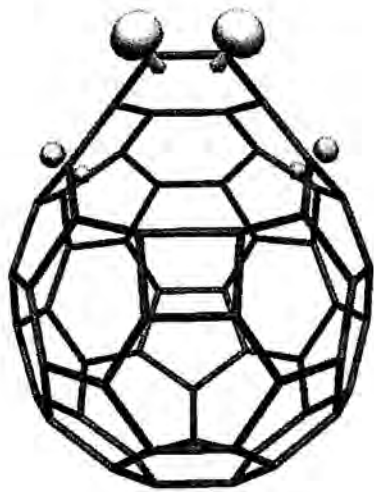
J. Ribas-Ariño et al., Fig. 3



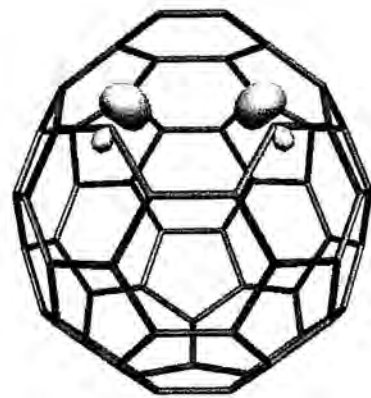
J. Ribas-Ariño et al., Fig. 4



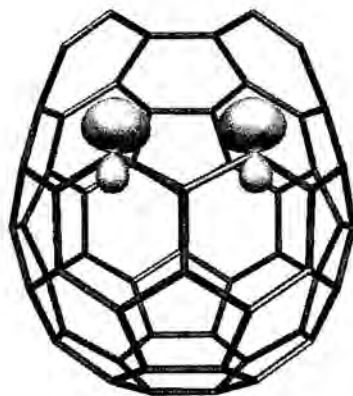
J. Ribas-Ariño et al., Fig. 5



$C_{60}(\text{SW-I})$ closed isomer



$C_{60}(\text{SW-I})$ open isomer



$C_{60}(\text{SW-II})$

ARTÍCULO 6

"The Mechanism of the Magnetic Interaction in Polymeric-C₆₀ fullerenes". J. Ribas-Arino and J.J. Novoa, en "*Carbon-Based Magnetism*", editado por T. Makarova y F. Palacio. Elsevier, **2006**.

The Mechanism of the Magnetic Interaction in Polymeric-C₆₀ Fullerenes

J. Ribas-Ariño and J.J. Novoa

*Departament de Química Física and CERQT, Facultat de Química,
Universitat de Barcelona, Av. Diagonal, 647, 08028-Barcelona, Spain*

1 Introduction

The presence of ferromagnetic interactions in pressed-heated polymeric C₆₀ fullerenes solids, having Curie temperatures in the 500–800K range, is a reproducible and well characterized experimental observation [1–4]. Up to now ferromagnetic interactions have been reported when pressing the 2D rhombohedral and tetragonal polymeric-C₆₀ phases [5]. The experimental study of these magnetic solids allows us to obtain the following main conclusions: (a) the magnetism of these solids is not due to the presence of impurities or oxygen trapped in the samples [1–3, 5]; (b) the structure of the C₆₀ units is preserved, thus making very unlikely that magnetism could be associated to fragments generated during the rupture of the C₆₀ units [3]; (c) in the samples, the magnetic phase is a minority phase within the non-magnetic matrix formed by the rest of the solid [6]. All these facts have to be accounted for by any mechanism that tries to explain the magnetism found in these pressed polymeric-C₆₀ solids.

The structure that results after applying pressure and heat to pristine C₆₀ is a layered structure. Within each layer, every C₆₀ unit is linked to six (rhombohedral phase) or four (tetragonal phase) C₆₀ units, in what we can call *the polymeric-C₆₀ link* (Fig. 1). In the ideal rhombohedral and tetragonal phases each polymeric-C₆₀ link has the same structure, with two interfragment C-C single (covalent) bonds, which results from a [2+2] cycloaddition involving one 6:6 bond from each of the linked C₆₀ units (these 6:6 bonds are C=C double bonds placed between two fused hexagons). The two interfragment C-C bonds have the same length, and the same happens with the two C-C

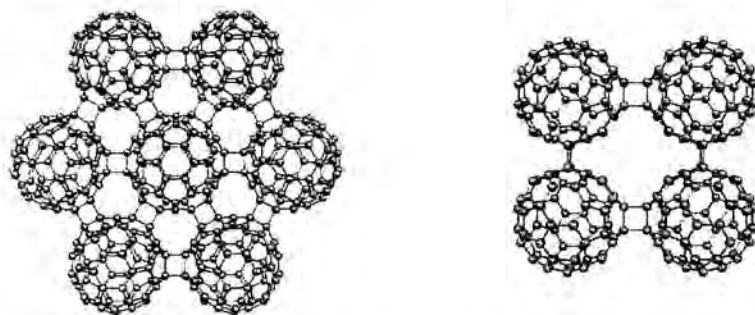


Fig. 1. Structure of the layers in the rhombohedral (left) and tetragonal (right) phases of polymeric- C_{60} fullerene solids.

single bonds that result from the 6:6 double bonds after the cycloaddition. This explains the shape of a square that the polymeric- C_{60} links present.

Experimental studies [1–4] and theoretical band calculations [7] indicated that the ideal structures of the polymeric phases are diamagnetic. Therefore, three models, each based on a different type of distortion of the ideal polymeric structure, have been recently proposed to explain the origin of the magnetic interactions in these polymeric solids. In this review we will describe and compare these mechanisms. There are proposals to explain the presence of magnetic moments in carbon-only structures that do not apply to C_{60} cages [8], or those that deal hydrogenated polymeric- C_{60} solids [9], which will not be considered here.

The first mechanism proposed [10], hereafter identified as the *cage-vacancy mechanism*, see Fig. 2, is an extrapolation to the polymeric- C_{60} layered solids of a mechanism that is known to explain the origin of magnetic moments in graphite [2]. Thus, it was indicated [10] that C_{59} , a caged-molecule originated by extracting one C atom from C_{60} , presents a non-zero spin magnetic moment. Thus, if other C_{59} units could be generated in the solid, this could give rise to ferromagnetic interactions between nearby C_{59} units. The authors suggested that the mechanism of the C_{59} - C_{59} ferromagnetic interaction could be of the dipolar type, although the validity of such explanation was not evaluated numerically.

A second proposed model [11], hereafter called the *open-cage mechanism*, explained the magnetism in polymeric- C_{60} solids on the basis of the presence of higher energy forms of C_{60} that show a partly opened caged structure (see Fig. 2). Some of these open-cage structures present triplet ground states. They can be obtained by applying successive generalized Stone-Wales (SW) transformations [12] to the optimum C_{60} crystallographic structure. The energy of these open-cage isomeric structures of C_{60} was reported to be 239.8 kcal/mol above that for the optimum C_{60} crystallographic structure. The authors did not study the nature of the magnetic interactions between open-cage structures.

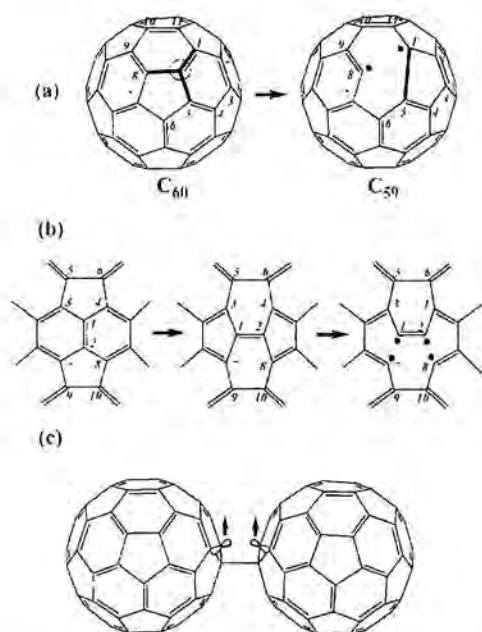


Fig. 2. (a) Generation of the C_{59} cage from C_{60} , showing the position of the unpaired electrons that would give rise to the triplet; (b) Steps of a Generalized Stone-Wales transformation; (c) Structure of the T_2 state of a polymeric- C_{60} link, showing the position of the unpaired electrons (in a triplet configuration).

The third mechanism, hereafter identified as the *interfragment bond-breaking mechanism*, see Fig. 2, was recently proposed by us [13]. Here, the existence of ferromagnetic interactions in the polymeric- C_{60} link is due to the rupture of one of the two interfragment C-C bonds present in the ideal polymeric- C_{60} link. By first-principles calculations, it was shown that when pressure and heat was applied to the polymeric- C_{60} solid, the most stable energetic form of the polymeric- C_{60} links is no longer the singlet, a (diamagnetic) state having two interfragment C-C single bonds (the S_0 state of the polymeric link), but a T_2 triplet state where one of the two interfragment C-C bonds of the link has been broken homolytically (that is, each C_{60} cage hosts one of the two electrons of the broken bond), oriented in a triplet configuration. The presence of ferromagnetism in the solid can be explained when enough polymeric- C_{60} links have crossed into this T_2 state (randomly within the solid) as to allow the ferromagnetic interactions to be connected and propagate over the whole solid. Studies presented later by other groups [14] showed the validity of our proposal on trimers and tetramers placed in a rhombohedral configuration. More recently [15] we have found that the S_0 - T_2 crossing point is reached when one of the C_{60} units is drifted laterally relative to the other (thus converting the square into a rhombus). The energy required to reach the S_0 - T_2 crossing point is 75.8 kcal/mol, although before reaching such crossing point one has to overcome a barrier of 109.2 kcal/mol along the S_0 state (where the two C-C

bonds in the sides of the square are broken and a new C-C bond along the diagonal of the square is created, thus giving rise to a structure that has two unpaired electrons in the terminal C atoms).

In the rest of this work, we will review the details of the three mechanisms introduced above, which seem, in a first sight, possible competing ways of generating ferromagnetic interactions in pressed-heated polymeric- C_{60} solids. Such revision will be based on the results obtained by first-principles density functional (DFT) calculations [16] on the species that participate in the three mechanisms. A comparison of the three mechanisms can be done on the basis of the energy required in each of them, a fact that in the cage-vacancy mechanism implies the computation of the energy of the $C_{60} \rightarrow C_{59} + C$ and $C_{60} \rightarrow C_{58} + C_2$ processes and also of all the successive C_2 losses, that is, $C_{fr} \rightarrow C_{fr-2} + C_2$, fr being 58, 56, and so on, results that have been recently reported [17], using the B3LYP functional [18] and the 3-21G Gaussian basis set [19]. This will allow to determine the stability of the C_{59} and C_{58} cages against further C or C_2 losses, and also to check if C_{59} is the only vacant-cage that could give rise to magnetic moments.

2 Methodological Considerations

As the changes introduced in the structure of the polymeric- C_{60} solid by any of the three mechanism outlined above are localized in one of the C_{60} units or one of the polymeric- C_{60} links, the study of the properties of these mechanisms can be modeled using a C_{60} cage (vacant-cage mechanism, and open-cage mechanism) or a dumbbell-shaped C_{60} - C_{60} dimer (interfragment broken bond mechanism), the smallest system where the polymeric- C_{60} link is present.

At the present moment, the most efficient computational method for a theoretical study of C_{60} and C_{60} - C_{60} systems is the DFT methodology [16]. Previous studies [20] have shown that this methodology gives results of a similar accuracy to that obtained by the best ab initio methods (MCSCF, MP2, CASPT2, ...) when describing the shape and most interesting energetic characteristics (heat of reaction, energy barrier) of many bond-breaking/bond-making processes, provided that one uses the right functional (B3LYP, BLYP or PBE) and the appropriate wavefunction expression. That is, to describe regions of the potential energy surface where the electronic structure of the system is suspected to be an open-shell singlet state, like in diradicals, one has to use the broken symmetry approximation [21] for a proper description the open-shell singlet wavefunction (see Fig. 3). Due to the near degeneracy of the highest energy occupied

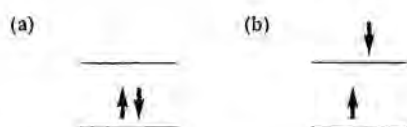


Fig. 3. Scheme of the occupation of the highest energy occupied and lowest energy empty orbitals in (a) a closed-shell singlet and (b) an open-shell singlet state.

orbitals and lowest energy empty orbitals in diradicals (Fig. 3). using the usual unrestricted formulation of the DFT wavefunction the open-shell solution falls spontaneously into the restricted wavefunction, against the predictions of multireference methods (MCSCF, CASPT2), which predict the open-shell solution to be the ground state of the singlet. The use of the broken symmetry approximation gives an energy order of open-shell and closed shell solutions similar to those obtained when using the MCSCF or CASPT2 methods. In most cases, the two orbitals of a diradical represented in Fig. 3 are localized on different regions of the molecule, and the closed-shell wavefunction represents a situation where one region has two electrons and the other none (that is, the first one is negative while the second is positive), while the open-shell wavefunction represents a solution where the two regions have one electron (and consequently, both are neutral in charge).

As a final comment, it is worth pointing here the similarity in the results obtained when the energies are computed by using a DFT formulation that uses atomic basis sets (Gaussian or Slater atomic basis sets), or a non-local plane waves basis sets. We have tested this fact on some of the systems studied here. Gaussian basis sets are used by Gaussian-03, the program [22] used in most of the calculations reviewed here, while plane waves basis are used by CPMD [23] and also other programs whose results are also reviewed here.

3 The Cage-vacancy Mechanism

As already mentioned in the introduction, in its original proposal [10] this mechanism associated the origin of the ferromagnetic interactions found in the polymeric- C_{60} solid to the existence of C_{59} cages that present a triplet ground state and can interact ferromagnetically with nearby C_{59} cages, by means of the dipolar mechanism. Experimentally [24] it is well known that the fragmentation of C_{60} mostly takes place by loss of C_2 fragments and gives rise to many C_n fragments ($2 \leq n \leq 59$), being C_{59} a low frequency fragment. Therefore, it seems wise to generalize the original proposal to include any C_n cages derived from the crystallographic structure of C_{60} by extracting one or more C atoms or C_2 units. This generalization study has been recently done by us [17], in an exploratory form, focussing mostly on the early stages, where C_{59} and C_{58} are generated, and in the further loss of C_2 units from C_{58} , the most stable fragmentation pathway.

Figures 4 and 5 show a schematic representation of all possible isomers of the C_{59} and C_{58} cages. The two isomers of C_{59} , whose names are $C_{59}(I)$ and $C_{59}(II)$, were obtained by extraction of a C atom from the crystallographic structure of C_{60} , while two of the four isomers of C_{58} were obtained by direct extraction of a C_2 fragment, and the other two after applying a Stone-Wales transformation to the previous two: $C_{58}(I)$ results from extracting the C_2 fragment from a 5:6 bond, $C_{58}(II)$ is generated by extracting the C_2 fragment from a 6:6 bond, while $C_{58}(I-SW)$ and $C_{58}(II-SW)$ result from applying a Stone-Wales transformation to their parent non-transformed isomers (in the first isomer the twist is around bond 10-11, while in the second isomer the twist is around bond 7-8).

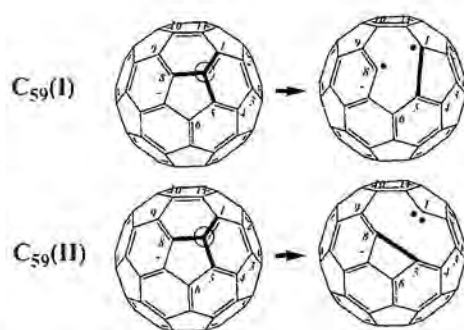


Fig. 4. Schematic description of the generation of the two possible isomers of C_{59} (right), obtained by extracting a C atom from the crystallographic structure of C_{60} (left)

The geometry of all the C_{58} isomers was fully optimized (Fig. 6). The homolytical extraction of a C atom from C_{60} leaves, in principle, four unpaired electrons in the C_{59} cage, two due to the two broken single C-C bonds and two due to the only C=C double bond broken. However, in the optimum geometry of the singlet and triplet states two of these electrons form a new C-C bond, according to the two options depicted in Fig. 4, each giving rise to a different isomer. This leaves two unpaired electrons, which could be used in the singlet to form a new bond. However, the spin distribution of the singlet state indicates the open-shell nature of this state. The spin distribution of the triplet is similar (see Fig. 5), but has no sign alternation. The optimum geometry of singlet and triplet, in both isomers, is similar, being always the singlet more stable than the triplet (by 2.2 in isomer I and 0.4 kcal/mol in isomer II), contrary to previous results [10]. We think that the non-use of the symmetry breaking approach in that study is the most likely reason for this discrepancy, as it gives rise to a less stable singlet.

We look now at the possible C_{58} isomers and their optimum geometry (Fig. 6). Depending on whether one extracts the C_2 fragment from a 5:6 or a 6:6 bond one produces isomer $C_{58}(I)$ or $C_{58}(II)$, which can then undertake a Stone-Wales transformation to produce $C_{58}(I-SW)$ and $C_{58}(II-SW)$, respectively. The extraction of a C_2 fragment to produce $C_{58}(I)$ leaves initially six unpaired electrons in that cage (four associated to the two C=C double bonds, and two more associated to the two single C-C bonds). However, when the structure of that isomer is fully optimized two new bonds are formed (see Fig. 5) and only two electrons remain unpaired (in atoms 9 and 12). Our calculations also show that the closed-shell singlet $C_{58}(I,S)$ cage is 10.0 kcal/mol more stable than the $C_{58}(I,T)$ triplet or the open-shell singlet. The reason is that the four π electrons in atoms 9-10-11-12 can reorder to form two C=C double bonds between atoms 9-10 and 11-12. As extracting a C_2 fragment from a 6:6 bond breaks four single C-C bonds, $C_{58}(II)$ initially only presents four unpaired electrons, that after geometry optimization give rise to two new C-C bonds (Fig. 5), in the singlet and triplet states (the $C_{58}(II,T)$ triplet is generated from the $C_{58}(II,S)$ singlet by breaking one of the C=C double bond). Our calculations indicate that $C_{58}(II,T)$ lies 30.8 kcal/mol above $C_{58}(II,S)$.

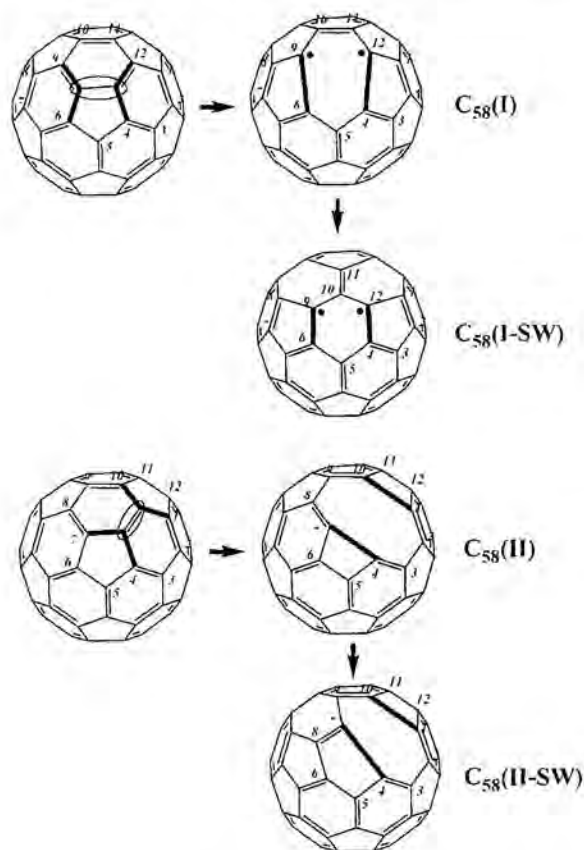


Fig. 5. Schematic description of the pathways to generate the four possible isomers of C_{58} (right) by extracting a C_2 fragment from the crystallographic structure of C_{60} (left). Isomers $C_{58}(I)$ and $C_{58}(II)$ are obtained by a 5:6 and a 6:6 extraction, while isomers $C_{58}(I-SW)$ and $C_{58}(II-SW)$ are obtained after applying a Stone-Wales transformation to the previous two isomers.

The isomers that result from the Stone-Wales transformation of isomers $C_{58}(I)$ and $C_{58}(II)$, present an energy similar to that of the non-transformed products (the $C_{58}(I) \rightarrow C_{58}(I-SW)$ transformation is energetically stabilizing, 4.8 kcal/mol in the singlet state and 18.4 kcal/mol more stable in the triplet state, while in the $C_{58}(II) \rightarrow C_{58}(II-SW)$ transformation the stabilization is 13.4 in the singlet case, and 23.0 kcal/mol in the triplet case). As a result, the triplet state of $C_{58}(I-SW)$ is 3.6 kcal/mol more stable than the singlet, while in $C_{58}(II-SW)$ the singlet is 21.4 kcal/mol more stable than the triplet. Thus $C_{58}(I-SW)$ has a ground state that presents magnetic moments. It is also worth pointing here that the energy barrier found in the $C_{58}(I) \rightarrow C_{58}(I-SW)$ Stone-Wales transformation was computed to be 125.1 and

133.1 kcal/mol above the energy of $C_{58}(I)$, in the triplet and singlet states, respectively. A similar set of values are expected for the $C_{58}(II) \rightarrow C_{58}(II-SW)$ Stone-Wales transformation.

The only C_{58} and C_{59} isomer whose ground state presents a magnetic moment is $C_{58}(I-SW)$, see Fig. 6. This has important implications in the search for ferromagnetic interactions in polymeric- C_{60} links, as quantum rules indicate that only when coupling triplets one can have ferromagnetic interactions (the possible states, represented by their S_T quantum number, resulting by coupling two spin states having quantum numbers S_1 and S_2 , are those that go from S_1+S_2 up to $|S_1-S_2|$ in increments of -1, thus coupling two singlet states, that is, $S_1 = S_2 = 0$, only produces a $S_T = 0$ state, that is a diamagnetic state). However, when the magnetic interaction between two $C_{58}(I-SW)$ cages forming a polymeric- C_{60} link was calculated [25] the quintet was found 120 cm^{-1} above the singlet, that is, the magnetic interaction is antiferromagnetic. *Consequently, the ferromagnetism observed in pressed polymeric- C_{60} cannot be explained by the magnetic interactions produced by any of the polymeric- C_{60} links built by the C_{59} or C_{58} isomers.*

Besides the optimum structure of C_{58} and C_{59} isomers, an important property to determine the relative probability of the C or C_2 loss is the energy of formation of these isomers. Such value is also required to compute the relative probability of the cage-vacancy mechanism against the other possible mechanisms. The C and C_2

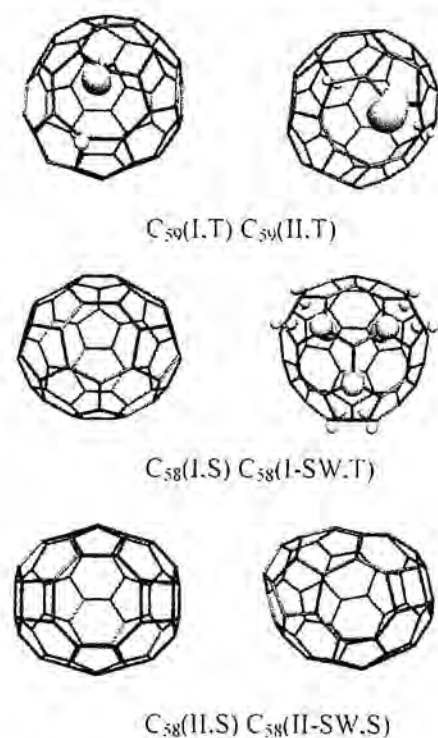


Fig. 6. Optimum geometry of the C_{59} and C_{58} isomers.

fragmentation of C₆₀ can only take place along the following singlet and triplet pathways: C₆₀(S) → C_{fr}(S) + C_i(S) or C₆₀(S) → C_{fr}(T) + C_i(T), where *i* is either 1 or 2, and *fr* is either 59 or 58. We will call these pathways, the singlet and triplet pathways, respectively. In C₅₉(I) the energy for the singlet and triplet pathways is 297.8 and 288.9 kcal/mol, respectively, values which in C₅₉(II) become 323.1 and 312.3 kcal/mol. The internal energy of an isolated C₆₀ molecule has been estimated to be in the 140 kcal/mol range at 1000K [26], a magnitude smaller than the C₆₀ → C₅₉ and C₆₀ → C₅₈ singlet and triplet fragmentation. Such internal energy is indicative of the range of internal energies the each cage of the polymeric-C₆₀ solid can present.

The presence of other C_{fr} cages smaller than C₅₈ having a triplet ground state was also explored by looking at the successive C₂ loss processes from C₅₈ in a systematic form (first, by extracting all the 6:6 bonds remaining in C₅₈, and then in a less systematic form). In this form, we optimized the geometry of all the even C_{fr} cages in the C₅₆-C₁₈ range and computed the energy for the C₂ loss. Two main results come from such study: (a) no C_{fr} cage of those explored (up to C₁₈) has a triplet ground state (thus closing the door to the existence of ferromagnetic interactions involving these cages), and (b) the cage structure is preserved in all the systems explored.

It is also interesting to look at the values of the energy for the successive fragmentations, that is, C_n (II) → C_{n-2} + C₂ (*n* being in the 60-18 range). All values are endothermic and in the 322-122 kcal/mol range. After a maximum at C₅₆, they decrease towards a plateau, although the final values are bigger. Similar results were obtained when the process is started from C₅₈(II-SW). In strongly endothermic processes, like these studied here, Hammond postulate [27] indicates that the energetic barriers, when present, should be just a little bit bigger than the heat of reaction. Therefore, the thermodynamic and kinetic analysis of these reactions can be done, at least in a first approach, by looking at the values shown in Fig. 7.

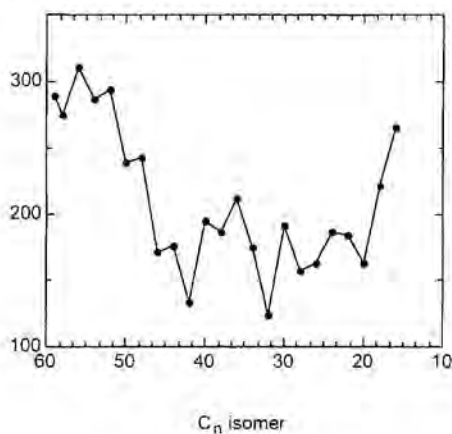


Fig. 7. Energy of the C₆₀ → C_{60-2n} - n C₂ processes.

The fragmentation of C_{60} under multiphoton irradiation (where each C_{60} molecule is believed to absorb up to 20 photons of a 254.7 nm laser radiation [28]) has been explained in terms of the sequential evaporation of C_2 fragments from a highly excited C_{60} molecule. Each molecule generates a cascade of high-mass even-numbered C_n fragments (in the C_{58} - C_{32} range), complemented by another cascade of low-mass C_n fragments, where n is any integer number in the 31-1 range. Units larger than C_2 are thought to contribute to 5–10% of the fragmentations. These results are easily explained by considering that once the molecule has absorbed 20 photons, it has enough energy as to undertake successive $C_n \rightarrow C_{n-2} + C_2$ steps, each one involving the energy reported in Fig. 7. Consequently, the C_{60} cage will disappear, converted into a cascade of smaller fragments. As a random number of photons is absorbed by different C_{60} molecules, the degree of advance in the cascade process will be different, thus explaining the experimental patterns of fragments.

Under thermal conditions, as those used to generate the magnetic solid, the amount of energy available for the C_{60} molecules found in the polymeric solid is different. As mentioned above, the internal energy of an isolated C_{60} molecule at 1000K is about 140 kcal/mol. Taking this value as indicative of the internal energy available for each C_{60} unit of the polymeric solid, we reach the conclusion that the only fragmentations that should be expected are those producing C_{59} and C_{58} (in any of its isomeric forms). The probability of a second step (for instance, $C_{58} \rightarrow C_{56} + C_2$) is expected to be negligible. This can be justified under two different arguments: (a) in conditions of thermal equilibrium between reactants and products, the number of C_{n-2} fragments generated in the first step depends, according to Maxwell-Boltzmann law, depends exponentially on $-[E(n-2)-E(n)]/RT$ ($E(i)$ is the energy of cage C_i), which gives a very small population of C_{n-2} fragments for energy differences in the 300 kcal/mol range (consequently, a negligible amount of C_{n-2} fragments is available for the second step); (b) if one looks at the probability of two successive processes, if each of them is independent and follows Arrhenius law (that is, $p_i = A_i \exp(-E_i(i)/RT)$), the overall probability $p_T = p_1 * p_2 = A_1 * A_2 * \exp(-([E(n-2)-E(n)] + ([E(n-4)-E(n-2)]))/RT$ (where we have substituted the activation barrier of both processes by their energy differences), that is, p_T depends exponentially on $-([E(n-4)-E(n)]$ ($E(i)$ being the energy of cage C_i), a value much larger than the internal energy at 1000K under thermal conditions.

As the only accessible C_n cages at 1000K under thermal conditions do not show ferromagnetic interactions, we should rule out the cage-vacancy mechanism in these conditions. Using light irradiation, it could be possible to reach more fragments in the C_2 loss cascade, but then one has to take into account that the previous work does not show the presence of triplet ground states up to now, and that if the amount of energy given to the C_{60} cages is not properly controlled, one could induce a destruction of the cage.

4 The Open-cage Mechanism

It was suggested [11] that the C_{60} units that constitute the polymeric- C_{60} solid could undertake successive generalized Stone-Wales transformations (a two step process composed of a Stone-Wales transformation followed by the rupture of two C-C bonds,

see Fig. 2b). As a result of this homolytic rupture, a hole in the surface of the C_{60} cage would be opened and four unpaired electrons would be created in the cage.

Geometry optimization of the initial open-cage structure has been suggested to end in the formation of a new C-C bond between atoms 1 and 2, which thus becomes a triple bond (isomer C_{60} (GSW-I), Fig. 8). This leaves two unpaired electrons in atoms 7 and 8, a fact that makes possible the presence of triplet ground states. The same C_{60} cage could undertake a second generalized Stone-Wales transformation (isomer C_{60} (GSW-II), Fig. 8), that after geometry optimization was suggested to form a new C-C bond between atoms 8 and 11, leaving again two unpaired electrons in atoms 7 and 10. Other possible forms are possible for the second transformation, thus increasing the number of possible open-cage structures presenting a triplet ground state. However, the multiplicity of the process must be kept, so the transformation initially proceed along the singlet potential energy surface, but as the singlet-triplet crossing has been found to be very efficient in C_{60} , we assume that singlet-triplet crossing are also equally possible in these open-cages when the triplet state is lower in energy than the singlet state.

Using the B3LYP DFT functional and the 3-21G Gaussian atomic basis set, one can compute [29] the energy for the Stone-Wales process. We have plotted in Fig. 9 the energy profile for the two processes. The first step, the Stone-Wales transformation of C_{60} into C_{60} (SW), is slightly endothermic (by 39.4 kcal/mol) and presents an energy barrier of 169.4 kcal/mol. The second step of the generalized Stone-Wales process, the C_{60} (SW) \rightarrow C_{60} (GSW) transformation, is strongly endothermic (by 130.2 kcal/mol), so C_{60} (GSW) is placed 169.4 kcal/mol above the energy of C_{60} . Given the process strong endothermicity, according to Hammond postulate [27], for the second step one should expect an energy barrier similar to the process endothermicity (as is clearly shown by looking at Fig. 9).

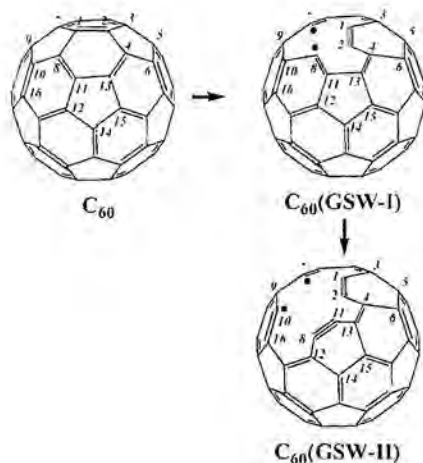


Fig. 8. Schematic representation of the results of applying a generalized Stone-Wales (GSW) to the C_{60} cage, along the 1-2 bond, thus obtaining C_{60} (GSW-I), and of applying a second GSW to C_{60} (GSW-I) along the 8-11 bond, to obtain C_{60} (GSW-II).

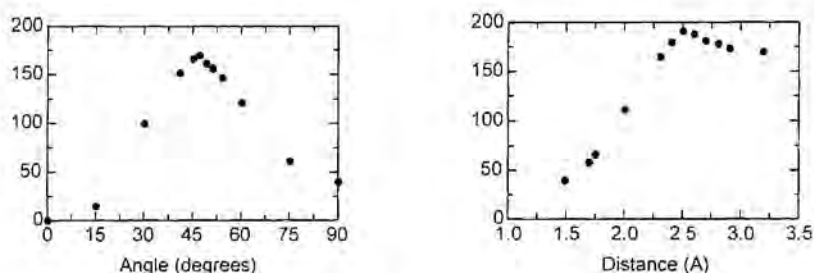


Fig. 9. *Left:* Variation of the total energy during the Stone-Wales transformation of C_{60} along the 1-2 bond (the angle taken as reaction coordinate refers to the rotation of 1-2 around its center-of-mass relative to its starting position). *Right:* Energy variation as a function of the distance between atoms 1 and 7 (equal to the 2-8 distance, see Fig. 8) for the second step of the generalized Stone-Wales transformation.

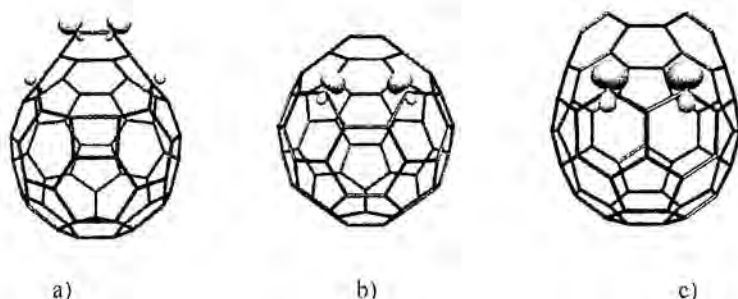


Fig. 10. Optimum geometry of the C_{60} (GSW-I) and C_{60} (GSW-II) isomers in their triplet state. a) C_{60} (GSW-I) closed structure, where atoms 7 and 8 form a C-C bond. b) C_{60} (GSW-I) open structure, where no bonds exist between atoms 7 and 8. c) C_{60} (GSW-II).

The optimum structure of C_{60} (GSW-I) in its singlet state (Figs. 8 and 10) presents a new C-C bond linking atoms 7 and 8, while the 1-2 bond is converted into a triple bond. There are two possible triplets, one where the 7-8 bond is broken, and another where one of the triple bonds is converted into a double bond (such state was not reported in previous studies [11]). At the optimum geometry of the singlet, the triplet is obtained by converting the 1-2 triple bond into a double bond (Fig. 10). This triplet is placed 23.5 kcal/mol above the optimum geometry of the singlet. A second triplet is obtained when breaking the 7-8 bond. In its optimum geometry, it is placed 3.4 kcal/mol below the triplet where the 7-8 bond is preserved. At the optimum geometry of the second triplet, neither the open-shell nor the closed-shell singlet has a minimum, and the optimization ends in the singlet closed structure or in C_{60} (SW). Consequently, we can safely conclude that the lowest energy state of C_{60} (GSW-I) is the singlet. This fact makes the presence of ferromagnetic interactions in the C_{60} (GSW-I)- C_{60} (GSW-I) polymeric links impossible.

Previous literature reports indicate that by applying two successive generalized Stone-Walsh transformation to C_{60} , the resulting product (C_{60} (GSW-II)) presents a triplet ground state [11]. When a second generalized Stone-Walsh transformation is applied to C_{60} (GSW-I) along the 8-11 bond, the C_{60} (GSW-II) isomer is obtained. In a first stage, the 8-11 bond is rotated, thus producing the rupture of three single C-C bonds (8-10, 11-12 and 11-13) and the formation of two new single C-C bonds (8-12 and 11-13). This leaves four unpaired electrons (on atoms 7, 8, 10 and 11) in the structure. Geometry optimization of the structure gives rise to the formation of a new C-C bond between atoms 8 and 11, which this will become a triple C-C bond. This only leaves two unpaired electrons, sitting on atoms 7 and 10, which do not form a new C-C bond connecting because this would create a triangular ring, a fact that would generate a lot of stress on the cage. The two unpaired electrons can form an open-shell singlet or a triplet.

The optimum geometry of C_{60} (GSW-II) in the triplet state (computed at the B3LYP/3-21G level) is shown in Fig. 11. The singlet and the triplet are very similar in geometry and also in energy (the triplet is 0.3 kcal/mol more stable than the singlet). The singlet state is 89.4 kcal/mol above the C_{60} (GSW-I) singlet, that is, 258.8 kcal/mol above the energy of the crystallographic structure of C_{60} . Such value is above the 140 kcal/mol estimate of the internal energy for an isolated C_{60} molecule, thus making the obtention of the C_{60} (GSW-II) states at 1000K, under thermal conditions, difficult. Besides, the small number of C_{60} (GSW-I) molecules (very small under conditions of thermal equilibrium at 1000K) makes very unlikely the C_{60} (GSW-I) \rightarrow C_{60} (GSW-II) process. A first qualitative analysis can be done using the same probability arguments stated before for successive processes. In this approach, the probability of the $C_{60} \rightarrow C_{60}$ (GSW-I) \rightarrow C_{60} (GSW-II) process depends exponentially on the energy difference between the starting and final species, that is, $p_T \approx \exp(-258.8/RT)$, a very small number. A better analysis should take into account that now some of the steps in the reaction do not follow Hammond Postulate. Furthermore, given the small energy difference between singlet and triplet states of C_{60} (GSW-II) a similar occupation of these two states is expected at room temperature. As a consequence, the probability of two cages in the C_{60} (GSW-II)- C_{60} (GSW-II) links being in their triplet state is about $1/2 \times 1/2$, thus making very difficult the propagation of any ferromagnetic interactions over the solid.

One could consider a to apply a third generalized Stone-Wales transformation to produce C_{60} (GSW-III). However, as we expect the energy to be even higher than that for C_{60} (GSW-II), simple energetic considerations in the line of those used above indicate that such process is very unlikely to happen in significative numbers. Consequently, as the low-energy isomers found in the open-cage mechanism are all singlet states and the only triplet states are too high in energy as to make unlikely their existence (under thermal equilibrium or kinetic arguments) we have to rule out that the ferromagnetism detected experimentally in the pressed-heated polymeric- C_{60} solids can be explained due to the existence of open-cage isomers of C_{60} .

5 The Interfragment Bond-breaking Mechanism

The third of the mechanisms proposed [13] to understand the origin of magnetism in pressed-heated polymeric- C_{60} solids does not look at the properties of isolated C_{60} cages. Instead, it looks directly at the properties of the polymeric- C_{60} link, that is, covalently linked C_{60} - C_{60} dimers, trying to find when these bonds present a triplet ground state. Each of these links results from a [2+2] cycloaddition that involves one 6:6 double bond from each of the two C_{60} cages. After the reaction both 6:6 bonds become a single C-C bond and two interfragment C-C single bonds connecting the cages (both of the same length and with the shape of a square (Fig. 11)). This is the lowest energy conformation of the polymeric- C_{60} link, which is also the geometry found in the crystallographic structure [30] of the dumbbell-shaped C_{60} - C_{60} dimers, the smallest system where the polymeric- C_{60} link is present.

The dumbbell-shaped C_{60} - C_{60} dimer is a good model for the theoretical study of the properties of an isolated polymeric- C_{60} link. When pressure and heat is applied to the polymeric- C_{60} solid, the crystal unit cell is forced to squeeze. As a consequence, among other effects, the intercage C-C bond distance decreases. The external pressure and heat applied to the solid, at the microscopic level translates, on the polymeric- C_{60} link having more energy to increase their vibrational energy and explore higher energy regions of the potential energy surface (PES) of the polymeric- C_{60} link. The shape of the potential energy surface (PES) of these polymeric- C_{60} links, in a first approximation, can be modelled by looking at the PES of the dumbbell-shaped C_{60} - C_{60} dimers.

Previous studies on isolated C_{60} - C_{60} dimers [13, 15, 31] have shown that the lowest energy state is a singlet (S_0) where the two C_{60} units are connected by two C-C single bonds (Fig. 11). Besides the S_0 state, other relevant states to understand the ferromagnetic interactions on the polymeric- C_{60} links are the S_1 , T_1 and T_2 states (Fig. 11). The S_1 and T_2 result after breaking one of the two intercage C-C bonds that the S_0 state presents and leaving the unpaired electrons in an open-shell singlet or a triplet configuration. T_1 is obtained from the S_0 state after breaking a C=C double bond in one of the two C_{60} cages.

Geometry optimization of the geometry of the S_0 , S_1 , T_1 and T_2 states (Fig. 12), showed the presence of a minimum in all but the S_1 state. Depending on where one starts the geometry optimization, the S_1 state (an open-shell singlet) ends in S_0 , after the formation of a new C-C bond, or ends in two dissociated C_{60} cages in their singlet ground state. This behaviour is not surprising as two unpaired electrons in a singlet state try to form a new bond (in the C_{60} - C_{60} case this requires distorting the geometry of the already existing C-C bond), and, as we will see below, there is a barrier towards dissociation and after a given distance the dimer dissociates. At their optimum geometry the values of the intercage C-C distances for all states is similar (1.616, 1.605 and 1.709 Å, in the S_0 , T_1 and T_2 minima, respectively).

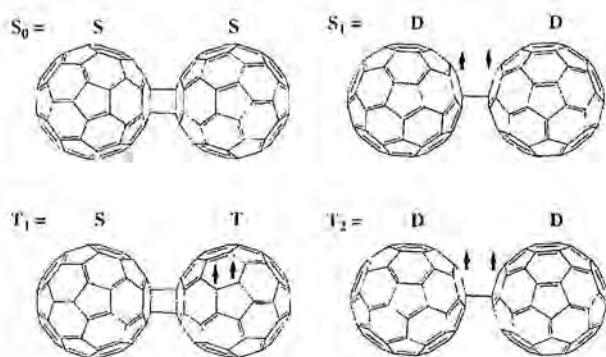


Fig. 11. Schematic representation of the most relevant lowest energy electronic states of the dumbbell-shaped C_{60} - C_{60} dimer. The S, D and T letters indicate the spin state that the C_{60} cages have in the dimer.

A complete study of the shape of the PES for the dumbbell-shaped C_{60} - C_{60} dimer is still very expensive computationally. Therefore, we first studied the main characteristics of the [2+2] cycloaddition on a smaller model system. Then, using that information, we just calculated the most relevant regions of the PES using the C_{60} - C_{60} dimer. For the initial study one can choose the ethene dimer, whose [2+2] cycloaddition has been well studied using very accurate *ab initio* methods [32] (CASSCF and CASPT2). This study, besides, will allow us to check the quality of the DFT surfaces against those computed using accurate *ab initio* methods.

The shape of the PES computed for two ethene molecules, as a function of the interfragment C-C distance, is shown in Fig. 13 for the lowest energy singlet state and the T_2 triplet state (the T_1 state cannot exist in the interaction of two ethane molecules). The two surfaces were computed at the B3LYP/3-21G level. The broken-symmetry approach was used in regions of the surface where any of the interfragment C-C distances is large enough as to suspect that such bond is partially or fully broken (one

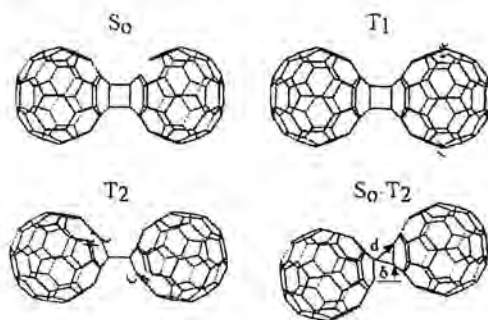


Fig. 12. Optimum geometry of the dumbbell-shaped C_{60} - C_{60} dimers in their ground state singlet (S_0) and in the lowest energy triplet (T_1) and T_2 triplet states. Also shown is the point where the S_0 and T_2 potential energy surfaces cross (S_0-T_2).

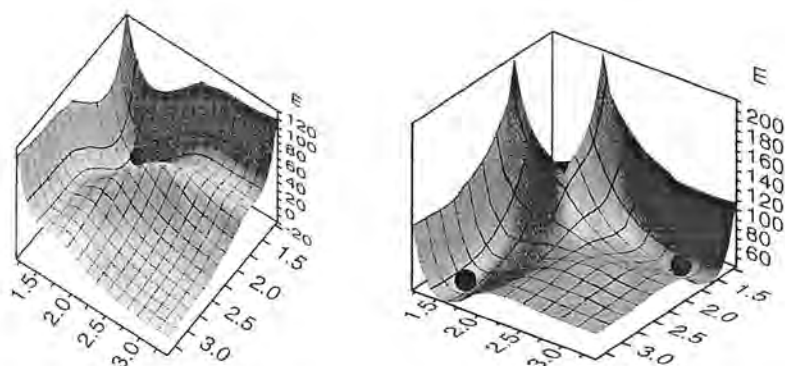


Fig. 13. *Left:* Shape of the singlet (S_0 - S_1) PES of the ethene dimer, as a function of the two interfragment C-C distances (in Å). *Right:* The same plot for the T_2 PES. In both surfaces the red ball indicates the position of the minimum (Fig. 11). The energy scale is given in kcal/mol and refers to interaction energy respect to two ethene fragments in their singlet ground state (the S_0 surface dissociates in two ethene singlets, while the T_2 surface dissociates in a singlet and a triplet fragment).

should point that the broken-symmetry solution falls into the closed-shell solution, whenever the closed-shell solution is energetically more stable). The electronic structure of the singlet changes with the geometry: close to the minimum (red ball in Fig. 13) the singlet is a closed shell (S_0) state, while when any of the two interfragment C-C distances is enlarged, the energy rises rapidly and the wavefunction is that for the S_1 state, that is an open-shell singlet. In other words, the S_0 and S_1 surfaces communicate in a smooth form, a feature already found in the CASSCF and CASPT2 PES. The shape of the singlet surface mimics very well that obtained by CASSCF and CASPT2 calculations [32]. Despite such smooth communication, for simplicity we will still talk about the S_0 PES, keeping in mind that it is a S_0 - S_1 surface. No accurate *ab initio* data is available on the other PES.

Now we can turn our attention into the physical information contained in both surfaces. We look first at the S_0 surface. Such surface is always endothermic, that is, its energy is placed above the energy of two ethene fragments in their singlet ground state. It presents only one minimum, when the two interfragment distances are about 1.6 Å. Such minimum is separated from the dissociation products by an energy barrier (whose wavefunction is an open-shell state like those of the S_1 state), larger if it is reached along a pathway in which the two interfragments C-C distances are equal (symmetric pathway), and smaller along pathways where one of these two distances is allowed to differ from the other (asymmetric pathway). No minimum is found after crossing the barrier (that is, the S_1 state has no-minimum), and once the barrier is crossed the dimer dissociates into two ethene fragments. The T_1 and S_0 surfaces results from the same local electronic transformations of the [2-2] process, and their shape is expected to be similar, although the T_1 surface, whenever it exists, is expected to be higher in energy

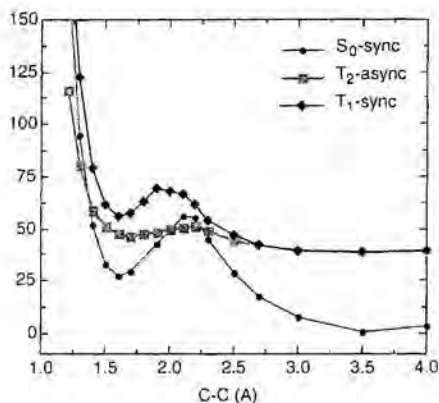


Fig. 14. Potential energy curves for the synchronous pathway for the [2+2] cycloaddition of two C₆₀ cages in their S₀, T₁ and T₂ states. For each interfragment C-C distance the geometry was fully optimized at the CPMD/55 Rydberg level.

(it dissociates into a singlet and a triplet fragments, while the S₀ surface dissociates into two singlet fragments).

The shape of the T₂ PES of the ethene dimer as a function of the two interfragment C-C distances is different to that for the S₀ PES. Now there are two minima, placed in two equivalent asymmetric positions: one interfragment C-C distance is about 1.6 Å, while the other is about 3.2 Å, the two fragments rotated about 60 degrees off the coplanarity. Such geometry is similar to that also found in the optimum geometry of the C₆₀-C₆₀ dimer in the T₂ state (Fig. 12). Along the symmetric pathway a maximum is found separating the two equivalent minima, and the PES energy increases as the distance is shortened. We have checked that the T₂ and S₀ PES plotted in Fig. 13 never cross in the region of the plot, the reason being the much higher dissociation of the T₂ surface (66.5 kcal/mol above the dissociation of the S₀ surface), and the complementarity of their shapes.

The main features of the surfaces discussed above can be fully taken into consideration by plotting the energy of the synchronous pathway (S₀ and T₁ PESs) or the asynchronous pathway (T₂ PES). Therefore, our characterization of the PES of the C₆₀-C₆₀ dimer was started by computing the potential energy curves for the synchronous (S₀ and T₁ states) and asynchronous pathways (T₂ state). These curves are collected in Fig. 14. We also evaluated the shape of the S₀ PES in the region that goes from the S₀ minimum up to the energy barrier, to test if the shape and energetics was similar to that found in the ethene dimer. The PES of ethene-ethene and C₆₀-C₆₀ show the same features, with just small differences.

The overall shape of the three curves in Fig. 14 is the same. The main trends observed in these curves are the following: (a) all are endothermic (that is, energy is required to go from the dissociation fragments to any geometry of the dimer); (b) the relative energy of the minima $E(S_0) < E(T_2) < E(T_1)$; (c) the energy barriers for the formation and dissociation processes is different, and agree well with the experimental

results [33]; (d) both energy barriers change according to the ordering $E_b(S_0) > E_b(T_1) > E_b(T_2)$; (e) The S_0 and T_2 curves cross at distances shorter than their equilibrium values and also in other regions of the curves. However, based on a detailed study of the PESs, all S_0 - T_2 crossings observed in Fig. 14 are an artefact of comparing synchronous and asynchronous curves (the curves can be considered as projections into one plane of the PES of Fig. 13). Real crossings require the same energy at the same geometry of the two curves (or surfaces). In the “crossings” found in Fig. 14 the geometry of the synchronous curve is different than that for the asynchronous curve, thus, they are just artefacts of the representation. However, a real crossing point exists between the S_0 and T_2 states, but located in a different region of their PES.

To search the crossing point between the S_0 and T_2 states we just tried to find regions where these two states should present a similar energy for the same geometry. This can be better achieved in regions where the S_0 PES is described as an open-shell singlet (that is, has a dominant S_1 nature), because in these regions one expects the singlet and triplet have a similar energy for the same geometry. One can go to one of these regions in C_{60} - C_{60} dimers by a lateral drift of one of the C_{60} cages relative to the other (see Fig. 12, where the lateral drift is indicated by δ , while d is the interfragment C-C distance). By computing the shape of the S_0 and T_2 PES for the C_{60} - C_{60} dimers around that region, we have been able to locate a region where these two states cross, being the lowest energy crossing point that at $d = 1.503 \text{ \AA}$ and $\delta = 1.45 \text{ \AA}$ ($d[6:6] = 1.570 \text{ \AA}$), that is, *is located at interfragment C-C distances shorter than the minimum*. This S_0 - T_2 crossing point is placed 75 kcal/mol above the S_0 ground state energy, and to reach such crossing point from the minimum of the S_0 PES one has to overcome an energy barrier of 109.2 kcal/mol (the whole pathway along the S_0 PES from the minimum up to the crossing point is shown in Fig. 15). Consequently, the S_0 - T_2 crossing is an energetically activated process (that is, it presents a barrier). Therefore, the S_0 - T_2 crossing can only occur when energy is given to the dimer, allowing it to compress and drift. Notice that the values of the barrier and S_0 - T_2 crossing point are both smaller than the estimate of the internal energy of the C_{60} cage at 1000K under thermal conditions (140 kcal/mol [26]).

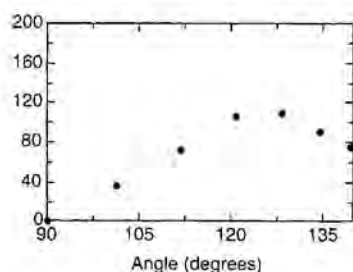


Fig. 15. Shape of the potential energy curve for the lateral drift of one of the C_{60} cages relative to the other in a C_{60} - C_{60} dimer (see Fig. 12). We have measured the drift by looking at the angle made by the interfragment C-C bond and the 6:6 bond of any of the cages (the minimum of the S_0 PES is found at 90°).

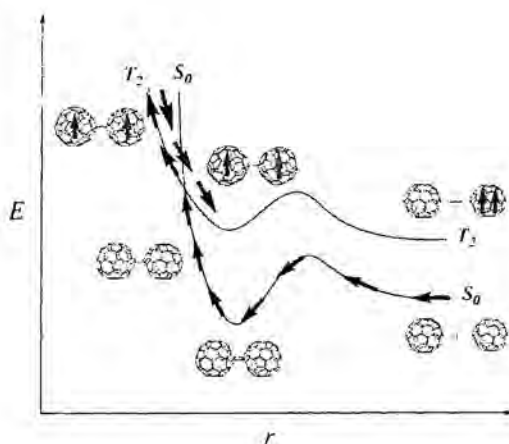


Fig. 16. Mechanism of generation of ferromagnetic interactions in the C_{60} - C_{60} polymeric links by application of pressure and heat.

From the previous results, we can propose a mechanism for the generation of magnetic moments in the polymeric- C_{60} links (modelled here by the isolated C_{60} - C_{60} dimers), which does not require breaking the C_{60} cages (such mechanism is graphically displayed in Fig. 16). When pressure is applied to pristine C_{60} cages in the singlet ground state, it induces a [2+2] cycloaddition reaction between adjacent C_{60} molecules to form a stable dimer (or higher oligomers, when more adjacent monomers are present), that is, the link crosses the barrier of the S_0 PES and goes down to the S_0 minimum (Fig. 12). When much more pressure and heat is applied to the C_{60} - C_{60} dimers they compress and some of them can carry out the lateral drift motion, thus reaching the S_0 - T_2 crossing point, after passing an energy barrier of 109.2 kcal/mol.

The energy involved in that process is that plotted in Fig. 15. There, some of the links cross to the T_2 state and become a triplet state, thus automatically generating ferromagnetic interactions in these links. Once pressure is released, the dimers in the T_2 state relax to their minimum. The probability that this magnetic state undergoes radiative decay is expected to be small, because in the isolated C_{60} - C_{60} dimers the transition from the T_2 minimum to the S_0 ground state is spin-forbidden as well as vibrationally-forbidden [12, 15]. So the preservation of the ferromagnetic interactions is guaranteed. The process of this ferromagnetic activation of the C_{60} - C_{60} polymeric links does not exceed the 140 kcal/mol of energy estimated for the internal energy for a C_{60} cage, when heated to 1000 K. This makes all the transformations presented in Fig. 16 energetically allowed.

The transformation of the C_{60} - C_{60} polymeric- C_{60} links from their S_0 ground state up to the ferromagnetic T_2 state takes place in a random form all over the solid. When enough of these ferromagnetic links have been formed in the solid as to allow the formation of continuous pathways of ferromagnetic interactions, the solid presents ferromagnetism. The hexagonal and tetragonal topology of the ideal polymeric solid is a guarantee that continuous pathways can be made, even when a low proportion of the

total number of polymeric links are in the T_2 state. We have found that S_0 - T_2 crossing points also exist on the polymeric- C_{60} planes when a cooperative lateral drift motion is produced within the planes of polymeric- C_{60} fullerene.

The results of Fig. 14 also suggest new possible experimental procedures for the creation of ferromagnetic polymeric C_{60} . By irradiating a pristine- C_{60} crystal one could produce enough long-lived $C_{60}(T)$ molecules that under pressure may undergo the reaction $C_{60}(T) + C_{60}(S) \rightarrow C_{60}-C_{60}(T_2)$, thus generating a sufficient number of $C_{60}-C_{60}$ units in T_2 -like configurations. Under mild pressure conditions, the probability for units in T_1 -like configurations to be created is expected to be negligible, as their formation barrier in the dimer is higher than that required for the formation of T_2 state. On the other hand, the probability that ferromagnetic interactions are triggered by photochemical activation from the $C_{60}-C_{60}$ units in S_0 -like conformations should be small because in the isolated dimer the S_0 - T_2 transition is both spin- and vibrationally-forbidden [15].

6 Summary and Conclusions

In the previous sections, we have carried out an analysis of the microscopic transformations and their energy for the of three mechanisms proposed in the literature to explain the origin of the ferromagnetic interactions in polymeric- C_{60} solids. As a kind of summary, we have collected in Fig. 17 the most relevant results about each of these mechanisms, also indicating the internal energy expected for a C_{60} cage at 1000K (140 kcal/mol).

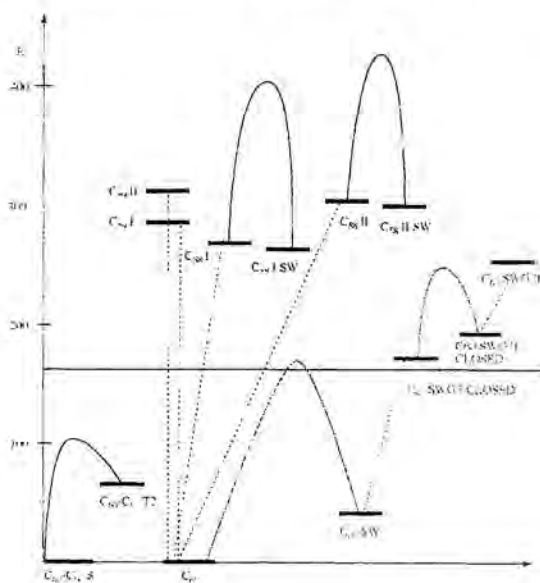


Fig. 17. Comparison of the energetics of the interfragment C-C broken bond mechanism (lower left), cage-vacancy mechanism (center) and open-cage mechanism (right). Also indicated, for reference, is the value of the internal energy available for a C_{60} cage at 1000K (140 kcal/mol).

A look at that Fig. indicates that for the cage-vacancy mechanism and the open-cage mechanism the energy available only allows to carry out the first steps (that is, the C₆₀ units have enough energy as to transform into any of the isomers of C₅₉, C₅₈, and C₆₀(GSW-I). However, our study has shown that none of these isomers can give rise to ferromagnetic interactions in C_n-C_n dimers, thus ruling out their existence in the polymeric links present in the solid. Consequently, the origin of ferromagnetic interactions in pressed polymeric-C₆₀ solids is not explained by the cage-vacancy or open-cage mechanisms.

All the previous results allow us to conclude that the energy required for the intercage C-C broken bond mechanism is smaller than the internal energy available at 1000K for the C₆₀ units, a fact that suggests that this is the only mechanism (of the three proposed above) that can take place under the thermal conditions employed up to now to produce pressed-heated polymeric-C₆₀ solids. Besides, the energy required for the intercage C-C broken bond mechanism is also much smaller than that involved in the other two mechanisms, thus indicating that if enough energy was available for the three mechanisms to take place, the intercage C-C broken bond mechanism would be the most probable one.

Acknowledgments

This work was possible thanks to the computing resources allocated by the CEPBA-IBM Research Institute, CEPBA, and CESCO, and the continuous financial support of the Spanish *Ministerio de Ciencia y Tecnología* (project BQU2002-04587-C02-02) and *Comissionat per a Universitats i Recerca, Generalitat de Catalunya* (grant 2001SGR-0044). One of us (JJN) also wishes to thank IBM Zurich Research Lab (where part of the work reviewed here was done), and specifically Drs. W. Andreoni and A. Curioni, for their kind hospitality. His visit there was made possible by a grant from the Department of Universities, Research, and Information Society of the *Generalitat de Catalunya*.

References

1. T.L. Makarova, B. Sundqvist, R. Höhne, P. Esquinazi, Y. Kopelevich, P. Scharff, V.A. Davidov, L.S. Kashevarova, and A.V. Rakhmanina, *Nature* 413 (2001) 716.
2. R. Höhne, P. Esquinazi, *Adv. Mater.* 14 (2002) 753.
3. R.A. Wood, M.H. Lewis, M.R. Lees, S.M. Bennington, M.G. Cain, and N. Kitamura, *J. Phys.: Condens. Matter.* 14 (2002) L385.
4. V.N. Narozhnyi, K.-H. Müller, D. Eckert, A. Teresiak, L. Dunsch, B.A. Davydov, L.S. Kashevarova, and A.V. Rakhmanina, *Physica B* 329 (2003) 1217.
5. M. Nuñez-Regueiro, L. Marques, J.-L. Houdeau, O. Berthoux, and M. Perroux, *Phys. Rev. Letters* 74 (1995) 278. For a review see: T.L. Makarova, *Semiconductors* 35 (2001) 243.
6. K.-H. Han, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, T.L. Makarova, P. Esquinazi, T. Butz, *Carbon* 41 (2003) 785; T.L. Makarova, B. Sundqvist, and Y. Kopelevich, *Synt. Met.* 137 (2003) 1335.
7. S. Okada, S. Saito, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1930; S. Nakano, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, N. Nagao, and K. Yamaguchi, *Molecules* 9 (2004) 792.

8. N. Park, M. Yoon, S. Berber, J. Ihn, E. Osawa, and D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 237204.
9. J.A. Chan, B. Montanari, J.D. Gale, S.M. Bennington, J.W. Taylor, and N.M. Harrison, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 041403.
10. A.N. Andriotis, M. Menon, R.M. Sheetz, and L. Chernozatonskii, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 026801.
11. Y.-H. Kim, J. Choi, K.J. Chang, and D. Tománek, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 125420.
12. A.J. Stone and D.J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* 128 (1986) 501.
13. J. Ribas-Ariño, J.J. Novoa, *Angew. Chem., Int. Ed.* 43 (2004) 577; J. Ribas-Ariño, J.J. Novoa, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 787.
14. V.V. Belavin, L.G. Bulusheva, A.V. Ojotrub, and T.L. Makarova, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 155402.
15. J. Ribas-Ariño, A. Curioni, W. Andreoni, and J.J. Novoa, *J. Phys. Chem. A*, in press (2005).
16. R. G. Parr and W. Yang, *Density functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1994.
17. J. Ribas-Ariño and J.J. Novoa, submitted for publication.
18. B3LYP is a density functional obtained by taking the three parameter non-local exchange functional of Becke and the non-local correlation functional of Lee-Yang-Parr: A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648; C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
19. J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 939.
20. E. Goldstein, B. Beno, K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 6036.
21. L. Noodleman, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 5737; L. Noodleman, E.R. Davidson, *Chem. Phys.* 109 (1986) 131.
22. Gaussian-03. Revision B.04, M.J. Frisch, et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
23. CPMD, Version 3.5.2. Copyright IBM Corporation 1990-2005, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart 1997-2001.
24. P. Wurz and K.R. Lykke, *Chem. Phys.* 184 (1994) 335.
25. These calculations have been done using the NRLMOL program (M.R. Pederson, K.A. Jackson, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7453) the PBE functional (J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865), and 3-21G basis set (reference 19).
26. P. Wurz and K.R. Lykke, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 10129.
27. For insights on the Hammond Postulate see: G.S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 334.
28. P. Wurz and K.R. Lykke, *Chem. Phys.* 184 (1994) 335.
29. J. Ribas-Ariño, J.J. Novoa, submitted for publication.
30. G.-W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, and M. Shiro, *Nature* 387 (1997) 5.
31. C.H. Xu and G.E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 274; D. Porezag, M.R. Pederson, Th. Frauenheim, and Th. Köhler, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 14963; J. Kürti, K. Németh, *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996) 119; S. Osawa, M. Sakai, and E. Osawa, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 1378; T. Ozaki, Y. Iwasa, and T. Mitani, *Chem. Phys. Lett.* 285 (1998) 289.
32. F. Bernardi, M. Olivucci, and M.A. Robb, *Acc. Chem. Res.*, 23 (1990) 405; F. Bernardi, A. Bottoni, M. Olivucci, A. Venturini, and M.A. Robb, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90 (1994) 1617.
33. Y. Wang, J.H. Holden, X. Bi, and P.C. Eklund, *Chem. Phys. Lett.* 217 (1993) 3; S.M. Bachilo, A.F. Benedetto, and R.B. Weisman, *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 9845.

ARTÍCULO 7

"Analysis of the Magneto-structural Correlations in the meso-Tetraphenylporphyrinatomanganese(III) Tetracyanoethenide Family of Molecule-based Magnets". J. Ribas-Arino, J.J. Novoa and J.S. Miller. *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16,4 2600

Analysis of the magneto-structural correlations in the *meso*-tetraphenylporphyrinatomanganese(III) tetracyanoethenide family of molecule-based magnets†‡

Jordi Ribas-Ariño,^a Juan J. Novoa^{*a} and Joel S. Miller^{*b}

Received 3rd April 2006, Accepted 12th May 2006

First published as an Advance Article on the web 26th May 2006

DOI: 10.1039/b604759a

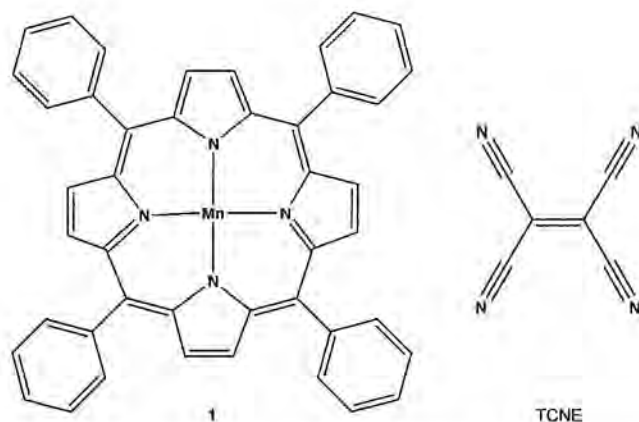
The dependence of the nearest neighbor magnetic interaction, J_{AB} , as a function of geometry for [Mn(porphyrin)][TCNE] materials has been evaluated by the results of CASSCF, CASPT2 and B3LYP calculations. The B3LYP results were validated for seven representative [Mn(porphyrin)][TCNE] molecule-based magnets and were found to be in good agreement with the experimental data for observed values of J_{AB}/k_B less than -150 K, and the CASPT2 method for J_{AB}/k_B greater than -150 K. Then, the J_{AB} was systematically evaluated as a function of the intermolecular coordinates that define the position and orientation of [TCNE][−] relative to [Mn(porphyrin)]⁺. The calculated J_{AB}/k_B ($\hat{H} = -2\sum J_{AB}\hat{S}_A\hat{S}_B$) are antiferromagnetic in all regions, with values in the -112 to -457 K range. The most negative J_{AB} values occur for the smallest plane angles between the [Mn(porphyrin)]⁺ and [TCNE][−] planes. The B3LYP results were then compared to those obtained using the three spin exchange mechanisms (*i.e.* orthogonality, spin coupling, and CI mechanisms), and none of these mechanisms give trends in accord with the B3LYP results. Therefore, first principles methods, such as DFT or CASPT2, are needed for more detailed calculations.

Introduction

The study of molecule-based magnets is of contemporary interest, with many families reported.^{1,2} These families include [M^{III}(C₅Me₅)₂]⁺[TCNE][−] (TCNE = tetracyanoethylene; M = Cr, Mn, Fe),³ M(TCNE)_x (M = V,^{2e,4} Mn, Fe, Co, Ni,⁵ Gd, Dy),⁶ [Mn^{III}(porphyrin)]⁺[TCNE][−],^{2c,7} organic nitroxides,^{2d,l} and Mn^{II}(hfac)₂(nitroxide) (hfac = hexafluoroacetylacetonate).^{2m,8} They structurally range from ionic salts/isolated molecules (*i.e.* [M(C₅Me₅)₂][TCNE] or nitroxides), to covalently bonded linear (1-D) chains (*i.e.* [Mn(porphyrin)][TCNE] or Mn(hfac)₂(nitroxide)), and covalently bonded 3-D networks [*i.e.* M(TCNE)_x]. For each of these systems the details of the magnetic coupling mechanism(s) have been elusive. Some of these organic-based magnets have polymorphs (and pseudopolymorphs) that exhibit different magnetic behaviors.⁹ For example, [Fe^{III}(C₅Me₅)₂][TCNQ] (TCNQ = 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane) forms three polymorphs, one of which is paramagnetic while the other two order at 2.5 K as metamagnets, or at 3.0 K as ferromagnets.^{3,10} Likewise,

2-nitrophenylnitronyl nitroxide has been isolated in four polymorphs—only one of which orders as a ferromagnet ($T_c = 0.6$ K).^{2d,l}

The [Mn(porphyrin)][TCNE], [TCNE], organic-based magnets form a well-studied family of ferrimagnets.^{2e} Many members of this family have been both structurally and magnetically characterized (Table 1). In all cases the basic structural motif possesses parallel 1-D chains of alternating $S = 2$ [MnTPP]⁺ [TPP = *meso*-tetraphenylporphyrinato] cations, and $S = 1/2$ [TCNE][−] anions, Fig. 1. Members differ in their solvate (S) of the parent [MnTPP][TCNE], *e.g.* [MnTPP][TCNE]·xS, or the substitution in the phenyl groups of the [MnTPP]⁺ (I). While typically substitution of the H in the 4-position has been reported, 3- and 2- as well as multiple substitutions have been achieved. All magnetically order as ferrimagnets and exhibit spin glass behavior.



^a Department of Physical Chemistry and CERQT, University of Barcelona, Av. Diagonal 647, E-08028, Barcelona, Spain.

E-mail: juan.novoa@ub.edu

^b Department of Chemistry, University of Utah, 315 S. 1400 E. RM 2124, Salt Lake City, UT, 84112-0850, USA.

E-mail: jsmler@chem.utah.edu

† This article is part of a themed issue on Molecular Magnetic Materials.

‡ Electronic supplementary information (ESI) available: tables of values of the variables found in the orthogonal mechanism for scans along *a*, *d2'* and *d1*; geometries of the [(HCN)Mn(porphyrin)][TCNE] system for various points of the scans along *a*, *d2'* and *d1*. See DOI: 10.1039/b604759a

Table 1 Summary of the key structural and magnetic data for [Mn(porphyrin)][TCNE]·*x*S

MnTPP substitution	Solvent, S	MnNC/deg	θ' /K	T_c /K	Seiden J /K	CCDB Code
MnTPP	2(PhMe)	147.7(13)	61	13.0	-64.3	YAGJZ02
MnTPP	<i>o</i> -Xylene	167.0(2)	57	8.77		UCIQAY01
MnTPP	3(1,2-C ₆ H ₄ Cl ₂)	125.1	88	13.6		UCIQEC01 ^a
MnTPP	2(1,3-C ₆ H ₄ Cl ₂)	121.4(14)	72	10.9		MIJYUZ
MnTPP	2(C ₆ H ₃ Cl ₃)	130.2(3)	77	15.8		UCIQIG01
MnT _o FPP	2(PhMe)	148.2(21)	45	12.5	-57.1	SAQHAT
MnT _m FPP	2(PhMe)	169.4	23	8.8	-34.5	
MnT _o CIPP	2(PhMe)	150.7	39	6.5	-61.9	
MnTClPP	2(PhMe)	167.2(3)	13	8.8	-26	VANDOD
MnTClPP	2(CH ₂ Cl ₂)	143.1(2)	58	14.1	-114	VANFAR
MnTBrPP	2(PhMe)	168.1(3)	13	8.0	-19	XARCOI
MnTBrPP	2(CH ₂ Cl ₂)	145.0(8)	97	10.0	-188	XASHEE
MnTIPP	2(PhMe)	158.7(4)	30	6.5	-38	XARCUO
MnTCF ₃ PP	2(PhCl)	162.9(6)	33	6.1	-38.1	NURSUO
MnTOMePP	2(PhMe)	165.5(16)	21	5.6	-31.9	SAQGUM
MnTP*P	2(PhMe)	129.0(10)	90	9.9	-145	TAVPUB
MnTF ₄ OMePP	2(PhMe)	124.9(4)	93	10.3	-231.7	GOTBEW01
MnT(OMe) ₃ PP	<i>x</i> (PhMe)	112.9	97	10.4	-143	

^a -80 °C data.

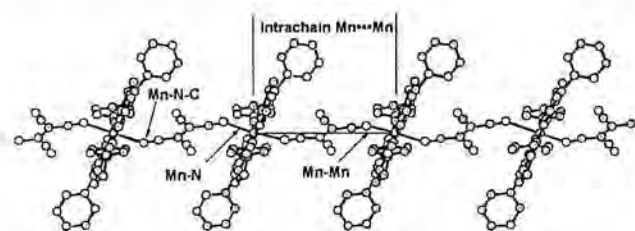


Fig. 1 Isolated 1-D chain of alternating $S = 2$ [MnTPP]⁺ (or substituted [MnTPP]⁺) and $S = 1/2$ [TCNE]⁻.

The dominant spin coupling is the intrachain antiferromagnetic coupling (J_{intra}), as evidenced by the fit of the temperature dependence of the magnetic susceptibility, $\chi(T)$, as $\chi^{-1}(T)$, to the Curie–Weiss expression, $\chi \propto (T - \theta)^{-1}$ where θ is the temperature at which the extrapolated line intercepts the abscissa, and $\theta > 0$ reflects ferromagnetic coupling and $\theta < 0$ reflects antiferromagnetic coupling. This class of materials exhibit, in principle, two linear regimes. At higher temperature the linear region has $\theta < 0$ characterizing the system with dominant intrachain antiferromagnetic coupling. In contrast, at lower temperature a second linear region with $\theta > 0$ is observed. The lower-temperature linear region θ is termed an effective Curie–Weiss constant or effective θ , θ' (Table 1). A higher value of θ' suggests stronger interchain coupling. For strongly coupled system with large θ' values, θ is not observed, as higher temperature $\chi T(T)$ data are needed, but due to thermal decomposition and/or the 400 K limit of the magnetometer, this fit can not be made. Hence, correlations with θ' and the structural parameters are made. θ' values as high as 108 K have been observed.¹¹

Fit of the $\chi T(T)$ data to the Seiden model¹² is another approach to obtain J_{intra} . The Seiden expression models the $\chi T(T)$ data for isolated chains ($J_{\text{inter}} = 0$) composed of alternating quantum $S = 1/2$ and classical $S = 2$ spins, and cannot account for the interchain (3D) interactions. At higher temperatures the $\chi T(T)$ data for the [Mn(porphyrin)][TCNE] family can be fit to the Seiden expression indicating that J_{intra} is sufficient to model the data. In contrast, at low temperature

as J_{inter} becomes significant with respect to J_{intra} the $\chi T(T)$ data deviate from the Seiden fit, *i.e.* $J_{\text{inter}} \neq 0$. Typically, the observed $\chi T(T)$ data at low temperature exceed those calculated from the Seiden model indicating ferromagnetic coupling and $J_{\text{intra}} > 0$.^{2e} The J_{intra} obtained from fits of the observed data to the Seiden expression are listed in Table 1. Note that θ' scales with J_{intra} .

The intrachain magnetic coupling originates from the direct overlap between the orbitals of the bonded [Mn(porphyrin)]⁺ and [TCNE]⁻ radicals, and depends upon the solvent and substitution on the aromatic rings. Solvates and desolvation lead to materials with different values of J_{intra} , as well as different magnetic ordering temperatures (T_c). For example, five pseudopolymorphs of [MnTCl⁴PP][TCNE]·2S [TCl⁴PP = *meso*-tetrakis(4-chlorophenyl)porphyrinato] have been reported.¹³ For S = PhMe $\theta' = 13$ K (and T_c is 8.8 K), for S = CH₂Cl₂ $\theta' = 56$ K (and T_c is 14.1 K). Desolvation of the latter led to [MnTCl⁴PP][TCNE] with $\theta' = 86$ K (and a T_c of 10.8 K), whereas desolvation under different conditions of the former led to two additional phases with $\theta' = 92$ and 58 K (and 6.7 and 11.1 K T_c s). Additionally, [MnTCl⁴PP][TCNE]·2PhMe order at 6.5 ($x = 2$), and 3.5 ($x = 3$) K.¹⁴ For this family of magnets T_c s as high as 28 K have been reported.¹⁴ In addition, the [Mn(porphyrin)][TCNE] family of magnets exhibit coercive fields ~ 500 Oe at 5 K, but they can get as great as 27 000 Oe upon cooling to 2 K.¹⁵

An inverse linear correlation between θ' and (a) the dihedral angle between the MnN₄[Mn(porphyrin)]⁺ and the [TCNE]⁻ mean planes, and (b) the Mn–N–C angle has been previously reported for a series of substituted [MnTPP][TCNE]·2PhMe.¹⁶ Attempts to obtain meaningful correlations with the Mn–N and Mn...Mn distances, or the Mn–Mn–N angle were unsuccessful.¹⁷ The previous computational study identified the key role of the σ -d_{z²}- π^* overlap between Mn^{III} and the [TCNE]⁻ in defining the antiferromagnetic nature of the magnetic interaction.¹⁶ Furthermore, the greater the deviation from 90° of the dihedral angle between the mean MnN₄[Mn(porphyrin)]⁺ plane and the [TCNE]⁻ mean plane, the greater the σ -overlap between Mn^{III} d_{z²} and the [TCNE]⁻ π^*

leading to an increased intrachain coupling as the angle is decreased, as observed.

Herein, we report a comprehensive computational examination of the intrachain spin coupling J (hereafter referred to as J_{AB}) as a function of orientation of $[\text{TCNE}]^-$ bound to a $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{porphyrin})]^+$. In particular the dependence of J_{AB} on (a) the Mn–N–C angle, (b) the dihedral angle between the MnN_4 $[\text{Mn}(\text{porphyrin})]^+$ and the $[\text{TCNE}]^-$ mean planes, and (c) the N–Mn–N–C dihedral angles (see Fig. 1) is evaluated and compared to the observed trends. The results are also compared to the expectation for three commonly invoked mechanisms^{2f} for direct spin coupling between adjacent spin bearing species, namely, the orthogonality, spin coupling, and configurational interaction (CI) mechanisms. The latter two are also known in the literature as the first and second McConnell mechanisms, while the first has been formulated in various forms in the literature.¹⁸ In particular, we wanted to check their validity for this family of compounds. Due to the direct bonding of the $\text{Mn}(\text{porphyrin})^+$ to the $[\text{TCNE}]^-$, through-space dipolar interactions,¹⁹ another commonly invoked mechanism,^{2f} which can lead to antiferro- or ferromagnetic coupling, are not discussed.

The orthogonality mechanism refers to spins in the same spatial region residing in singly occupied orthogonal orbitals; thus, the ground state is high spin. This is an extension of Hund's rule²⁰ to molecular orbitals. The spin coupling^{21,22} and CI^{23,24} mechanisms respectively predict what orientations gives rise to ferromagnetic and/or antiferromagnetic coupling in terms of the atomic spin populations of the atoms making the shortest contacts, or on the basis of the coefficients of the charge transfer components of the electronic wavefunction.

For the $[\text{Mn}(\text{porphyrin})][\text{TCNE}]$ family of magnets, the direct bonding of the Mn(III) ion to $[\text{TCNE}]^-$ via the d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , and d_{z^2} SOMOs of the former to the π^* SOMO on the latter would preclude the existence of spins in orthogonal orbitals and the importance of this mechanism. Likewise, the spin coupling mechanism is not predicated due to the presence of direct bonding, and is, thus, not expected to be significant. In contrast, the CI mechanism involving the admixture of a charge transfer excited state with the ground state would appear from a qualitative analysis of the structure to be an important contribution to the spin coupling mechanism. $[\text{TCNE}]^-$ has a single electron in a singly degenerate orbital, while Mn(III) has four electrons in quadruply, albeit accidental, degenerate orbitals. Hence, based on the simplest form of the CI mechanism, either (a) $[\text{TCNE}]^- \rightarrow \text{Mn}(\text{III})\text{porphyrin}$ charge transfer admixing $[\text{TCNE}]^0 \rightarrow [\text{Mn}(\text{II})\text{porphyrin}]$, or (b) $[\text{Mn}(\text{III})\text{porphyrin}] \rightarrow [\text{TCNE}]^-$ charge transfer admixing $[\text{TCNE}]^{2-} \rightarrow [\text{Mn}(\text{IV})\text{porphyrin}]$, which are both chemically reasonable (albeit the former more than the latter as that is the chemical reaction to make the materials), would stabilize antiferromagnetic coupling,²⁵ as occurs.^{2e} More complex forms of the CI mechanism including admixtures from NHOMOs or NLUMOs could lead to the stabilization of ferromagnetic coupling, as attributed to $[\text{CrCp}^*_2][\text{TCNZ}]$ ($Z = \text{E}, \text{Q}$).²⁶

None of these mechanisms, however, dominates in all cases. This failure could be due to the existence of another

mechanism. It is also possible that the complexity (compositional and structural) of the organic-based magnets allows more than one mechanism (e.g. ferromagnetic coupling of spins within a 1-D chain could be due to the orthogonality of the orbitals but ferromagnetic or antiferromagnetic coupling between chains due to dipole–dipole interactions). Given the lack of proper qualitative theories and paucity of experimental data, quantum mechanical calculations can provide quantitative magneto-structural correlations that indicate what orientation of the spin-containing units gives rise to ferromagnetic interactions.

Hence, correlation of these trends with the magnetic properties should enhance the understanding of the spin coupling mechanisms for the $[\text{Mn}(\text{porphyrin})][\text{TCNE}]$ family of organic-based magnets and perhaps provide insight into the enhancement of the coercivity to 27 000 Oe at 2 K, and molecule-based magnets in general, as well as to facilitating the design and discovery of new higher T_c magnetic materials.

Computational details

To verify the validity of the methodology, the experimental values of the J_{AB} were compared with those computationally obtained using various methods for several $[\text{Mn}(\text{porphyrin})][\text{TCNE}]$ materials, for which good quality structural data and experimental magnetic data are available. The calculation of J_{AB} will be done only at the experimental geometry. Using the results of this calibration, J_{AB} is computed for a series of geometries, selected in such a way that they cover a broad range of distance and angles observed for this family of magnets, and energetically would be most likely. Thus, using accurate quantitative methods, the magneto-structural correlations for the known and most likely $[\text{Mn}(\text{porphyrin})][\text{TCNE}]$ structures were calculated.

The strength and nature of the magnetic interaction between two spin-containing units can be characterized by the value of J_{AB} in the Heisenberg Hamiltonian ($\hat{H} = -2\Sigma J_{AB}\hat{S}_A\hat{S}_B$). The values of the J_{AB} were computed from quantum mechanical calculations as the differences between the energies of the high and low spin states for the pairs of spin-containing units (A and B).

As mentioned above, the 1-D chains found for $[\text{Mn}(\text{porphyrin})][\text{TCNE}]$ have a $\dots\text{D}^+\text{A}^-\text{D}^+\text{A}^-\dots$ structure where the D^+ are $S = 2$ $[\text{Mn}(\text{porphyrin})]^+$ cations and the A^- is the $S = 1/2$ $[\text{TCNE}]^-$.²⁷ The magnetic coupling results from direct overlap of the orbitals of adjacent D^+ s and A^- s. This magnetic interaction can be properly studied in an isolated D^+A^- radical-pair to which a HCN group has been added to mimic the hexacoordination of the Mn(III) ion. According to the addition of moments rules, the electronic coupling between $S = 2$ D^+ and $S = 1/2$ A^- radicals occurs in only two possible electronic states: an $S = 5/2$ high-spin state and an $S = 3/2$ low-spin state. In the first case, the J_{AB} magnetic interaction is ferromagnetic ($J > 0$), while in the second the J_{AB} interaction is antiferromagnetic ($J_{AB} < 0$) (as observed). Therefore, the values of the J_{AB} parameters in the D^+A^- radical-pair are obtained as:

$$J_{AB} = [E(S = 3/2) - E(S = 5/2)]/5 \quad (1)$$

with $E(S = 5/2)$ and $E(S = 3/2)$ being the energies of the sextet and quartet states, respectively, of the D^+A^- radical-pair. As already mentioned, these energies can be accurately computed using quantum mechanical methods. In order to calibrate the quality of the computed J_{AB} values, the energies are computed for these two states using the B3LYP density functional method,²⁸ which has been shown in many cases to give good results, but also with the CASSCF²⁹ and CASPT2³⁰ methods, the latter being the most accurate fully *ab initio* method that one can afford nowadays in the computation of energy differences for systems of this size. All B3LYP calculations were done with Gaussian-03.³¹

CASSCF calculations were done using an (11,11) complete active space, constructed by using 11 electrons and 11 active orbitals. The 11 active orbitals include the five Mn(III) d orbitals, the $[TCNE]^-$ SOMO orbital, the highest occupied linear combination of the porphyrin nitrogen σ orbitals (which can interact with the Mn $d_{x^2-y^2}$ orbital), the bonding and antibonding combinations of the π orbitals (with respect to the local symmetry of $[TCNE]^-$) of the nitrile group of the $[TCNE]^-$ directly bound to the Mn(III) ion, and the bonding and antibonding combinations of π symmetry (with respect to the whole symmetry) of the π orbitals (with respect to the local symmetry of the $[TCNE]^-$) of the nitrile fragment of the $[TCNE]^-$ directly bound to the Mn(III) ion. The MOLCAS program³² was used in these calculations. The CASPT2 calculations were performed on the CASSCF(11,11) wavefunction, also using the MOLCAS program.

An all-electron basis set on all atoms was used in all our calculations. We have used on the Mn atom the SVP basis of Ahlrichs,³³ a split-valence plus polarization basis set. The 6-31+G basis set^{34,35} (a split-valence basis set that incorporates diffuse functions¹⁹ for a proper description of the anionic electronic structure) was used to compute $[TCNE]^-$, while the 6-31G basis set¹⁸ was used for the porphyrin rings and the HCN.

Calculations oriented towards validating the orthogonal, spin coupling, and CI mechanisms were executed. For the first case, the β_{ij} , S_{ij} , and k_{ij} integrals (defined as reference 18; where i and j refer to orbitals) were computed by DFT calculations on $[Mn(\text{porphyrin})][TCNE]$ using the above basis set. In these calculations the crystal geometry of $[Mn(\text{porphyrin})][TCNE]$ was used, but their wavefunctions were taken as the direct product of the wavefunctions of the *isolated* radicals. Each pair of orbitals of interest defines a magnetic pathway with its associated J_{ij} . As there are four SOMOs for $[Mn(\text{porphyrin})]^+$ and one on the $[TCNE]^-$, there are four possible J_{ij} orbital-orbital pairs, whose sum is equal to J_{AB} . (Note when each of the interacting molecules have only one unpaired electron $J_{ij} = J_{AB}$.) The spin densities required for the spin coupling mechanism were obtained from standard DFT calculations of the isolated radicals. Finally, the CI coefficients needed to evaluate the CI mechanism were obtained from a CASCI(5,5) calculation, which included all unpaired electrons and their corresponding orbitals. A CASCI is a CI calculation done on a CASSCF space of determinants (*i.e.* a CASSCF calculation where the orbitals are not allowed to be optimized).

Results and discussion

Calibration of the theoretical calculation of J_{AB} on $[Mn(\text{porphyrin})][TCNE]$ radical pairs

Using the previously described basis set, and the B3LYP, CASSCF and CASPT2 methods, the values of J_{AB} were computed for the $[Mn(\text{porphyrin})][TCNE]$ radical pairs for the following seven examples: $[MnTPP][TCNE] \cdot xS$ [$S = 1,3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, $x = 3$; $S = 1,2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, $x = 2$]; $[MnTXPP][TCNE] \cdot 2S$ ($X = \text{Cl, Br}$; $S = \text{PhMe, CH}_2\text{Cl}_2$); $[MnTIPP][TCNE] \cdot 2\text{PhMe}$, with the respective Cambridge Crystallographic Database REFCODES: MIJYUZ, UCIQEC01, VANDOD, VANFAR, XARCOI, XARCUO, and XASHEE.

These structures were searched for bonded $[Mn(\text{porphyrin})]^+$ and $[TCNE]^-$ radicals whose Mn–N distances are in the range expected for the Mn–N coordination bond. Due to the large size of the radical pairs, the substituents to the porphyrin rings were discarded in all B3LYP calculations. This is a reasonable assumption as there is no significant spin density on the substituents (see below). Thus, the model system depicted in Fig. 2a was used, where we have preserved the hexacoordinate Mn(III) ion by placing a HCN with its CN atoms in the same position as the CN atoms of the $[TCNE]^-$ are found in the 1D chain.³⁶ This model system, however, was still too large to perform CASPT2 calculations with our computers, and all CASSCF(11,11) and CASPT2 calculations were done on a smaller model system in which the porphyrin ring was replaced by two amidinato ligands, whose N atoms are in the same position found for the N atoms of the porphyrin ring. Although these model systems are approximate, we expect that the errors induced by their use will be nearly constant, as the atoms close to the Mn(III) are well represented in both models, as are those of the atoms responsible for the electronic structure of the aggregate and where most of the spin density is located. In these CASSCF calculations a (11,11) complete active space was constructed by using 11 electrons and 11 active orbitals.

The computed J_{AB} values for the interacting $[Mn(\text{porphyrin})]^+ [TCNE]^-$ radicals used the geometry illustrated in Fig. 2, and some representative geometrical

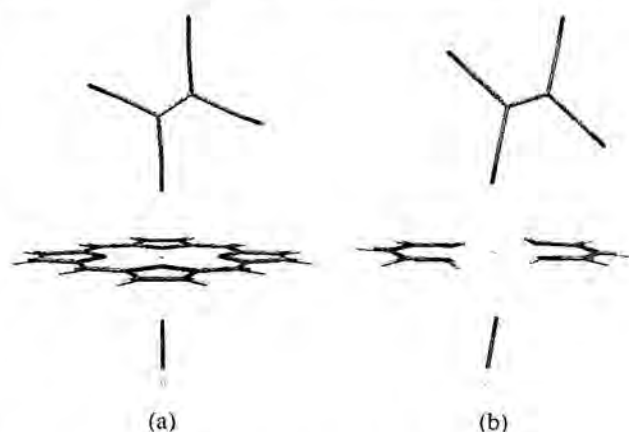


Fig. 2 Model systems employed in the B3LYP calculations (a) and the CASSCF and CASPT2 calculations (b).

Table 2 Values of the most relevant geometrical parameters and of the experimental and computed values

Compound	CCDC REFCODE	a , MnNC/deg	$d2'$, MnNC/deg	$(J_{\text{EXP}}/k_B)/\text{K}$	$(J_{\text{DFT}}/k_B)/\text{K}$	$(J_{\text{CASSCF}}/k_B)/\text{K}$
[MnTPP][TCNE]·2(1,3-C ₆ H ₄ Cl ₂)	MIJYUZ	121.33	28.9	-240	-298	-88
[MnTPP][TCNE]·3(1,2-C ₆ H ₄ Cl ₂)	UCIQEC01	127.13	29.9	-350	-311	-66
[MnTCIPP][TCNE]·2(PhMe)	VANDOD	167.18	86.8	-33	-179	-13
[MnTCIPP][TCNE]·2(CH ₂ Cl ₂)	VANFAR	143.05	52.4	-160	-212	-49
[MnTBrPP][TCNE]·2(PhMe)	XARCOI	168.10	89.4	-30	-168	-10
MnTIPP][TCNE]·2(PhMe)	XARCUO	158.74	69.6	-53	-207	-25
[MnTBrPP][TCNE]·2(CH ₂ Cl ₂)	XASHEE	145.00	52.9	-270	-199	-41

parameters are collected in Table 2. All J_{AB} values are negative, indicative of antiferromagnetic interactions. The CASSCF(11,11) values are systematically the smallest, followed in importance by the CASPT2, and then by the B3LYP values.

The observed trends for these three sets of data are better visualized in Figs. 3 and 4. Fig. 3 compares the computed and experimental values, while Fig. 4 analyzes the change in the computed values as a function of change with the geometry. The coordinates employed in Fig. 4 and successive figures were defined as follows (see Fig. 5): r is the Mn...N_{TCNE} distance, a is the Mn...N_{TCNE}-C_{TCNE} angle, $d1$ is the N_{por}...Mn...N_{TCNE}-C_{TCNE} dihedral (that defines the rotation of the [TCNE]⁻ around the Mn...N_{TCNE} angle relative to the N atom of the porphyrin ring), and $d2$ is the Mn...N_{TCNE}-C_{TCNE}...N_{TCNE} dihedral (that defines the rotation of the [TCNE]⁻ around the CN group linked to the Mn atom). This is not the only unique set of coordinates, as by combining the previous coordinates many other sets can be generated, although only a few coordinates are independent. Therefore, $d2$ is substituted by the plane angle between the [Mn(porphyrin)]⁺ and [TCNE]⁻ planes ($d2'$),³⁷ which defines the tilting angle between these two planes in a different, but equivalent form, and was used in previous magneto-structural studies of [Mn(porphyrin)][TCNE] molecule-based crystals.¹⁶ Clearly none of the methods match the experimental data over the whole range of angles (see Fig. 3). The CASPT2 results are

closer to the experimental values for large angles and then become systematically too small. The B3LYP results are closer to the experimental data at small values, but then become too large for large angles. These deviations are difficult to identify, as they could originate in various computational and/or experimental sources (possible experimental sources could be: (a) a poor quality of the experimental magnetic data or the models used to obtain the experimental J_{AB} parameters, (b) the use of high temperature structures, because the thermal

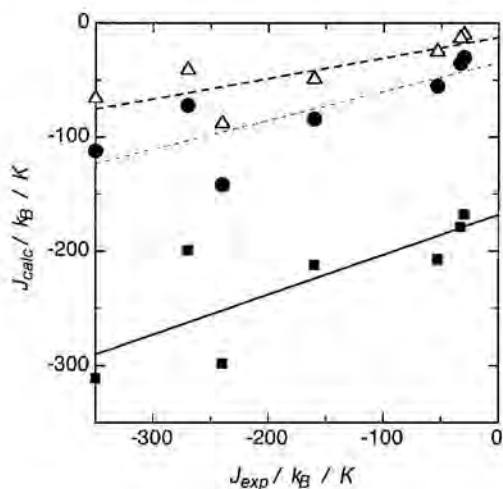


Fig. 3 Comparison of the computed B3LYP (■), CASSCF (Δ) and CASPT2 (●) values versus the experimental J_{AB}/k_B values (all data in K). Also plotted are the best fit to a straight line of the B3LYP (—), CASSCF (upper broken line) and CASPT2 (lower broken line) values.

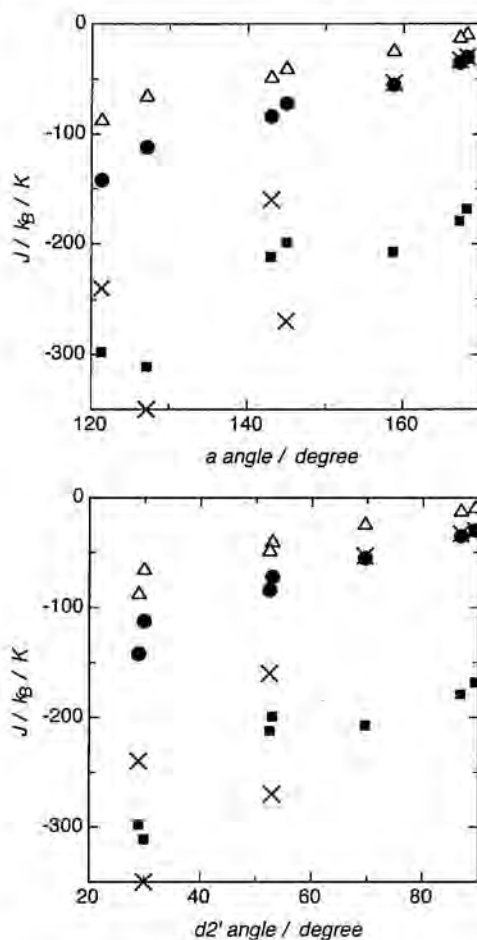


Fig. 4 Variation of the computed J_{AB} values with the geometry of the DA radical pair. The upper figure plots the variation as a function of the a angle, while the lower figure plots the variation as a function of the dihedral angle that is defined by the relative orientation of the porphyrin and [TCNE]⁻ planes (we specifically selected the $d2'$ dihedral angle, among the many possibilities (see text and Fig. 1)). CASPT2, CASSCF, B3LYP, and experimental values are represented by ●, Δ, ■, and ×, respectively.

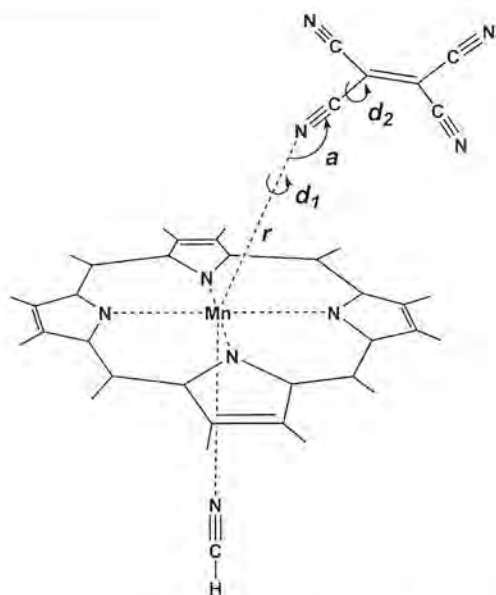


Fig. 5 Internal coordinates required to describe the position of the [TCNE]⁻ radical relative to the [Mn(porphyrin)]⁺.

expansion of the crystal can affect the computed J_{AB} values, as previously shown,³⁸ or (c) a structural transformation occurs as reported for [MnTF₄OMePP][TCNE].³⁹ Interestingly, a linear fitting of the computed *versus* the experimental data has a similar slope (0.18 in the CASSCF, 0.25 in the CASPT2, and 0.35 in the B3LYP sets). The computed and experimental values of J_{AB} , as a function of the a angle and the $d2'$ dihedral angle, are shown in Fig. 4. Once again, the three methods give nearly parallel results, and the B3LYP better reproduces the region of small angles, while the CASPT2 method reproduces better the region of large angles. Given this similarity, the most cost/quality efficient form of evaluating the magneto-structural correlations is using the B3LYP method.

DFT computed [Mn(porphyrin)][TCNE] magneto-structural correlations

The variation in the values of J_{AB} with respect to the relative positions of the donor and acceptor in the D⁺A⁻ radical dimer (Fig. 6) was evaluated in a systematic manner using the B3LYP density functional method. Assuming that the geometry of the donor and acceptor groups does not change significantly upon changes in the relative orientations of these two groups, the relative positions of these two groups can be exactly determined by indicating the values of the four internal coordinates depicted in Fig. 5. This is not the only set of coordinates possible (by combining the previous coordinates many other sets can be generated, although only a few coordinates are independent). Therefore, $d2$ is substituted by the plane angle between the [Mn(porphyrin)]⁺ and [TCNE]⁻ planes ($d2'$),³⁷ which defines the tilting angle between these two planes in a different, but equivalent form, and was used in previous magneto-structural studies of [Mn(porphyrin)][TCNE] molecule-based crystals.¹⁶

The observed Mn...N_{TCNE} distance for [Mn(porphyrin)][TCNE] changes only slightly, with 2.3 Å being a

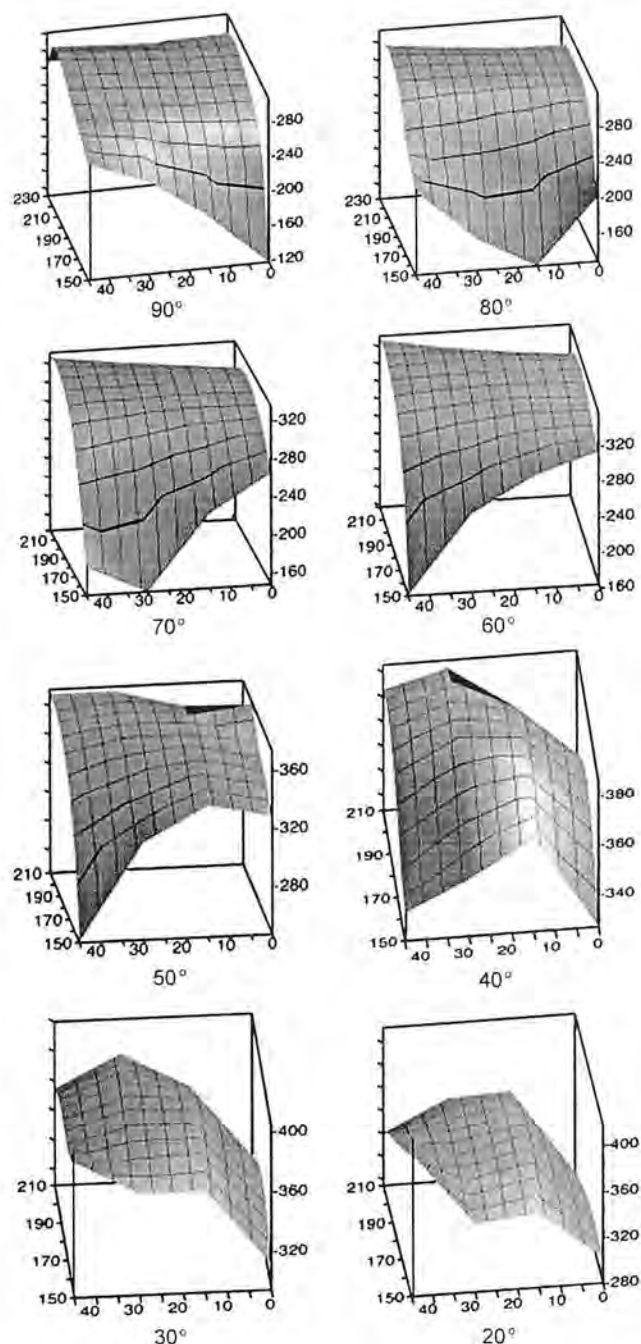


Fig. 6 Dependence of the B3LYP computed J_{AB}/k_B values (vertical axis, in K) with the a angle (horizontal axis) and the $d1$ dihedral (lateral axis) for various values of the porphyrin-TCNE plane angle ($d2'$, value indicated under each box). All angles are in degrees.

representative value. Therefore, r was fixed at 2.3 Å, and was used to study the dependence of J_{AB} as a function of a , $d1$, and $d2'$. The following range of values for each parameter were evaluated, where each range is represented as (initial value-final value, increment): a (150–230,10), $d1$ (0–45,15) and $d2'$ (20–90,10). Therefore, a total of 288 values of J_{AB} were computed. These points have been selected to cover the whole region where is energetically feasible to place one [TCNE]⁻ radical close to one [Mn(porphyrin)]⁺ radical.

Table 3 Minimum, maximum and average J_{AB} values for each of the plane angles computed using the B3LYP density functional. The standard deviation of the average value is also given. All J_{AB}/k_B values are in K and the angles in degrees

Plane angle/ $^\circ$	J_{AB}/k_B (min.)	J_{AB}/k_B (max.)	J_{AB}/k_B (av.)	Standard deviation
90	-112	-302	-262	38
80	-124	-314	-269	46
70	-144	-332	-291	45
60	-158	-352	-319	39
50	-244	-371	-346	27
40	-324	-383	-360	17
30	-295	-457	-356	32
20	-275	-456	-339	38

The variation of J_{AB} as a function of a and $d1$ for values of $d2'$ from 90° to 20° , (a range of values representative of these observed experimentally) is plotted in Fig. 6. The main trends in the variation of the J_{AB} values with the plane angles are illustrated in Table 3 and Fig. 7, which collects the minimum, maximum, and the average values as well as the standard deviation of J_{AB} for each plane.

Thus, (a) the J_{AB} values range from -112 to -457 K; hence, they are always antiferromagnetic (note that these limiting values lie in the region where the B3LYP density functional method reproduced the experimental results well); (b) J_{AB} depends on a , $d1$, and $d2'$, but there is no dominant coordinate in defining the J_{AB} changes (the dependence on the a and $d1$ coordinates for each plane angle can be obtained from Fig. 7 by comparing the minimum and maximum values); (c) the average J_{AB} presents a sinusoidal pattern as the plane angle increases, and the same pattern occurs with the combined a and $d1$ coordinates; and (d) the maximum J_{AB} value becomes more antiferromagnetic as the plane angle is decreased (however, one should note that the surfaces are not parallel for different $d2'$ plane angles). This complex dependence with respect to the geometrical parameters is indicative that the

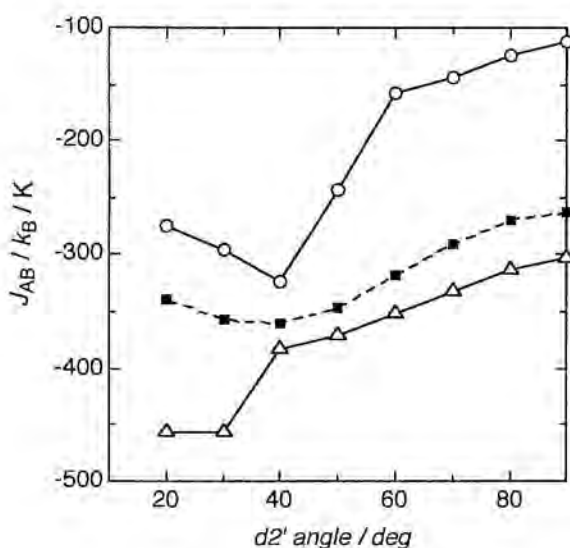


Fig. 7 Variation of the minimum, maximum, and average values of J_{AB} as a function of plane angle computed using the B3LYP density functional method. Minimum, maximum, and average values are represented by \circ , Δ , and \blacksquare , respectively.

magnetic interaction involves more than one orbital in at least one of the centers (*i.e.* there are multiple magnetic interaction pathways).

From these analyses, the [Mn(porphyrin)]-[TCNE] magnetic interactions are antiferromagnetic in the whole range of observed geometries. A maximum in the magnetic interaction is found when plane angle $d2'$ is $\sim 30^\circ$, and the $d1$ dihedral angle is 10 to 45° , and the a angle is less relevant. Consequently, members of the [Mn(porphyrin)][TCNE] family of magnets with these geometries are expected to exhibit the strongest intrachain coupling, as observed in Table 2 (*e.g.* UCIQEC01).

Evaluation of the mechanisms of the magnetic interaction in [Mn(porphyrin)][TCNE]

The magnetic coupling in [Mn(porphyrin)][TCNE] originates *via* direct overlap of the neighboring [Mn(porphyrin)] $^+$ and [TCNE] $^-$ orbitals, as they are the only spin-containing moieties, and the magnetic interactions are along the [Mn(porphyrin)][TCNE] chains. The aim in this section is to evaluate the validity of the orthogonal, spin coupling and CI interaction mechanisms for the [Mn(porphyrin)][TCNE] magnetic interactions.

In order to carry out our study we will compare the changes in the values of the magnetic interaction computed using the B3LYP density functional method with those obtained using the orthogonality, spin-coupling, albeit flawed, 22 and CI mechanisms. To compare all regions of the potential energy surface in a systematic manner one of the three parameters (a , $d1$ and $d2'$) that define the position of the [TCNE] $^-$ relative to the [Mn(porphyrin)] $^+$ was sequentially varied. Thus, three different scans along the surface were performed: (1) a was varied as 150° , 160° , 180° and 210° while $d1 = 0^\circ$ and $d2' = 90^\circ$, (2) $d2'$ was varied from 20° to 90° in 10° increments with $a = 180^\circ$ and $d1 = 0^\circ$, and (3) $d1$ was varied from 0° to 45° in 15° increments with $a = 150^\circ$ and $d2' = 90^\circ$ (the geometries of all points sampled are plotted in ESI ‡ Fig. S1–S3). These values were scanned to identify the trends in the J_{AB} values for the known range of observed geometries, as well as those feasible from energetic considerations. The observed trends for each of these scans is discussed below.

The scan along a . The change in the value of J_{AB} computed for the four a angles at the B3LYP level (the four geometries are depicted in ESI ‡ Fig. S1) is shown in Fig. 8. These values should be compared to those obtained for the three mechanisms indicated above.

First the J_{AB} variation computed at the B3LYP level was compared with those obtained from the use of the orthogonality mechanism. The basis of this mechanism can be described by the following approximate expression, which gives the value of the spin interaction (J_{AB}) of two fragments that have one unpaired electron in orbital i (of atom A) and orbital j (of atom B): 18

$$J_{AB} = J_{ij} = 2k_{ij} + 4\beta_{ij}S_{ij} \quad (2)$$

where k_{ij} is the exchange integral and β_{ij} the resonance integral. Keep in mind that the [Mn(porphyrin)] $^+$ has four unpaired

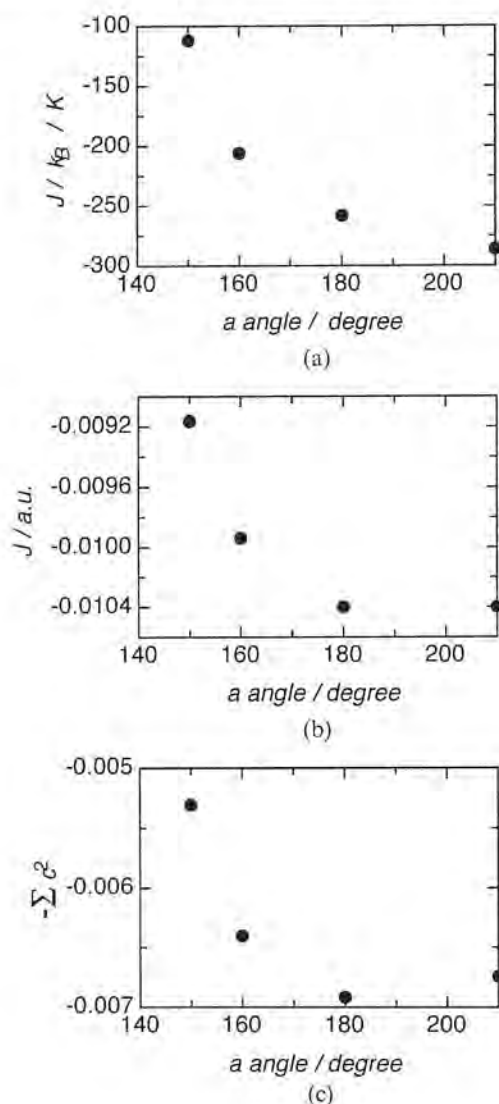


Fig. 8 Variation of the computed J_{AB} values with the scan along the a parameter: (a) computed results using the B3LYP density functional method; (b) value computed using the orthogonal mechanism by doing a quantitative evaluation of all terms (see text; a.u. stands for atomic units); (c) value obtained using the CI mechanism (J_{AB} is proportional to non-dimensional $-\Sigma c_{ij}^2$).

electrons and $[\text{TCNE}]^-$ has one; thus, there are four possible magnetic pathways, each with its J_{ij} term, contributing to the total J_{AB} . The resonance integral β_{ij} is sometimes approximated using the Wolfsberg–Helmholtz approximation as $KS_{ij}(I_i + I_j)/2$, where I_i and I_j are the valence ionization potential of the orbitals i and j (a negative value), and K is a proportionality constant that usually is taken as 1.75.⁴⁰ Defining $c_{ij} = K(I_i + I_j)/2$ (therefore, $c_{ij} < 0$):

$$J_{ij} = 2 k_{ij} + 4 c_{ij} S_{ij}^2 \quad (3)$$

Thus, J_{ij} can only be positive when $k_{ij} > 2c_{ij}S_{ij}^2$. Hence, the first term is associated with the ferromagnetic part of the exchange interaction, and the second term is always negative except when S_{ij} is zero; that is, when the two interacting SOMO

orbitals are orthogonal to each other. This occurs for dioxygen with a triplet ground state, and is the basis of the orthogonality mechanism as a design tool in the search for ferromagnetic interactions.

The validity of the orthogonality mechanism for $[\text{Mn}(\text{porphyrin})][\text{TCNE}]$ is modeled with the $\text{HCN}\cdots[\text{Mn}(\text{porphyrin})]\cdots[\text{TCNE}]$ segment. As previously characterized,⁴¹ the four unpaired electrons in the $[\text{Mn}(\text{porphyrin})]^+$ reside in the b_2 (d_{xy}), e (d_{yz} , d_{zx}), and a_1 (d_{z^2}) orbitals [Fig. 9; note that the b_1 ($d_{x^2-y^2}$) is LUMO and these orbitals are ordered according to the order of energy found in our calculations], and one unpaired electron resides in the $[\text{TCNE}]^- \pi^*$ orbital (Fig. 9). Therefore, there are four

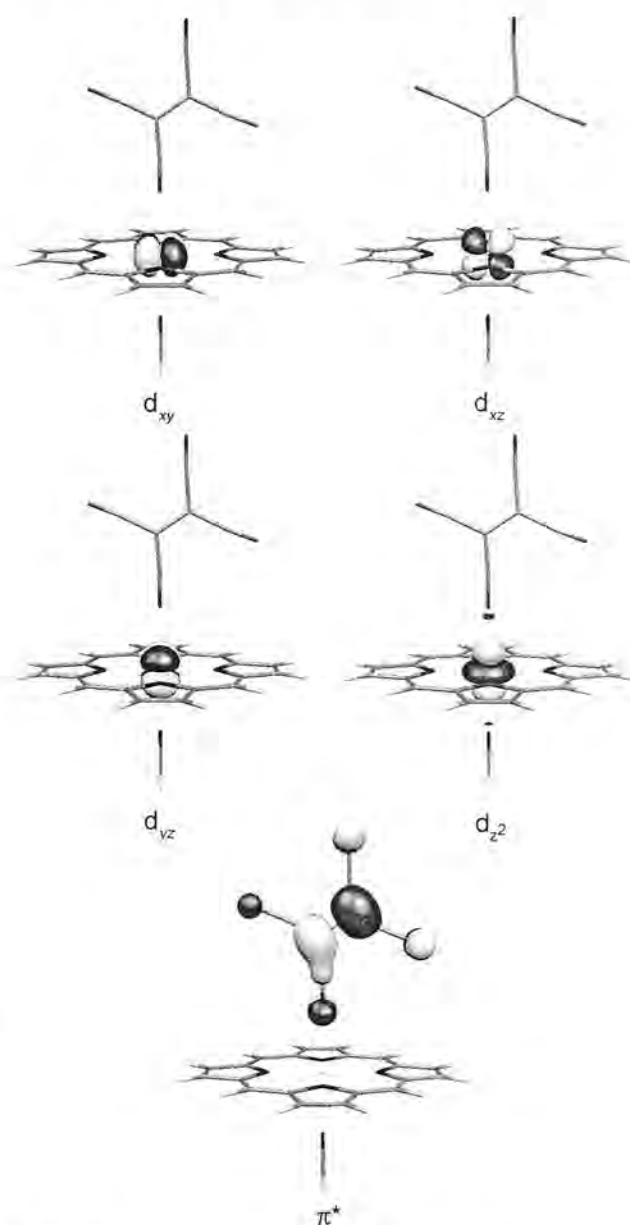


Fig. 9 Shape of the five unpaired orbitals ($d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}, \pi^*$) computed at the B3LYP level for the orientation $a = 180^\circ$, $dI = 0^\circ$, $dI' = 90^\circ$ point (the distance $\text{Mn}\cdots\text{N}$ was fixed at 2.3 Å). The $\text{Mn}-\text{N}_{\text{TCNE}}$ coordination bond defines the z -axis.

components of J_{ij} , each with its k_{ij} , β_{ij} , and S_{ij} counterparts. However, due to the local symmetry of the d_{xy} orbital and to the existence of a symmetry plane for the scan along a (the plane passing through the atoms of the $[\text{TCNE}]^-$, Mn, and two of the N atoms of the porphyrin ring), the only non-zero S_{ij}^2 term (see ESI† Table S1) involves the d_{yz} and π^* orbitals (the d_{xy} , d_{yz} and π^* orbitals belong to the a' irreducible representation, in relation to the previous symmetry plane, while the d_{xz} and d_{z^2} orbitals belong to the a'' irreducible representation, see Fig. 9, and the π^*-d_{xy} overlap is zero due to the δ local symmetry of the second orbital). The change in S_{ij}^2 for the fragment orbitals (obtained in a B3LYP calculation on the isolated fragments) as a function of a is collected in ESI† Table S1.

Using eqn (2) and the values of the β_{ij} , S_{ij} , and k_{ij} integrals obtained from DFT calculations, the four J_{ij} terms and the total J_{AB} that results from their addition were computed. The variation of J_{AB} along a obtained by doing such qualitative evaluation is plotted in Fig. 8b (the values of each component for each of the points of the scan are given in ESI† Table S1). The values of J_{AB} computed in this quantitative manner follow the same trends observed in the B3LYP values. The dominant component is antiferromagnetic, whose sign is always negative (note that the overlap is sometime positive and others negative, but the $\beta_{ij}S_{ij}$ product is always negative). Also, note that the ferromagnetic term is two orders of magnitude smaller than the antiferromagnetic term, in good agreement with the usual assumptions about the relative importance of these terms.¹⁹

The spin coupling mechanism is based on the following Hamiltonian

$$\hat{H}^{AB} = -\hat{S}^A \hat{S}^B \sum_{i \in A, j \in B} J_{ij}^{AB} \rho_i^A \rho_j^B \quad (4)$$

where \hat{S}^A and \hat{S}^B are the spin operators of molecule A and B, J_{ij}^{AB} reflects the magnetic interaction between atoms i and j (of molecules A and B), and ρ_i^A and ρ_j^B are the atomic spin populations of atoms i and j .²¹ Since molecules with delocalized LUMOs are considered, this analysis focuses on the shortest contacts between molecules A and B and looks only at the $\rho_i^A \rho_j^B$ products for such a contact (*i.e.* $J_{ij}^{AB} = 1$, and 0 for all other interactions, an approximation that is far from being true when an exact computation is performed). Using this approximation, the energy of the high-spin state (*i.e.* $\langle \varphi^H | \hat{H}^{AB} | \varphi^H \rangle$) becomes lower than the energy of the low-spin state (*i.e.* $\langle \varphi^L | \hat{H}^{AB} | \varphi^L \rangle$) only when the ρ_i^A and ρ_j^B atomic spin populations for the shortest contact atoms have opposite signs.

To evaluate the validity of the spin coupling mechanism, the spin density (Fig. 10) and the atomic spin population on the Mn and N atoms of the $[\text{TCNE}]^-$ were computed. The spin density of $[\text{Mn}(\text{porphyrin})]^+$ shows only density on the Mn(III) ion and in the nearby N atoms (negative in the N atoms of the porphyrin ring, and positive in the N atom of the HCN ligand). In contrast, the spin density is positive everywhere for $[\text{TCNE}]^-$, except for a minor negative component on the cyano C atoms in accord with previous theoretical and neutron diffraction results.⁴² Given these distributions, the spin coupling mechanism properly predicts the sign of the interaction, as the atomic spin population of the Mn atom at the

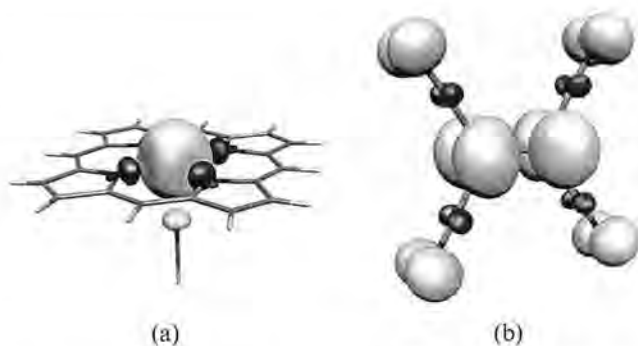


Fig. 10 Spin densities of $[\text{Mn}(\text{porphyrin})]^+$ (a) and $[\text{TCNE}]^-$ (b) computed at the B3LYP level. Light and dark gray refer to positive and negative spin density, respectively.

B3LYP level is $4.05 e^-$ and that for the $[\text{TCNE}]^-$ N atoms is $0.15 e^-$; thus, the interaction is predicted to be antiferromagnetic. Nonetheless, in accord with the usual use of the spin coupling mechanism,^{2e,i} the magnetic interaction should be constant along the a scan, as there is only one short contact (Mn...N) whose distance is preserved along this scan, and thus the product of densities is constant. Consequently, the spin coupling mechanism fails to reproduce the shape of the observed J_{AB} curves.

With respect to the CI mechanism, it is based upon the different weightings that the charge transfer configurations have on the high- and low-spin wavefunctions. The high-spin state is a sextet that has only one electronic configuration: $d_{xy}\alpha^1 d_{xz}\alpha^1 d_{yz}\alpha^1 d_{z^2}\alpha^1 \pi^*\alpha^1$ (any charge transfer configurations originating from the previous one will violate the Pauli Exclusion Principle, as they will require two electrons of the same spin in the same orbital). The wavefunction of the quartet low-spin state is dominated by the $d_{xy}\alpha^1 d_{xz}\alpha^1 d_{yz}\alpha^1 d_{z^2}\alpha^1 \pi^*\beta^1$ configuration, but the $d_{xy}\alpha^1 d_{xz}\alpha^1 d_{yz}\alpha^1 d_{z^2}\beta^1 d_{z^2}\alpha^1 \pi^*\alpha^0$ and $d_{xy}\alpha^1 d_{xz}\alpha^1 d_{yz}\alpha^0 d_{z^2}\alpha^1 \pi^*\alpha^1 \pi^*\beta^1$ configurations are non-negligible contributions with coefficients around 0.06 and 0.03, respectively. The latter two configurations are charge transfer $\{[\text{TCNE}]^- \rightarrow [\text{Mn(III)porphyrin}]\}$, and $[\text{Mn(III)porphyrin}] \rightarrow [\text{TCNE}]^-$, respectively in nature and stabilize the quartet with respect to the sextet. The larger weight of these charge transfer configurations can be noted from the difference between the squares of their coefficients from a CI calculation (the minus sign indicates that J_{AB} becomes more negative as the quartet is more stabilized).

The change in the weight of these two configurations along the a scan is noted by computing the sum of the square of these two coefficients for each value of a (Fig. 8c). The shape of this curve is similar to that for Fig. 8a, although Fig. 8c does not exhibit the decrease that is present in Fig. 8a at 210° .

The scan along $d2'$. The B3LYP values of J_{AB} computed when $d2'$ changes from 20 to 90° in 10° increments, while holding a and $d1$ to 180 and 0° , respectively, is shown in Fig. 11a (the exact geometries of the system are plotted in ESI† Fig. S2). The value of J_{AB} is always negative (antiferromagnetic), but increases from 20 to 40° and decreases afterwards. This change is not predicted from the spin coupling mechanism

(in its common use, only the shortest contact is assumed to have a J_{ij}^{AB} different from zero).

The validity of the orthogonality mechanism can be evaluated by the change in J_{AB} as a function of $d2'$ (Fig. 11b; ESI† Table S2). As the scan along $d2'$ has no symmetry elements, all of the overlaps between the [TCNE] $^-$ π^* orbital and the SOMOs of the [Mn(porphyrin)] $^+$ were analysed. There are two major spin coupling pathways associated with the overlap of the [TCNE] $^-$ π^* and the d_{xz} and d_{yz} orbitals. As shown in Table S1 (ESI†) these two overlaps present a complementary dependence with the a angle. However, the π^* - d_{yz} overlap is much stronger and thus should be the dominant spin coupling pathway. Using eqn (2) and the computed values of the β_{ij} , S_{ij} , and k_{ij} integrals (ESI† Table S2), the four possible J_{ij} terms and their sum (J_{AB}) were computed. The variation in

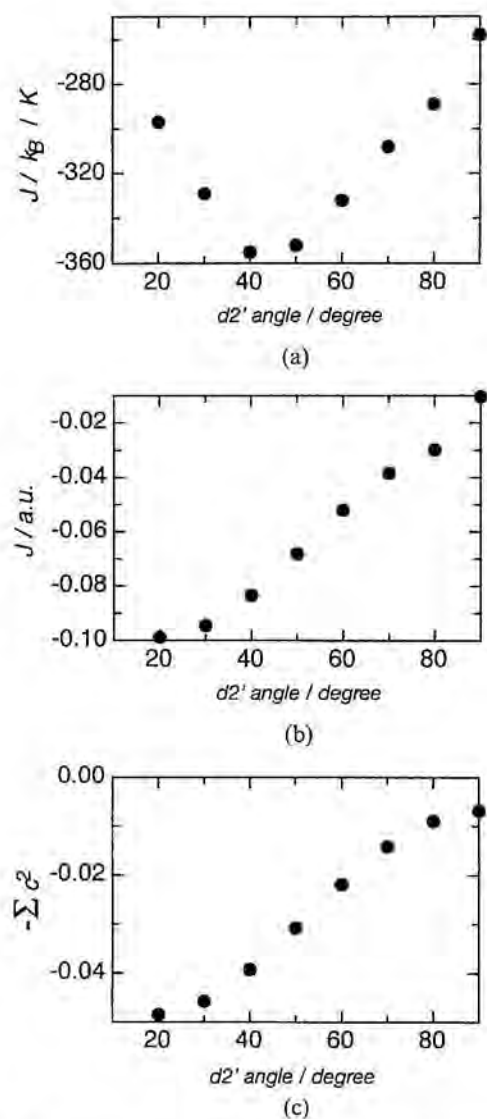


Fig. 11 Variation of the computed J_{AB} values from the scan along the $d2'$ parameter: (a) computed results using the B3LYP density functional method; (b) value computed using the orthogonal mechanism by doing a quantitative evaluation of all terms (see text; a.u. stands for atomic units); (c) value obtained using the CI mechanism (J_{AB} is proportional to non-dimensional $-\Sigma C_{CI}^2$).

the value of J_{AB} along a is plotted in Fig. 11b. Although both sets of values indicate an antiferromagnetic J_{AB} , Fig. 11b does not reproduce the shape of Fig. 11a. Therefore, the orthogonality mechanism fails for the $d2'$ scan.

For the $d2'$ scan the CI mechanism, which is evaluated by looking at the sum of the squares of the charge transfer coefficients on the quartet states, also fails to fully reproduce the data presented in Fig. 11a, in particular for the small angles. Now the quartet has four non-negligible charge transfer electronic configurations (due to the fact that the $d2'$ scan has no symmetry, while the a scan has a symmetry plane). These four charge-transfer configurations are $d_{xy}\alpha^1 d_{xz}\alpha^1 d_{yz}\beta^1 d_{z^2}\alpha^1 \pi^*\alpha^0$ (with coefficients around 0.07), $d_{xy}\alpha^1 d_{xz}\alpha^1 d_{yz}\alpha^1 d_{z^2}\alpha^1 \pi^*\alpha^0$ (with a coefficient around 0.04), $d_{xy}\alpha^1 d_{xz}\alpha^0 d_{yz}\alpha^1 d_{z^2}\alpha^1 \pi^*\alpha^1 \pi^*\beta^1$ (with coefficients around 0.04), and $d_{xy}\alpha^1 d_{xz}\alpha^1 d_{yz}\alpha^1 d_{z^2}\alpha^0 \pi^*\alpha^1 \pi^*\beta^1$ (with coefficient around 0.02). The variation of the sum of the squares of these coefficients as $d2'$ is changed is presented in Fig. 11c. This variation is similar in shape to that obtained in the orthogonality mechanism (Fig. 11b) and, consequently, the spin coupling mechanism also fails to reproduce the B3LYP curve (Fig. 11a) for the $d2'$ scan.

The scan along $d1$. The computed B3LYP values of J_{AB} when $d1$ is changed from 0 to 45° in 15° increments, while a and $d2'$ are 150 and 90° , respectively, are shown in Fig. 12a (the exact geometries of the system are plotted in ESI† Fig. S3). The value of J_{AB} increases as $d1$ increases without losing its antiferromagnetic character. This variation is not in accord with the spin coupling mechanism (see above).

With respect to the orthogonality mechanism, Table S3 (ESI†) collects the variation of the S_{ij} values for the four possible overlaps of the π^* orbital of the [TCNE] $^-$ with the SOMOs of the [Mn(porphyrin)] $^+$, and Fig. 12b shows the variation of the J_{AB} values with the $d1$ angle. The dominant trend is clearly different to that obtained in the B3LYP calculations, indicating the failure of the orthogonality mechanism in the $d1$ scan.

The curves obtained using the CI mechanism (Fig. 12c) and the B3LYP (Fig. 12a) data are similar, indicating that this mechanism makes a good prediction in the $d1$ scan. The numbers of charge transfer configurations that have a coefficient in the CI expansion larger than 0.1 (in absolute value) are 2, 2, 3, and 4 for the dihedral angles 0, 15, 30 and 45° , respectively.

Summarizing the previous results on the comparative evaluation on the validity of the orthogonal orbital, the spin-coupling, and the CI mechanisms, none fully matches the B3LYP results, which reproduce the trends found in the experimental data within the regions that we have explored. Therefore, these methods cannot be relied upon for the design or analysis of [Mn(porphyrin)][TCNE] molecule-based magnetic materials. The only realistic alternative currently available is to perform costly first principles calculations.

Conclusion

The results from the CASSCF, CASPT2 and B3LYP MO calculations of seven [Mn(porphyrin)][TCNE] representative

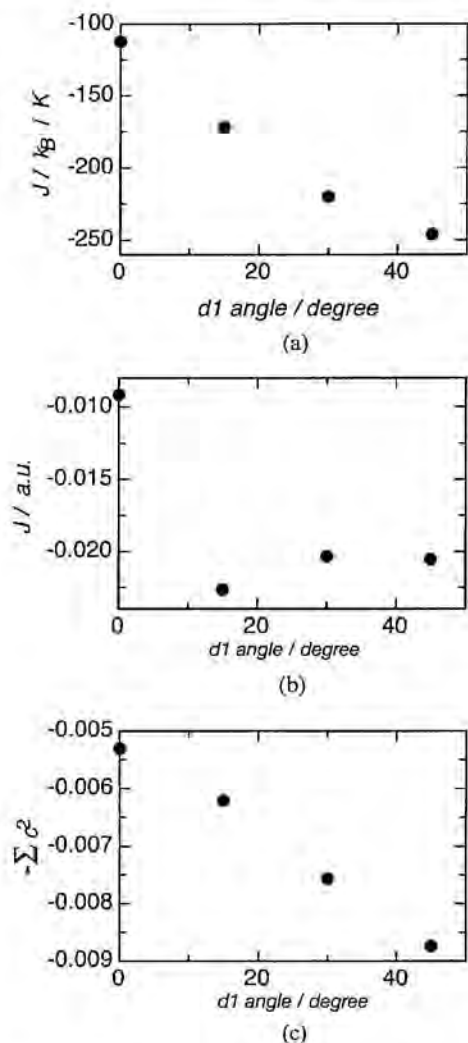


Fig. 12 Variation of the computed J_{AB} values for the scan along the $d1$ parameter: (a) computed results using the B3LYP density functional method; (b) value computed using the orthogonal mechanism by doing a quantitative evaluation of all terms (see text; a.u. stands for atomic units); (c) value obtained using the CI mechanism (J_{AB} is proportional to non-dimensional $-\Sigma c_i^2$).

molecule-based magnets, for which good quality magnetic and crystallographic data are available, qualitatively reproduce the antiferromagnetic coupling and ferrimagnetic nature of the spin interaction. But the data from the B3LYP functional method are in better agreement with the experimental data for observed values of J_{AB}/k_B greater than -150 K, while below this value the CASPT2 method is in better agreement. Note that the CASPT2 results are always smaller than the B3LYP density functional method, and the CASSCF results are the smallest.

The intra-[Mn(porphyrin)][TCNE] spin coupling (J_{AB}) was computed using the B3LYP density functional method, and systematically evaluated as a function of geometrical change via intermolecular coordinates that define the position and orientation of [TCNE]⁻ relative to [Mn(porphyrin)]⁺ with the Mn...N_{TCNE} distance of 2.3 Å. The J_{AB}/k_B are antiferromagnetic in all regions, with values in the -112 to -457 K range.

There is no intermolecular angular coordinate dominating the J_{AB} variation and the $J_{AB}(a, d1)$ surfaces computed at different $d2'$ plane angles are not parallel. Thus, more than one d orbital of [Mn(porphyrin)]⁺ could be interacting magnetically with the [TCNE]⁻ π^* orbital in a complex manner that is not well described by the orthogonality mechanism. However, the largest J_{AB} values have been found for the smallest $d2'$ plane angles, as earlier suggested.¹⁶ This emphasizes the need to design new [Mn(porphyrin)][TCNE] materials with small $d2'$ angles, as occurs for 3,5-disubstitution of the phenyl rings.^{2e,16,43} The B3LYP results indicate that the maximum in the magnetic interaction is found when plane angle $d2'$ is $\sim 30^\circ$ and $d1$ dihedral is between 10 and 45° , and within this range, the exact value of the a angle is less relevant.

The B3LYP-calculated trends of J_{AB} as a function of the geometrical changes [*i.e.* $J_{AB} = f(a, d1, d2)$] were compared to the expectation for three spin exchange mechanisms (*i.e.* orthogonality, spin coupling, and CI mechanisms) to identify the dominant mechanism for the [Mn(porphyrin)][TCNE] family of organic-based magnets. None of the three trends is in accord with the spin coupling mechanism; thus, this mechanism is unlikely. While the expected trends are observed for orthogonality and CI mechanisms for two of the three geometrical changes, it fails for the third; hence, sufficient data to assign either of mechanisms are lacking. The CI mechanism with the virtual admixture of either the [Mn(II)porphyrin]⁰[TCNE]⁰ or [Mn(IV)porphyrin]²⁺[TCNE]²⁻ excited states into the [Mn(III)porphyrin]⁺[TCNE]⁻ ground state stabilizing antiferromagnetic coupling, as observed, is also found to fail in some regions and thus lacks general predictive power. Of the two possible excited states that admix, the former has a coefficient twice that of the latter, and thus is the most significant.

Acknowledgements

JSM gratefully acknowledges the partial support from the U. S. DOE (No. DE FG 03-93ER45504) and the AFOSR (No. F49620-03-1-0175), and the support of the Catalan Autonomous Government (contract 2003PIVB 00079) for a Visiting Professorship that made possible a sabbatical stay in Barcelona. JR and JNN acknowledge the allocation of computer time by CESCA/CEPBA and the support from the Spanish Science and Education Ministry (grants BQU2002-04587-C02-02 and CTQ2005-02329) and the Catalan Autonomous Government (grants 1999SGR-00046 and 2005SGR-00036). JR also thanks the Spanish Science and Education Ministry for his Ph. D. grant.

References

- 1 J. S. Miller, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 1105; P. Day, *Notes Rec. R. Soc. London*, 2002, **56**, 95.
- 2 (a) S. J. Blundell and F. L. Pratt, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2004, **16**, R771; (b) J. A. Crayson, J. N. Devine and J. C. Walton, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 7829; (c) V. I. Ovcharenko and R. Z. Sagdeev, *Russ. Chem. Rev.*, 1999, **68**, 345; (d) M. Kinoshita, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 1999, **357**, 2855; (e) J. S. Miller and A. J. Epstein, *Chem. Commun.*, 1998, 1319; (f) W. Plass, *Chem. Z.*, 1998, **32**, 323; (g) P. Day, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1997, 701; (h) J. S. Miller and A. J. Epstein, *Chem. Eng. News*, 1995, **73**, #40, 30; (i) J. S. Miller and A. J. Epstein, *Adv.*

- Chem. Ser.*, 1995, **245**, 161; (j) J. S. Miller and A. J. Epstein, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 385; (k) O. Kahn, *Adv. Inorg. Chem.*, 1995, **43**, 179; (l) M. Kinoshita, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1994, **33**, 5718; (m) D. Gatteschi, *Adv. Mater.*, 1994, **6**, 635.
- 3 G. T. Yee and J. S. Miller, in *Magnetism - Molecules to Materials*, ed. J. S. Miller and M. Drillon, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, vol. 5, p. 223.
- 4 (a) J. M. Manriquez, G. T. Yee, R. S. McLean, A. J. Epstein and J. S. Miller, *Science*, 1991, **252**, 1415; (b) J. S. Miller, G. T. Yee, J. M. Manriquez and A. J. Epstein, in the Proceedings of Nobel Symposium #NS-81, *Conjugated Polymers and Related Materials: The Interconnection of Chemical and Electronic Structure*, Oxford University Press, Oxford, 1993, p. 461; J. S. Miller, G. T. Yee, J. M. Manriquez and A. J. Epstein, *Chim. Ind.*, 1992, **74**, 845.
- 5 J. Zhang, J. Ensling, V. Ksenofontov, P. Gütlich, A. J. Epstein and J. S. Miller, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1998, **37**, 65.
- 6 J. W. Raebiger and J. S. Miller, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 3308.
- 7 J. S. Miller, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 4392.
- 8 A. Caneschi, G. Gatteschi and P. Rey, *Prog. Inorg. Chem.*, 1991, **39**, 331; A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli and P. Rey, *Acc. Chem. Res.*, 1989, **22**, 392; K. Inoue and H. Iwamura, *Adv. Mater.*, 1996, **8**, 73; H. Iwamura, *Pure Appl. Chem.*, 1996, **68**, 243; H. Iwamura, K. Inoue, N. Koga and T. Hayamizu, *NATO ASI Ser., Ser. C*, 1996, **484**, 157.
- 9 J. S. Miller, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 1553.
- 10 M. L. Taliaferro, F. Palacio and J. S. Miller, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, DOI: 10.1039/b603016e (this issue).
- 11 M. J. Johnson and J. S. Miller, unpublished results.
- 12 J. Seiden, *J. Phys. Lett.*, 1983, **44**, L947.
- 13 E. J. Brandon, D. K. Rittenberg, A. M. Arif and J. S. Miller, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 3376.
- 14 D. K. Rittenberg, A. M. Arif and J. S. Miller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2000, 3939.
- 15 D. K. Rittenberg, K.-i. Sugiura, Y. Sakata, S. Mikami, A. J. Epstein and J. S. Miller, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 126.
- 16 E. J. Brandon, C. Kollmar and J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 1822.
- 17 E. J. Brandon and J. S. Miller, in *NATO ARW Supramolecular Engineering of Synthetic Metallic Materials: Conductors and Magnets*, ed. J. Veciana, C. Rovira and D. Amabilino, Kluwer, Dordrecht, 1998, vol. C518, pp. 197–216.
- 18 The expressions used here are those from: O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993, ch. 9. Other equivalent formulations are also known in the literature (see: P. J. Hay, J. C. Thibeault and R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 4884).
- 19 P. Panissod and M. Drillon, in *Magnetism: Molecules to Materials IV*, ed. J. S. Miller and M. Drillon, Wiley, Weinheim, 2003.
- 20 G. Herzberg, *Atomic Spectra and atomic structure*, Dover, New York, 1944.
- 21 H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 1910.
- 22 The McConnell-I mechanism was found to fail in having a solid theoretical basis in a series of theoretical studies and also by looking at the packing of many crystals presenting well characterized dominant ferromagnetic or antiferromagnetic interactions. See: (a) M. Deumal, J. J. Novoa, M. J. Bearpark, P. Celani, M. Olivucci and M. A. Robb, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 8404; (b) J. J. Novoa, M. Deumal, P. Lafuente and M. A. Robb, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1999, **335**, 603; (c) M. Deumal, J. Cirujeda, J. Veciana, M. Deumal, J. Cirujeda, J. Veciana and J. J. Novoa, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 1461; (d) J. J. Novoa, *Chem.—Eur. J.*, 1999, **5**, 1631.
- 23 H. McConnell, *Proc. R. A. Welch Fund. Chem. Res.*, 1967, **11**, 144.
- 24 The validity of the McConnell-II proposal was questioned on numerical grounds: C. Kollmar and O. Kahn, *Acc. Chem. Res.*, 1993, **26**, 259.
- 25 J. S. Miller and A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 3850.
- 26 J. S. Miller, R. S. McLean, C. Vazquez, J. C. Calabrese, F. Zuo and A. J. Epstein, *J. Mater. Chem.*, 1993, **3**, 215.
- 27 From IR spectroscopy [TCNE]⁻, not TCNE, is present.
- 28 B3LYP is a density functional obtained by taking the three-parameter non-local exchange function of Becke and the non-local correlation functional of Lee–Yang–Parr: A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648; C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.
- 29 R. H. E. Eade and M. A. Robb, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **83**, 362; B. O. Ross, *Adv. Chem. Phys.*, 1987, **69**, 63.
- 30 J. J. McDouall, K. Peasley and M. A. Robb, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **148**, 183; K. Andersson, P. Borowski, P. W. Fowler, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos and A. Sadlej, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **190**, 367; B. O. Ross, K. Andersson, M. P. Fulscher, P.-Å. Malmqvist, L. Serrano-Andres, K. Pierloot and M. Merchán, *Adv. Chem. Phys.*, 1996, **43**, 219.
- 31 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, *GAUSSIAN 03 (Revision C.02)*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- 32 MOLCAS 6.0: G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, U. Ryde, V. Veryazov, P.-O. Widmark, M. Cossi, B. Schimmelpfennig, P. Neogrady and L. Seijo, *Comput. Mater. Sci.*, 2003, **28**, 222.
- 33 A. Schaefer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 2571.
- 34 R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 724.
- 35 T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel and P. v. R. Scheyer, *J. Comput. Chem.*, 1983, **4**, 294.
- 36 Another possibility was the use of CN⁻, however, but DFT calculations indicated that the HCN gives a net atomic charge on the CN atoms closer to that found in the same atoms of the [TCNE]⁻ anion than that found for CN⁻.
- 37 This angle $d2'$ is defined as the angle between two vectors (n_1 and n_2) normal to these planes. Their cosine is computed as: $\cos(d2') = n_1 \times n_2 / (|n_1| \times |n_2|)$.
- 38 M. Deumal, M. J. Bearpark, M. A. Robb, Y. Pontillon and J. J. Novoa, *Chem.—Eur. J.*, 2004, **10**, 6422.
- 39 D. K. Rittenberg, K.-i. Sugiura, Y. Sakata, I. A. Guzei, A. L. Rheingold and J. S. Miller, *Eur. J. Chem.*, 1999, **5**, 1874.
- 40 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 1397.
- 41 L. B. Dugad, D. V. Behere, V. R. Marathe and S. Mitra, *Chem. Phys. Lett.*, 1984, **104**, 353.
- 42 (a) A. Zheludev, A. Grand, E. Ressouche, J. Schweizer, B. G. Morin, A. J. Epstein, D. A. Dixon and J. S. Miller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, **33**, 1397; (b) A. Zheludev, A. Grand, E. Ressouche, J. Schweizer, B. G. Morin, A. J. Epstein, D. A. Dixon and J. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 7243.
- 43 A. Böhm, C. Vazquez, R. S. McLean, J. C. Calabrese, S. E. Kalm, J. L. Manson, A. J. Epstein and J. S. Miller, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 3083.

ARTÍCULO 8

"On the nature of the lowest energy electronic states of oxyheme. A theoretical study using correlated multiconfigurational approaches". J. Ribas-Ariño, C. Rovira, J. J. Novoa.

Enviado a publicar

On the nature of the lowest energy electronic states of oxyheme. A theoretical study using correlated multiconfigurational approaches.

Jordi Ribas-Arino^{a)}, Carme Rovira^{b)} and Juan J. Novoa^{a)}

^a Departament de Química Física, Facultat de Química and CERQT, Parc Científic, Universitat de Barcelona. Av. Diagonal 647, Barcelona 08028 (Spain).

^b Centre Especial de Recerca en Química Teòrica, Parc Científic, Baldiri Reixac, 10-12, 08028-Barcelona (Spain)

Abstract

The mechanism of generation of singlet-oxyheme by addition of triplet-oxygen to quintet-deoxyheme is studied by means of CASPT2 (complete active space second-order perturbation theory) calculations. First of all, the relative ordering of states is obtained for oxyheme (the geometry of oxyheme was obtained by fully optimizing the crystallographic structure for the $^1A'$ state). These calculations were done for the lowest energy singlet, triplet, quintet and septet state of A' and A'' geometry (the oxygen was placed in such a way that oxyheme presents a plane of symmetry). The ground state of oxyheme in these CASPT2 calculations is the $^1A'$ state, but four excited states ($^5A''$, $^3A''$, $^5A'$ and $^7A''$) differ from it by energies within the 2.0 to 7.5 kcal/mol range. Except the septet states, all others present a non-negligible degree of multireference where $Fe^{2+}-O_2$ and $Fe^{3+}-O_2^-$ configurations were mixed. In a second step, the shape of the potential energy curves connecting the lowest energy states of reactants and products for the oxygenation of deoxyheme were computed at the CASPT2 level. The lowest energy addition pathway in these curves is slightly exothermic (9 kcal/mol) and presents a small energy barrier whose maximum is placed -3 kcal/mol below the dissociation energy. Such low barrier is due to the presence of a van der Waals minimum at Fe-O distance of 3.1 Å, with an interaction energy of -11.5 kcal/mol. B3LYP calculations fail to reproduce the main features of the CASPT2 results. These results provide a new perspective about the form oxygen adds to deoxyheme in heme proteins.

Introduction

The reversible binding of molecular oxygen (O_2) to myoglobin, hemoglobin and functional synthetic analogues of their active sites has been a topic of great interest due to its relevance in respiratory and metabolic processes.¹⁻⁴ In these systems a triplet O_2 molecule binds to the Fe(II) atom of deoxyheme group (quintet ground state) to form the oxyheme complex (see Figure 1).

There is a strong evidence supporting that oxyheme has a singlet ground state, where the oxygen molecule is coordinated to the metal adopting a end-on η^1 coordination (with Fe-O distances in the 1.75 Å range).⁵ Furthermore, while the Fe atom in deoxyheme sits out of the plane of the porphyrin ring of the molecule, this atom is placed coplanar to the porphyrin ring in oxyheme. This shift of the Fe atom is simultaneously associated to a change in the position of the proximal histidine (Figure 1).

Despite the relevance of this process, a full understanding of its mechanism has not been still achieved in many points. First of all, there has been an intense debate on the electronic structure of the oxyheme complex. Based on the results of several experimental techniques (magnetic susceptibility measurements, optical measurements, EPR, NMR and Mössbauer spectroscopies),⁶ there is a general consensus that the electronic ground state of oxyheme is diamagnetic (that is, is a singlet), although there have been reports about other possible ground states (magnetic susceptibility measurements⁷ were initially justified on the basis of the presence of a thermally populated low-lying triplet excited state, although in later studies⁸ these curves were attributed to small amounts of high-spin deoxyheme molecules).

The nature of the lowest energy singlet state, has also been controversial and three different theories have been proposed: (a) Pauling⁹ suggested a closed shell $^1Fe^{II}-^1O_2$ description with both moieties in the singlet state; (b) Weiss¹⁰ proposed a $^2Fe^{III}-^2O_2^-$ description (that is, a diradical singlet), which originates from the $^1Fe^{II}-^1O_2$ structure by a charge transfer from the Fe atom to the oxygen molecule; (c) Goddard and Olafson¹¹, based on a previous proposal by McClure,¹² suggested an ozone model for the Fe-O-O bond, where four electrons (two of the Fe atom and two of the p system of the oxygen molecule) were delocalized over the three centers (thus forming a three-center/four-electron bond). This state was investigated using different theoretical methods, with varying conclusions.¹³ The most advanced calculation is the CASPT2 (complete active

space second-order perturbation theory¹⁴) calculation of Jensen¹⁵ *et al.* These authors concluded that the ground-state singlet wavefunction is multiconfigurational and dominated by the Pauling and Weiss configurations in a 50%-50% ratio (the ozone configuration is of lesser importance). Such mixture of configurations is in good agreement with the results from Mössbauer spectroscopy.^{6g} These CASPT2 results disagree with previous density functional theory¹⁶ (DFT) calculations, where it was concluded that the $^2\text{Fe}^{\text{III}}\text{-}^2\text{O}_2$ (Weiss configuration) dominates by 75-80%, being the remaining 25-30% associated to the $^1\text{Fe}^{\text{II}}\text{-}^1\text{O}_2$ (Pauling configuration).^{13k} It is also worth pointing that in these CASPT2 calculations¹⁵ the $^1\text{A}'$ singlet is found 2.8 kcal/mol above the lowest energy triplet. These authors also pointed out that expected accuracy of the CASPT2 calculations is within the same range of energies, thus making uncertain to conclude which of the two states is really more stable.

The amount of information on the excited states of oxyheme is even more limited. Mössbauer spectra indicates¹⁷ the following ordering of states for deoxyheme: $^5\text{B}_2$, $^1\text{A}_1$, ^5E and ^3E , with relative energies 0.0, 0.8, 0.9 and 2.9 kcal/mol. Recent DFT studies concluded that the separation of singlet ground state from the lowest energy triplet, quintet and septet states is placed within a 5.3-6.9 kcal/mol window.^{13k} The potential energy curves for the dissociation of these states were also computed at the DFT level, although different studies report shapes that differ even qualitatively^{13k,18}. However, the very likely multireference nature of the excited states wavefunctions of oxyheme raises doubts on the validity of these DFT results. These doubts become even stronger when one looks at the relative ordering of states computed at the DFT level for deoxyheme:¹⁹ the BP86 functional predicts a singlet-triplet-quintet ordering, with relative energies 0.0, 1.9 and 12.5 kcal/mol,^{19c} while the B3LYP and BLYP functionals predict a triplet-quintet-singlet ordering^{19a,19b} (experimentally, the quintet is the ground state).

Finally, it has been experimentally determined by various methods and conditions that when a O_2 molecule is attached to hemoglobin and myoglobin the reaction is exothermic by about -12 to -18 kcal/mol.²⁰ In hemoglobin, this bonding energy it is known to depend, among other factors, on the number of O_2 molecules already added, pH, concentration of phosphates and chloride ions, thus one should not associate such exothermicity directly to the binding energy of the deoxyheme and O_2 .

Given this situation, we decided to perform a CASPT2 computational study of the lowest energy pathways for the addition of oxygen to deoxyheme. The study was deliberately done in two steps. First, the energetic ordering of states at the minimum energy structure of oxyheme was computed for the singlet, triplet, quintet and septet states. It was done at the CASPT2 level, as this method is the best one nowadays available to compute the energy spectra for systems of this size,¹⁴ specially when they present a multiconfigurational structure in their wavefunctions. In the second step, the shape of the potential energy curves for the addition of triplet oxygen to quintet deoxyheme to obtain singlet oxyheme was computed at the CASPT2 level, for the most relevant states. These CASPT2 curves provide a new perspective on the kinetics of this addition, and give a new perspective on the key factors that govern the reversibility of this reaction.

Computational details

The oxyheme model used in the calculations, together with the coordinate set employed, is depicted in Figure 1. This oxyheme model is neutral and includes the porphyrin ring (without substituents to lower the computational effort; the ring has a net charge of -2 due to the loss of the two protons from two N-H groups), the O₂ molecule bound to the Fe(II) ion, and the imidazole group of the proximal histidine. The O₂ molecule is placed along the *zx* plane, in a staggered position respect to one of the Fe-N_{porphyrin} bonds. Consequently, the model system has a C_s symmetry.

Starting from the crystallographic structure, the geometry of the ¹A' state was optimized (preserving the C_s symmetry) using the BP86²¹ functional and Ahlrich's SVP all-electron basis set.²² DFT methods have been previously reported to yield excellent geometries for porphyrin chemistry.²³ As can be seen in Table 1, the optimized structure is very similar to the most recent crystallographic data,²⁴ to the CPMD results by Rovira *et al.*,¹³ⁱ and to the geometry used in Ref. 15. These calculations were done using the Gaussian-03 code²⁵.

Using the BP86 optimum ¹A' geometry, the energy was computed for all states of interest at the CASSCF (Complete Active Space Self Consistent Field) and CASPT2 level. The states explored were: ¹A', ¹A'', ³A', ³A'', ⁵A', ⁵A'', ⁷A' and ⁷A''. The MOLCAS 6.0 code²⁶ was used in these calculations. The basis set employed in these calculations was the following one (ANO basis set): Roos Augmented double zeta basis

set were employed in Fe and O, using [6s5p4d2f] contraction on Fe,²⁷ and the [4s3p2d] on O.²⁸ For the remaining atoms, the ANO-S basis set²⁹ with contraction scheme [3s2p] was used for C and N, and the ANO-S basis set with contraction scheme [2s] for H. Overall, the basis set contained 394 contracted functions.

The CASPT2 potential energy curves for each state were computed by optimizing at the BP86/SVP level the geometry of the complex at the given Fe-O distance. The optimization was done for each state of interest. Single point CASPT2/ANO calculations were then done on the optimum BP86/SVP geometries.

It is well known that the quality of the CASPT2 calculations depends on the active space employed in the calculation. As shown in Figure 2, the smallest active space that describes the formation of oxyheme from its constituent fragments is the (8,7) active space (8 electrons placed in 7 orbitals), built by taking the five Fe 3d orbitals and the two O₂ π* orbitals, orbitals that contain eight electrons. However, previous studies indicate that this (8,7) space does not account for the important double-shell effect (the dynamical radial correlation in the d shell)³⁰ and the polarization of the Fe-N bond when the new Fe-O bond is formed. We thus decided to extend our active space to a (14,14) space, which includes the following orbitals: the five Fe 3d atomic orbitals, the four O₂ π orbitals (bonding and antibonding valence orbitals, two of symmetry a' and two of symmetry a''), the highest occupied linear combination of the porphyrin nitrogen σ orbitals (this orbital has the appropriate symmetry and energy to interact with the Fe d_{xy} orbital), and 4 Fe 4d empty orbitals that allow to account for the important double-shell effect.

CASPT2(14,14) were properly done for the ¹A', ³A', ³A'', ⁵A' and ⁷A' states of oxyheme. However, due to the very different nature of the electronic states of interest here, the (14,14) active space was not stable against core-valence or core-virtual permutations in the remaining states. In some cases, this stability problem was solved by placing those orbitals with natural occupation numbers close to 2 or 0 into the core and valence subspaces, respectively. We thus ended in the (8,7) active space, used to compute the total energy for the ⁵A', ⁷A', ⁵A'' and ⁷A'' states. This approach did not work for the ¹A'' state, which required of a (16,15) active space (16 electrons, 15 orbitals). Such (16,15) active space is similar to the (14,14) space (includes the five Fe 3d orbitals with 6 electrons, four O₂ π valence orbitals with 6 electrons, and the highest occupied linear combination of the porphyrin nitrogen σ orbitals with 2 electrons), but

also includes two O₂ σ orbitals (bonding and antibonding combination of a' symmetry, and 2 electrons), and only three empty Fe 4d orbitals.

Using the CASPT2 total energies, one can compute the energy differences using the following procedure: (a) when the energy of two states was computed using the same (n,m) space, one directly subtract the energy of the states, (b) the energy difference (E(B)-E(A)) between two states (A and B) whose energy was computed using two different active spaces ((a,b) and (c,d)) can be obtained by using a third state C, whose energy is computed in both active spaces:

$$E(B)-E(A) = [E(B)_{(a,b)}-E(C)_{(a,b)}] + [(E(C)_{(c,d)}-E(A)_{(c,d)})],$$

where E(A)_(n,m) is the energy of the A state computed with the (n,m) active space (notice that when (a,b) = (c,d), E(B)-E(A) = E(B)_(a,b)-E(A)_(a,b)).

Finally, all CASPT2 calculations done here have been carried out with the G2 variant of the Fock matrix³¹. A level shift³² of 1.4 Hartree was applied in all CASPT2 calculations to reduce the problems associated with intruder states. We checked that this was the minimum shift that can be applied for which the reference weights of all electronic states remained similar (the convergence of the excitation energies with respect to the level shift is demonstrated in the Supporting Material. The 1s orbitals (for C, N, O and Fe atoms) and the 2s and 2p Fe orbitals were not correlated in these calculations.

Results and discussion

Ordering of electronic states in the minimum of the oxyheme

The most relevant geometrical parameters of the optimum geometry computed at the BP86/SVP level for the ¹A' state of oxyheme (Figure 1b) are collected in Table I. These values compare very well with the experimental data extracted from the crystal geometry for the oxyheme crystal, where these molecules are thought to be in their ¹A' state. Notice also that these results are similar to those obtained with other DFT functionals.

Using the BP86 optimum geometry and the three active states described before, the CASPT2 vertical energy differences were computed for the ¹A', ¹A'', ³A', ³A'', ⁵A', ⁵A'', ⁷A' and ⁷A'' states (Table II). The natural orbitals for the ¹A' state computed at the CASSCF(14,14) level are shown in Figure 3, while Table III collects their occupancies and main characteristics for this state and all other electronic states studied here.

Finally, Tables IV and V collect the atomic and spin populations computed using the Mulliken procedure for Fe, O(1) and O(2) atoms of the Fe-O(1)-O(2) moiety. Such data will be helpful when trying to understand the electronic distribution in these states.

A look at Table II indicates that at the CASSCF and CASPT2 level the lowest energy state is the $^1A'$ state. There are five states ($^1A'$, $^5A''$, $^3A''$, $^5A'$ and $^7A''$) in a small 7.5 kcal/mol energy window, the lowest three separated by less than 3.2 kcal/mol. The relative ordering obtained at the CASSCF and CASPT2 level are very different, an indication of the different weight of the dispersion component in these states. The CASPT2 ordering computed here agrees well with the commonly accepted interpretation of the available experimental data (diamagnetism of oxyheme, no signals in the EPR spectrum ...)⁶. The presence of these low energy excited states could provide an alternative explanation to the origin of the temperature-dependence of the quadrupole splitting found for myoglobin and hemoglobin in Mössbauer spectroscopy,^{6f,6g,6h} and well as to the temperature-dependent behavior of the magnetic susceptibility of hemoglobin found by Cerdonio *et al*'.⁷ It is also interesting to point that the BP86 results of Table II do not reproduce the CASSCF and CASPT2 relative ordering (see Table II), although they also predict that the $^1A'$ is the ground state.

We can now try to analyze the electronic structure of all states present in Table II. All but the two septet states present a strong multireference character, manifested in the deviations of the CASSCF natural orbital populations from their monoreference values (Table III). The maximum deviation in the $^1A'$ and $^1A''$ states is 0.43 and 0.20, 0.15 and 0.71 in the $^3A'$ and $^3A''$ states, and 0.66 and 0.82 in the $^5A'$ and $^5A''$ states. Such multireference nature was already reported¹⁵ for the ground state. This multireference character may pose problems when doing DFT calculations on these states, due to the inherent monoreference character of such methodology.

The electronic structure of these states can be now rationalized. We begin by the singlet states. In the $^1A'$ state, the CASSCF orbitals (Fig. 3) indicate the existence of two Fe-O₂ bonds: (a) a σ bond, resulting from the combination of the Fe d_{z^2} orbital and the π^* O₂ orbital of symmetry a' , and (b) a π bond resulting from the interaction of the Fe d_{yz} orbital with the π^* O₂ orbital of symmetry a'' . As result of these interactions one obtains the qualitative molecular interaction diagram of Fig. 4, which, together with Table III, allows to understand the electronic structure of the excited states. The $^1A''$ state is an open-shell singlet with one unpaired electron, one in the d_{xz} Fe orbital (a'

symmetry) and another in the π^* O_2 orbital of symmetry a'' (Table III). Therefore, the $^1A''$ state can be seen as originating from the $^1A'$ state by breaking the π bond between the Fe and O_2 (this explains the smaller stability of the $^1A''$ state). The Mulliken population analysis and natural orbital populations indicates the presence of a partial charge transfer from the Fe(II) ion to the O_2 molecule. Therefore, in $^1A''$ the charge distribution is a mixture of the $Fe^{2+}-O_2$ and the $Fe^{3+}-O_2^-$ electronic configurations. We would like to mention that this ordering of states is consistent with that obtained from the qualitative molecular orbital diagram of Figure S1 and the quantitative diagram of Figure S2, obtained from ROHF calculations.

One can look now at the two triplet states. The lowest $^3A'$ state is generated from the $^1A'$ state when one of the two electrons in the bonding combination of the π bond is excited to its antibonding partner, thus breaking the π bond (the absence of this π bond explains the lowest stability of the $^3A'$ state compared to the $^1A'$ state). The lowest $^3A''$ state is generated from the $^1A'$ when one of the two electrons of the Fe $d_{x^2-y^2}$ orbital state is promoted to the Fe $3d_{xy}$ orbital. The charge and spin distribution of the two triplet states are similar to that found in the singlet state, and can be described as a mixture of $Fe^{2+}-O_2$ and $Fe^{3+}-O_2^-$ configurations.

The analysis of the electronic structure of the $^5A'$ quintet state indicates that it preserves the σ bond (the two participating orbitals present a natural orbital occupation of 1.34 and 0.66) and that all (four) unpaired electrons are placed on the Fe orbitals. Such electron distribution can be viewed as a $Fe^{3+}-O_2^-$ configuration, where a Fe^{3+} ($S=5/2$) is antiferromagnetically coupled to a O_2^- ($S=1/2$). Similarly, in the $^5A''$ state the π bond is preserved (the two participating orbitals present a natural orbital occupation of 1.17 and 0.82) and the four unpaired electrons are all placed on the Fe atom, that is, it can be considered as a $Fe^{3+}-O_2^-$ configuration. The $^7A'$ and the $^7A''$ states are also charge-transfer states, and can be described as a high-spin Fe^{3+} ($S=5/2$) ferromagnetically coupled to the O_2^- ($S=1/2$). In these septet states the σ and π Fe- O_2 bonds are destroyed, so one should expect these two states being energetically unstable against their loss of their oxygen molecules. To the best of our knowledge, this is the first time that these quintet and septet charge-transfer states are studied in detail. Given their proximity to the $^1A'$ energy, these states are particularly relevant.

The relative ordering of states predicted in our CASPT2 calculations is not properly reproduced by the CASSCF or DFT calculations (see Table II). The failure is

also found when looking at results obtained with the B3LYP functional.^{13k} Furthermore, the quintet and septet states found in these B3LYP calculation are not those found in our CASPT2 calculations. This suggests that the dispersion component is relevant in determining the relative ordering of states and that DFT does not properly reproduce this dispersion in all cases. It is also worth pointing here that the relative ordering of the $^3A''$ and the $^1A'$ states can be reversed (Figure S3) when small active spaces are used (for instance a (14,11) that does not account for the double-shell effect³⁰) or when small basis sets are employed (see Supplementary Material). The same conclusion also applies to the $^5A'$ to $^1A'$ energy difference (Figure S4). Test calculations concluded that the right ordering of states is obtained only after including in the active space the empty Fe 4d orbitals and the highest occupied linear combination of the Fe-porphyrin σ orbitals (this orbital has the appropriate symmetry and energy to interact with the Fe d_{xy} orbital). Finally, notice that the CASPT2 excitation energies found here are much smaller than those computed using the symmetry-adapted-cluster configuration interaction method (SAC-CI).¹³

Potential energy curves for the O₂ addition to deoxyheme

For a complete view of the mechanism of the reversible oxygen addition to deoxyheme one should also evaluate the energy difference between reactants and products and the barriers for the processes. All this information can be obtained by computing the potential energy curves linking reactants to products for the most relevant pathways (defined by looking at the relative energy and electronic structure of the minimum energy states of oxyheme, and how they dissociate into deoxyheme and oxygen). We computed these curves at the CASPT2 level. To the best of our knowledge, all previous evaluations of these curves were done at the DFT level (using the B3LYP^{13k} and BLYP¹⁸ functionals). But they are intrinsically incorrect because these functionals fail to properly describe the ground state at the dissociation product (the ground state of deoxyheme is predicted to be a triplet rather than a quintet, see Table V). As a consequence, as we will show below, these DFT curves do not give a proper description of the high-spin to low-spin crossing process.

In order to determine the relevant states whose curves should be computed we first performed a qualitative analysis of the lowest energy states, looking at how they connect with the dissociation products. The three lowest states at the minimum of the

oxyheme complex are the $^1A'$, $^5A''$ and $^3A''$. Their dissociation into deoxyheme and oxygen can be into the $Fe^{2+}-O_2$ or $Fe^{3+}-O_2^-$ configurations, the $Fe^{2+}-O_2$ being 113.8 kcal/mol lower in energy in BP86/SVP calculations. We now look at the dissociation states. As mentioned before, deoxyheme fragment presents a quintet ground state (hereafter identified as $^5Fe^{2+}$) and a triplet excited state (hereafter, $^3Fe^{2+}$) 24.3 kcal/mol less stable, see Table V. On the other hand, the oxygen molecule has a triplet ground state (hereafter, 3O_2) and a singlet excited state (1O_2) 22.6 kcal/mol less stable. Therefore, by combining these two states in each fragment one gets four possible options for the deoxyheme-oxygen complex at dissociation, the lowest energy combination being the $^5Fe^{2+}-^3O_2$ state. The rules of the angular coupling (two states with spin S_1 and S_2 couple to generate all states between S_1+S_2 and $|S_1-S_2|$, in -1 increments) indicate that by combining the spin moments of a $^5Fe^{2+}$ and 3O_2 fragments one obtains a septet, quintet and triplet, that is, no singlet. The same rules indicate that the $^1A'$ state can only be obtained from the dissociation states $^3Fe^{2+}-^3O_2$ or $^2Fe^{3+}-^2O_2^-$ (the later being an ionic state where one electron is shifted from iron to the oxygen molecule). Therefore, in the pathway from the ground state of oxyheme to the the ground state of the deoxyheme-oxygen complex, necessarily a crossing from the low-spin state ($^1A'$) to a high-spin state (the septet, quintet and triplet states that originate from the $^5Fe^{2+}$ and 3O_2 fragments) should take place. Notice also that this crossing would not be required if deoxyheme had a triplet ground state (as predicted in many DFT calculations), as the $^1A'$ state could directly dissociate into $^3Fe^{2+}$ and 3O_2 fragments. Therefore, the relevant curves to explore at the CASPT2 level are that for the $^1A'$ state and those originating from the $^5Fe^{2+}$ and 3O_2 states of the fragments.

CASPT2 calculations were done at various representative Fe- O_2 distances aimed at establishing the main features of these curves (see Figure 4). The CASPT2 calculations at each distance and state were done on the BP86/SVP optimized geometry of such state. Notice that Figure 4 only shows the curves for the $^3A''$ and $^7A''$ states that originate from the $^5Fe^{2+}-^3O_2$ dissociation, as calculations on the $^5A''$ state indicated that this curve is always placed in between the $^7A''$ and $^3A''$ curves.

The following important points are concluded from the analysis of Figure 4: (a) the $^1A'$ curve is the lowest in energy at short distance (1.82 Å) and has only one minimum at such distance, (b) the $^3A''$ and $^7A''$ curves are the lowest in energy at large distances and present only a van der Waals minimum, around 3.1 Å, its interaction energy being 12.0 kcal/mol in the $^3A''$ state and 11.5 kcal/mol in the $^7A''$ state (given the

monoreference nature of the ${}^7A''$ state, the BSSE error was corrected for the minimum of the ${}^7A''$ curve by doing MP2 calculations, being its BSSE-corrected interaction energy 5 kcal/mol, to be compared with a BSSE-uncorrected value of 11.5 kcal/mol). (c) the ${}^3A''$ and ${}^7A''$ curves cross the ${}^1A'$ curve in the 1.9-2.1 Å range, at energies below the energy at dissociation, (d) the formation of the ${}^1A'$ state from deoxyheme and oxygen is found to be slightly exothermic, in good agreement with the available experimental data²⁰. The reason for this small exothermicity is the following: the minimum of the ${}^1A'$ curve is 32.4 kcal/mol below the dissociation energy of such curve (the ${}^3Fe^{2+}$ and 3O_2 fragments) which are placed 24.3 kcal/mol above the energy of the ${}^5Fe^{2+}$ and 3O_2 fragments, and thus the minimum of the ${}^1A'$ curve is placed 8.1 kcal/mol below the dissociation for the ${}^5Fe^{2+}$ - 3O_2 curve.

It is also interesting to note that no short-distance minima was found for the ${}^3A''$, although we explored in detail this possibility. Instead, the ${}^3A''$ and the ${}^1A'$ curves cross near the minimum of the second curve (approximately 3 kcal/mol above the ${}^1A'$ minimum), a fact that suggests that the minimum found at the DFT level is due to the inability of the BP86 functional to find a van der Waals minima at larger distances). Given the relevance of this van der Waals minima we performed MP2 calculations on many model porphyrine- O_2 complexes, which confirmed its existence. If such van der Waals minima did not exist, a minimum would exist at short distances in the ${}^3A''$ curve, and the crossing between the ${}^1A'$ state and ${}^3A''$ and ${}^7A''$ states would have taken place at larger distances and higher energies (probably, above the energy of the ${}^5Fe^{2+}$ and 3O_2 fragments at dissociation).

Finally, it is also worth pointing that the previous results indicate the reversibility of the oxygen addition to deoxyheme, on the basis of the following facts: a) the small exothermicity of the formation of the oxyheme in its ${}^1A'$ state from the ground state of deoxyheme and oxygen; b) the existence of a long-distance van der Waals minima for the states that originate from the deoxyheme-oxygen ground state, with energies close to the ${}^1A'$ short-distance minimum; c) the absence of a short-distance minima for the deoxyheme and oxygen states; and d) the low barriers for the low-spin/high-spin crossings.

Conclusions

The previous CASPT2 results provide a new qualitative view for the mechanism and key parameters of the oxygen addition to deoxyheme, which we do not expect to change when larger active spaces or basis could be used. It first indicates that the formation of oxyheme in its $^1A'$ state from the $^5Fe^{2+}$ and 3O_2 fragments is a slightly exothermic process, with small barriers placed below the dissociation energy (the best conditions for a reversible and fast process, as should be this one). Once the oxyheme molecule is formed, it can easily detach its oxygen molecule by crossing into the $^3A''$ and $^7A''$ states (a similar crossing should exist for the $^5A''$ state). In fact, the small barriers and similar energies of the minima found at the CASPT2 level suggest that an equilibrium exists between the $^1A'$ short-distance minimum and the $^3A''$, $^5A''$ and $^7A''$ long-distance van der Waals minimum. In other words, a pathway for the easy addition and loss of oxygen molecules. Although care should be exercised in doing further extrapolations of our results to the experimental world (under experimental conditions the protein and oxygen molecules are in solution, and the dissociated O_2 molecules will interact with nearby groups of the protein not yet considered here) these results are helpful to rationalize the key factors determining the mechanism of the oxygen addition and loss in heme proteins. Let us also point that previous DFT calculations failed to produce results compatible with the CASPT2 data reported here.

The methodology employed also allows us to state that the vertical spectrum so obtained is the most accurate reported so far. Our calculations confirm that the ground state of oxyheme is the $^1A'$ state (with a strong multiconfigurational character, that cannot be properly described by monoreference methods). Four excited states ($^5A''$, $^3A''$, $^5A'$ and $^7A''$) differ from the $^1A'$ state by energies within the 2.0 to 7.5 kcal/mol range. Except the septet states, all others present a non-negligible degree of multireference where $Fe^{2+}-O_2$ and $Fe^{3+}-O_2^-$ configurations were mixed.

Acknowledgments

The authors thank the Spanish "Ministerio de Educación y Ciencia" and the Catalan CIRIT for grants (# BQU2002-04587-C02-02 and 2001SGR-0044, respectively) and the CEPBA-IBM Research Institute, CEPBA and CESCO for the allocation of CPU time in their computers. JR also acknowledges a "Ministerio de

Educación y Ciencia” Ph. D. grant.. We are grateful to Prof. Björn O. Roos for discussions on the importance of including the Fe 4d virtual orbitals in the active space.

References

- (1) (a) Perutz, M.F.; Fermi, G.; Luisi, B.; Shaanan, B.; Liddington, R.C.; *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 309. (b) Shaanan, B. *J. Mol. Biol.* **1983**, *171*, 31. (c) Momenteau, M.; Reed, C. A. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 659. (d) Olson, J. S.; Philips, G. N.; *J. Mol. Biol.* **1996**, *271*, 17593.
- (2) (a) Springer, B.A.; Sligar, S.G.; Olson, J. S.; Philips, G. N. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 699. (b) Schlichting, I.; Berendzen, J.; Philips, G. N.; Sweet, R. M. *Nature* **1994**, 371, 808. (c) Lim, M.; Jackson, T. A.; Anfirud, P. A. *Science* **1995**, *269*, 962. (d) Slebodink, C.; Ibers, J.A. *J. Biol. Inorg. Chem.* **1997**, *2*, 521.
- (3) Momenteau, M.; Reed, C. A. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 659.
- (4) *J. Inorg. Biochem.* (2005), Vol 9. Issues 1 and 4. Special issues dedicated to the Heme-diatom interactions. Edited by Ghosh, A.
- (5) (a) Collman, J. P.; Gagne, R. R.; Reed, C. A.; Robinson, W. T.; Rodley, C. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1974**, *71*, 1326. (b) Phillips, S. E. V. *Nature*, **1978**, *273*, 247. (c) Vojtechovsky, J.; Chu, K.; Berendzen, J.; Sweet, R. M.; Schlichting, I. *Biophys. J.* **1999**, *77*, 2153.
- (6) (a) Pauling, L.; Coryell, C. D. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1936**, *22*, 210. (b) Taylor, D. S.; Coryell, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1177. (c) Coryell, C. D.; Pauling, L.; Dodson, R. W. *J. Phys. Chem.* **1939**, *43*, 825. (d) Blumberg, W. E.; Peisach, J.; Witterberg, B. A.; Wittenberg, J. B. *J. Mol. Chem.* **1968**, *243*, 1854. (e) Wittenberg, J. B.; Wittenberg, B. A.; Peisach, J.; Blumberg, W. E. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1970**, *67*, 1846. (f) Bade, D.; Parak, F. Z. *Naturforsch.* **1978**, *33c*, 488. (g) Tsai, T. E.; Groves, J. L.; Wu, C. S. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 4306. (h) Spartalian, K.; Lang, G. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 5375. (i) Gerotheranassis, I. P.; Momenteau, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6944. (j) Oldfield, E.; Lee, H. C.; Coretsopoulos, C.; Adebodun, F.; Park, K.D.; Yang, S.; Chung, J.; Phillips, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8680.
- (7) Cerdonio, M.; Congiu-Castellano, A.; Mogno, F.; Pispisa, B.; Romani, G. L.; Vitale, S. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1977**, *74*, 398
- (8) Savicki, J. P.; Lang, G.; Ikeda-Saito, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1984**, *81*, 5417
- (9) Pauling, L. *Nature* **1964**, *203*, 182.
- (10) Weiss, J. J. *Nature* **1964**, *202*, 83.
- (11) (a) Goddard, W. A.; Olafson, B. D. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1975**, *72*, 2335. (b) Olafson, B. D.; Goddard, W. A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1977**, *74*, 1315.
- (12) McClure, D. S. *Radiat. Res. Suppl.* **2** **1960**, 218.
- (13) (a) Dedieu, A.; Rohmer, M.-M.; Bernard, M.; Veillard, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3717. (b) Nozawa, T.; Hatano, M.; Nagashima, U.; Obara, S.; Kashiwagi, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 1721. (c) Herman, Z. S.; Loew, G. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1815. (d) Case, D. A.; Huynh, B. H.; Karplus, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4433. (e) Newton, J. E.; Hall, M. B. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4627. (f) Yamamoto, S.; Kashiwagi, H.; *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *161*, 85. (g) Yamamoto, S.; Kashiwagi, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *205*, 306. (h) Nakatsuji, H.; Hasegawa, J.; Ueda, H.; Hada, M.; *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *250*, 379. (i) Rovira, C.; Kunc, K.; Hutter, J.; Ballone, P.; Parrinello, M. *J. Phys. Chem. A.* **1997**, *101*, 8914. (j) Sigfridsson, E.; Ryde, U. *J. Biol. Inorg. Chem.* **1999**, *4*, 99. (k) Jensen, K. P.; Ryde, U. *J. Biol. Chem.* **2004**, *279*, 14561.

- (14) (a) Andersson, K.; Malmqvist, P.-A.; Roos, B. O.; Sadlej, A. J.; Wolinski, K. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5483. (b) Andersson, K.; Malmqvist, P.-A.; Roos, B. O. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1218. (c) Roos, B. O. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 137.
- (15) (a) Jensen, K. P.; Roos, B. O.; Ryde, U. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 45. (b) Jensen, K. P.; Roos, B. O.; Ryde, U. *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 978.
- (16) Parr, R. G.; Yang, W. *Density functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- (17) Huynh, B. H.; Papaefthymiou, G. C.; Yen, C. S.; Groves, J. L.; Wu, C. S. *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 3750.
- (18) Franzen, S. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 16754.
- (19) (a) Ugalde, J. M.; Dunietz, B.; Dreuw, A.; Head-Gordon, M.; Boyd, R. J. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4653. (b) Rovira, C.; Kunc, K.; Hutter, J.; Ballone, P.; Parrinello, M. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8914. (c) this work.
- (20) (a) Keyes, M. H.; Falley, M.; Lumry, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2035. (b) Bucci, E.; Fronticelli, C.; Gryczynski, Z. *Biochemistry* **1991**, *30*, 3195. (c) Johnson, C. R.; Ownby, D. W.; Gill, S. J.; Peters, K. S. *Biochemistry*, **1992**, *31*, 10074. (d) Gryczynski, Z.; Gering, H.; Bucci, E. *Anal. Biochem.* **1998**, *255*, 176.
- (21) (a) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822 (b) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3089
- (22) Schafer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571
- (23) (a) Ghosh, A. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 189; (b) Ghosh, A.; Steene, E. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2001**, *6*, 739.
- (24) Vojtechovsky, J.; Chu, K.; Berendzen, J.; Sweet, R. M.; Schlichting, I. *Biophysics J.* **1999**, *77*, 2153
- (25) Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- (26) Kärlstrom, G.; Lindh, R.; Malmqvist, P.-A.; Roos, B. O.; Ryde, U.; Veryazov, V.; Widmark, P.-O.; Cossi, M.; Schimmelpfenig, B.; Neogrady, P.; Seijo, L. *Computational Material Science*, **2003**, *28*, 222.
- (27) Pou-Amerigo, R.; Merchan, M.; Nebot-Gil, I.; Widmark, P. O.; Roos, B. O. *Theor. Chim. Acta*, **1995**, *92*, 149.
- (28) Widmark, P.-O.; Persson, B. J.; Roos, B. O. *Theor. Chim. Acta*, **1991**, *79*, 419
- (29) Pierloot, K.; Dumez, B.; Widmark, P.-O.; Roos, B. O. *Theor. Chim. Acta*, **1995**, *90*, 87
- (30) Pierloot, K. Nondynamic correlation effects in transition metal coordination compounds. *Computational organometallic chemistry*. Edited by Thomas R. Cundari, Marcel Dekker, Inc. 2001.
- (31) Andersson, K. *Theor. Chim. Acta* **1995**, *91*, 31

(32) (a) Roos, B. O.; Andersson, K. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 245, 215 (b) Roos, B. O.; Andersson, K.; Fülcher, M. P.; Serrano-Andres, L.; Pierloot, K.; Merchán, M.; Molina, V. *J. Mol. Struct. Theochem.* **1996**, 388, 257

(33) The basis set for the porphyrin and imidazole rings are of double zeta quality. For the Fe atom, we have used Huzinaga's (5333/53/5)/[53321/53/41] set plus p-type polarization function ($\alpha=0.082$) and for oxygen (63/5)/[63/41] plus p-type anion basis ($\alpha=0.059$). The reference for this basis set is: Huzinaga, S.; Andzelm, J.; Klobukowski, M.; Radzio-Andzelm, E.; Sakai, E.; Tatewaki, H. Gaussian basis sets for molecular calculations. *Elsevier*, **1984** Amsterdam

(34) The same basis set of (30), with a set of f-functions for the Fe atom. The set of parameters for the f-functions were taken from: Huzinaga, S.; Andzelm, J.; Klobukowski, M.; Radzio-Andzelm, E.; Sakai, E.; Tatewaki, H. Gaussian basis sets for molecular calculations. *Elsevier*, **1984** Amsterdam

Table I. The most relevant geometrical parameters for the geometry of oxyheme in its $^1A'$ state, computed at the BP86 level. Distances are given in angstrom and angles in degrees.

	Fe-O ₁	O ₁ -O ₂	Fe-N _{porphyrine}	Fe-N _{imidazole}	<FeOO
Optimized structure	1.82	1.27	2.015 ^{a)}	2.09	120.6
Crystallographic data	1.81	1.24	2.01 ^{a)}	2.06	122

^a Average value of the four distances between the Fe ion and the porphyrin nitrogens.

Table II. Energy ordering of the lowest electronic states of oxyheme (the $^1A'$ state is taken as zero). All the energies are in kcal/mol.

Electronic state	BP86 adiabatic energies	B3LYP adiabatic energies ^a	CASSCF vertical energies	CASPT2 vertical energies	Active Space in CASSCF and CASPT2
$^7A'$			6.3	17.8	(8,7)
$^3A'$	5.9 ^b	5.9	13.3	14.8	(14,14)
$^1A''$		6.9	17.4	12.5	(16,15)
$^7A''$		6.8 ^c	4.6	7.4	(8,7)
$^5A'$		5.2 ^c	6.1	6.2	(14,14) (8,7)
$^3A''$	23.4 ^b	4.7	12.1	3.2	(14,14)
$^5A''$	33.3 ^b		2.5	2.0	(8,7)
$^1A'$	0	0	0	0	(14,14) (16,15)

^a B3LYP calculations using optimum BP86 geometries (work of Jensen et al.^{13k})

^b This work (BP86 calculations on BP86 optimum geometries)

^c A different state to that found in the CASPT2 is obtained.

Table III. Character of the natural orbitals and occupancies in each of the electronic states studied here. The natural orbitals are arranged by their occupancy. The first group of natural orbitals corresponds to the orbitals of a' symmetry, whereas the second group corresponds to the orbitals of a'' symmetry.

$^1A'$		$^1A''$		$^3A'$		$^3A''$		$^5A'$		$^5A''$		$^7A'$		$^7A''$	
Orbital	Occ.	Orbital	Occ.	Orbital	Occ.	Orbital	Occ.	Orbital	Occ.	Orbital	Occ.	Orbital	Occ.	Orbital	Occ.
πO_2	1.97	πO_2	1.97	πO_2	1.98	$Fe\ 3d_{yz} + \pi O_2$	1.96	πO_2	1.97	$\pi^* O_2$	2.00	πO_2	1.97	$\pi^* O_2$	2.00
$Fe\ 3d_{x^2-y^2}$	1.96	$Fe\ 3d_{x^2-y^2}$	1.96	$Fe\ 3d_{x^2-y^2}$	1.96	$Fe\ 3d_{yz} - \pi O_2$	1.96	$Fe\ 3d_{z^2} + \pi^* O_2$	1.34	$Fe\ 3d_{x^2-y^2}$	1.00	$\pi^* O_2$	1.00	$Fe\ 3d_{x^2-y^2}$	1.00
$Fe\ 3d_{xz}$	1.96	σO_2	1.95	$Fe\ 3d_{xz}$	1.96	$Fe\ 3d_{z^2} + \pi^* O_2$	1.70	$Fe\ 3d_{x^2-y^2}$	1.00	$Fe\ 3d_{xz}$	1.00	$Fe\ 3d_{x^2-y^2}$	1.00	$Fe\ 3d_{xz}$	1.00
$Fe\ 3d_{z^2} + \pi^* O_2$	1.86	$Fe\ 3d_{z^2} + \pi^* O_2$	1.81	$Fe\ 3d_{z^2} + \pi^* O_2$	1.89	$Fe\ 3d_{x^2-y^2}$	1.00	$Fe\ 3d_{xz}$	1.00	$Fe\ 3d_{z^2}$	1.00	$Fe\ 3d_{xz}$	1.00	$Fe\ 3d_{z^2}$	1.00
$Fe\ 3d_{z^2} - \pi^* O_2$	0.15	$Fe\ 3d_{xz}$	1.00	$Fe\ 3d_{z^2} - \pi^* O_2$	0.15	$Fe\ 3d_{z^2} - \pi^* O_2$	0.33	$Fe\ 3d_{z^2} - \pi^* O_2$	0.66	$Fe\ 3d_{yz} + \pi^* O_2$	1.17	$Fe\ 3d_{z^2}$	1.00	$Fe\ 3d_{yz} + \pi^* O_2$	1.00
$Fe\ 4d + O_2$	0.02	$Fe\ 3d_{z^2} - \pi^* O_2$	0.20	$Fe\ 4d + O_2$	0.02	$Fe\ 4d + O_2$	0.02	$Fe\ 4d + O_2$	0.01	$Fe\ 3d_{yz} - \pi^* O_2$	0.82	$Fe\ 4d + O_2$	0.03	$Fe\ 3d_{yz} - \pi^* O_2$	1.00
$Fe\ 4d$	0.01	$\sigma^* O_2$	0.05	$Fe\ 4d$	0.01	$Fe\ 4d + O_2$	0.01	$Fe\ 4d + O_2$	0.01	$Fe\ 3d_{xy}$	1.00	$Fe\ 4d + O_2$	0.003	$Fe\ 3d_{xy}$	1.00
$Fe\ 4d + O_2$	0.01	$Fe\ 4d$	0.05	$Fe\ 4d + O_2$	0.01	$Fe\ 4d + O_2$	0.01	$Fe\ 4d + O_2$	0.00			$Fe\ 4d + O_2$	0.003		
$Fe\ 3d_{xy} + \sigma N_{por}$	1.98	$Fe\ 4d + O_2$	0.01	$Fe\ 3d_{xy} + \sigma N_{por}$	1.98	σN_{por}	1.99	σN_{por}	1.99			σN_{por}	1.99		
πO_2	1.94	$Fe\ 3d_{xy} + \sigma N_{por}$	1.98	πO_2	1.97	πO_2	1.95	πO_2	1.99			πO_2	1.99		
$Fe\ 3d_{yz} + \pi^* O_2$	1.61	$Fe\ 3d_{yz} - \pi O_2$	1.97	$Fe\ 3d_{yz} + \pi^* O_2$	1.00	$Fe\ 3d_{yz} + \pi^* O_2$	1.33	$\pi^* O_2$	1.97			$\pi^* O_2$	1.98		
$Fe\ 3d_{yz} - \pi^* O_2$	0.43	$Fe\ 3d_{yz} + \pi O_2$	1.94	$Fe\ 3d_{yz} - \pi^* O_2$	1.00	$Fe\ 3d_{xy}$	1.00	$Fe\ 3d_{yz}$	1.00			$Fe\ 3d_{yz}$	1.00		

Fe 3d _{xy} - σ N _{por}	0.04	π* O ₂	1.00	Fe 3d _{xy} - σ N _{por}	0.04	Fe 3d _{yz} - π* O ₂	0.71	Fe 3d _{xy}	1.00	Fe 3d _{xy}	1.00	
Fe 4d	0.01	Fe 3d _{xy} - σ N _{por}	0.04	Fe 4d	0.01	Fe 4d + O ₂	0.01	Fe 4d + O ₂	0.01	Fe 4d + O ₂	0.01	
		Fe 4d + O ₂	0.02									

Table IV. Mulliken atomic spin populations (in atomic units) on Fe, O(1), O(2) atoms for the electronic states studied here. The O(1) atom is that bound to iron.

Electronic state	Fe	O(1)	O(2)
$^1A'$	0.00	0.00	0.00
$^1A''$	0.00	0.00	0.00
$^3A'$	1.01	0.23	0.77
$^3A''$	2.65	-0.30	-0.43
$^5A'$	4.30	-0.01	-0.45
$^5A''$	4.43	-0.05	-0.53
$^7A'$	4.76	0.18	0.88
$^7A''$	4.77	0.23	0.83

Table V. Relative stability (in kcal/mol) of the quintet and triplet states of the deoxyheme molecule computed by the indicated method.

Method	E(T)-E(Q)
CASPT2	24.3
B3LYP	-1.2
BLYP	-12.4
PB86	-7.8

Hemoglobin molecule

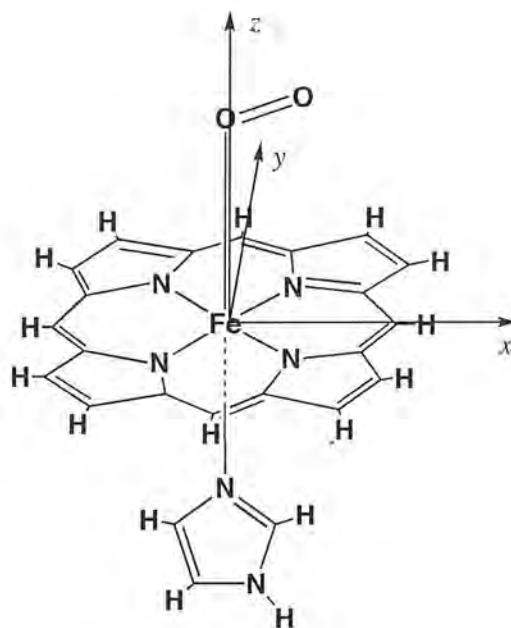
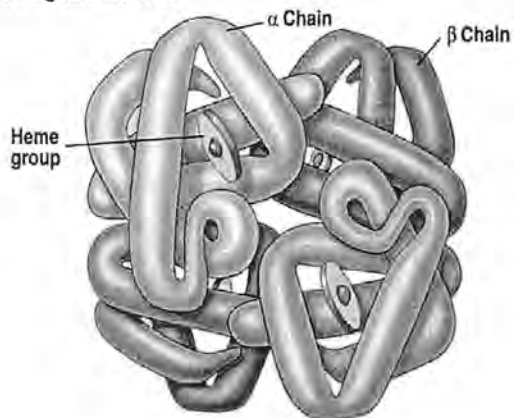


Figure 1. *Left*: Structure of the deoxyhemoglobine, showing the position of the heme group. *Right*: Model of the oxyheme molecule employed in this work, indicating the coordinates employed (origin on the Fe atom).

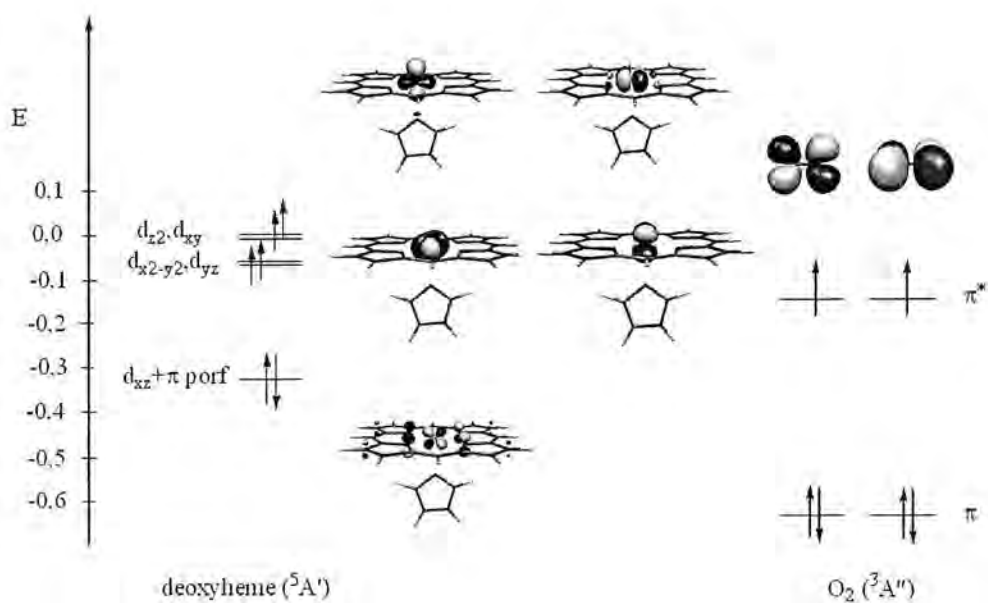
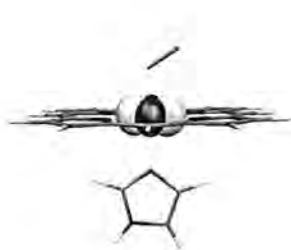
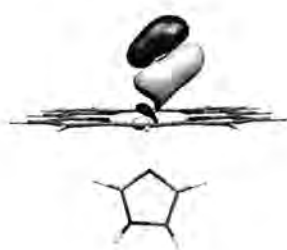


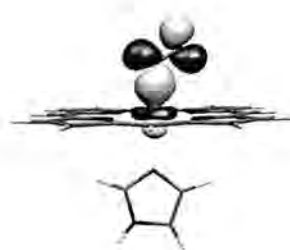
Figure 2. Molecular orbitals diagram of the dissociation products of oxyheme (left: deoxyheme, right: oxygen). Only the molecular orbitals relevant in the formation of oxyheme from its constituent fragments are plotted. Their relative energetic ordering (obtained from ROHF calculations, in atomic units) is also given for orientational purposes.



Fe 3d_{x²-y²} (a')



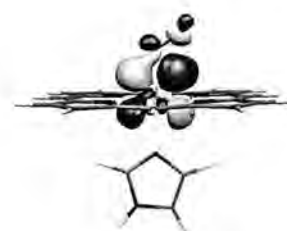
pi O₂ (a')



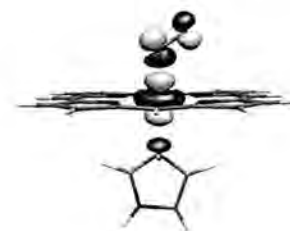
Fe 3d_{z²} + pi* O₂ (a')



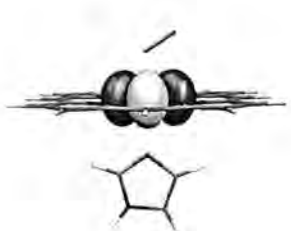
Fe 3d_{xz} (a')



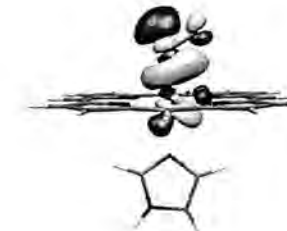
Fe 4d (a')



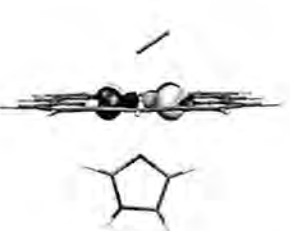
Fe 3d_{z²} - pi* O₂ (a')



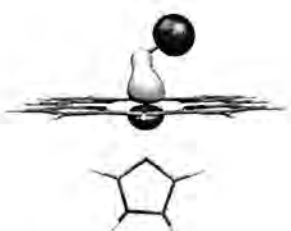
Fe 4d (a')



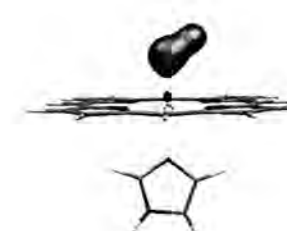
Fe 4d + O₂ (a')



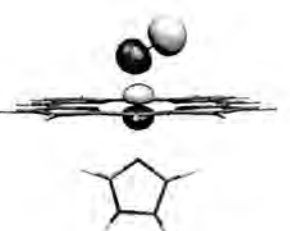
Fe 3d_{xy} + sigma N_{por} (a'')



Fe 3d_{yz} + pi* O₂ (a'')



pi O₂ (a'')



Fe 3d_{yz} - pi* O₂ (a'')

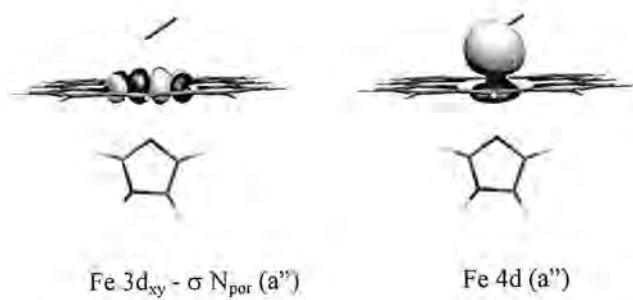


Figure 3. Orbitals included in the (14,14) active space. The orbitals shown here are taken from the $^1A'$ state calculations.

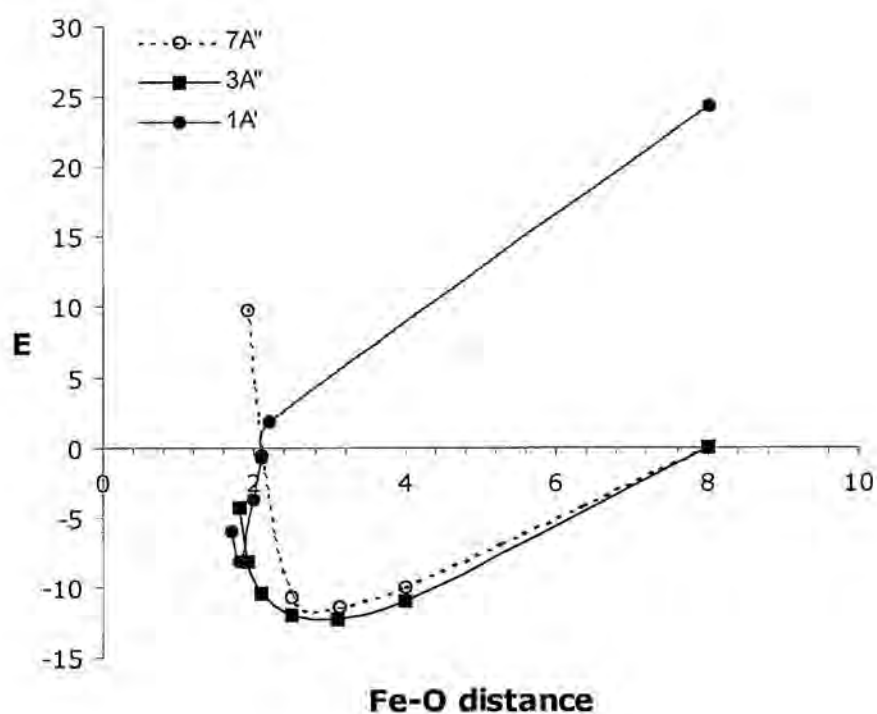


Figure 4. CASPT2 potential energy curves for the $^1A'$, $^3A''$ and $^7A''$ electronic states of oxyheme. The energy of the system (E) is referred to the energy of the dissociation products of oxyheme ($^5Fe^{2+} + ^3O_2$). E is given in kcal/mol, and the Fe-O distance is given in Angstroms.

SUPPORTING INFORMATION
for

**On the nature of the lowest energy electronic states of oxyheme.
A theoretical study using correlated multiconfigurational approaches.**

Jordi Ribas-Arino^{a)}, Carme Rovira^{b)} and Juan J. Novoa^{a)}

^a Departament de Química Física, Facultat de Química and CERQT, Parc Científic, Universitat de Barcelona. Av. Diagonal 647, Barcelona 08028 (Spain).

^b Centre Especial de Recerca en Química Teòrica, Parc Científic, Baldiri Reixac, 10-12, 08028-Barcelona (Spain)

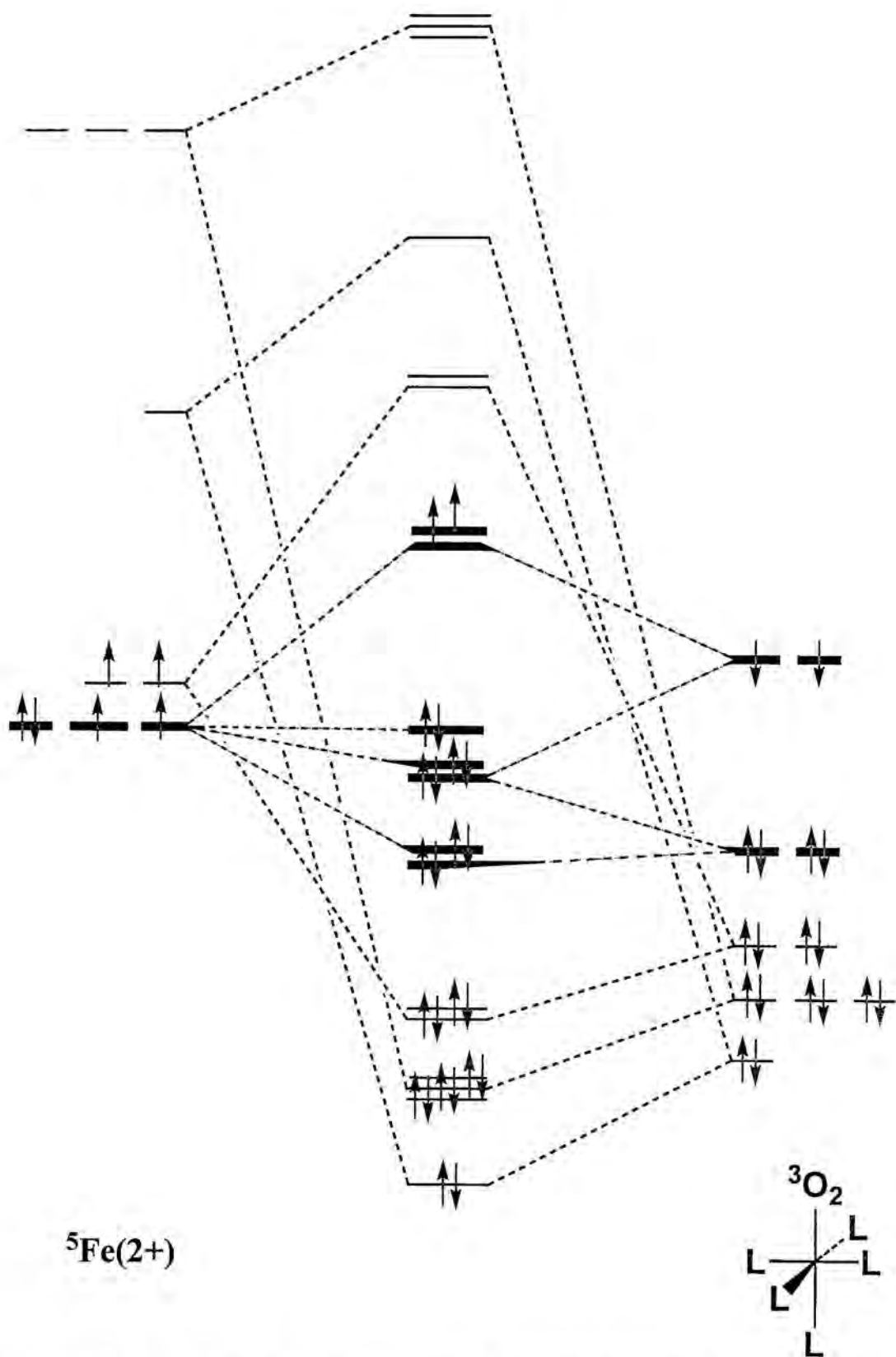


Figure S1. Qualitative molecular orbital diagram for an $\text{Fe(II)L}_5\text{O}_2$ molecule in its singlet state, when the complex has a C_{4v} symmetry.

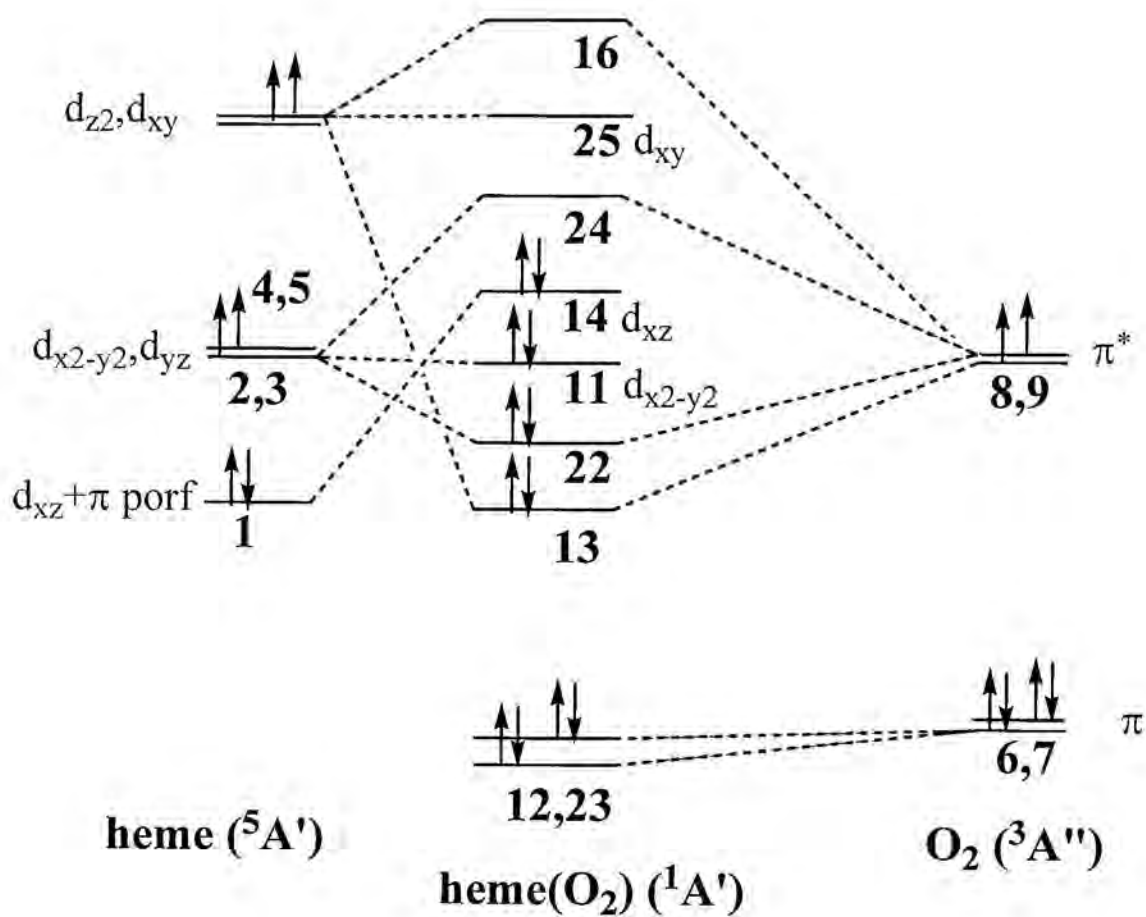


Figure S2. Molecular orbital diagram obtained from ROHF calculations of the oxyheme, deoxyheme and oxygen molecules.

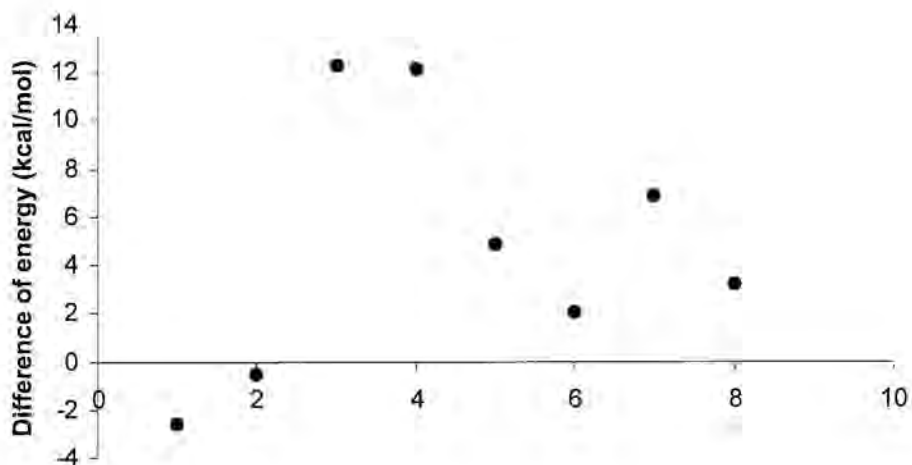


Figure S3. Variation of $(E(^3A'')-E(^1A'))$ as a function of the quality of the active space and basis set employed. The energy differences are given in kcal/mol. The type of calculation performed for each point of this graphic follows.

- 1) CASSCF (14,11), with a Huzinaga basis set³³.
- 2) CASSCF (14,11), with an improved Huzinaga basis set³⁴.
- 3) CASSCF (14,14), with an improved Huzinaga basis set³⁴.
- 4) CASSCF (14,14), with the ANO basis set employed throughout the paper.
- 5) CASPT2 (14,11), with a Huzinaga basis set³³.
- 6) CASPT2 (14,11), with an improved Huzinaga basis set³⁴.
- 7) CASPT2 (14,14), with an improved Huzinaga basis set³⁴.
- 8) CASPT2 (14,14), with the ANO basis set employed throughout the paper.

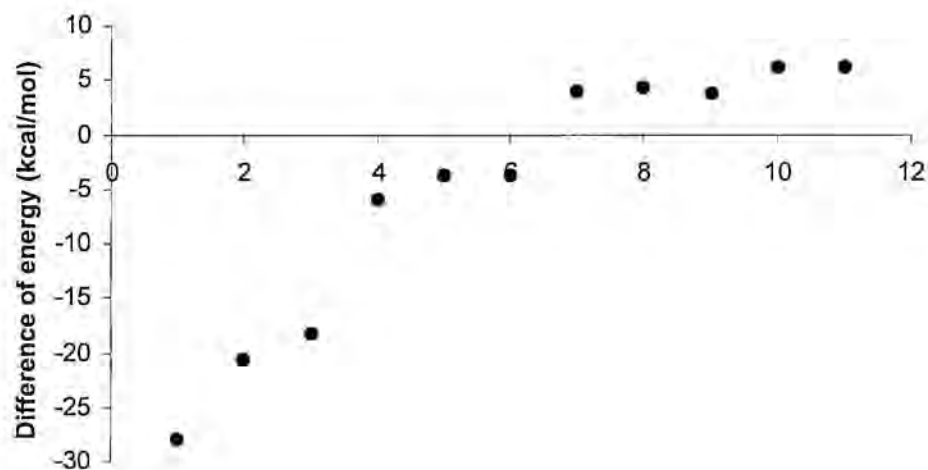


Figure S4. Variation of $(E(^5A') - E(^1A'))$ as a function of the quality of the active space and basis set employed. The energy differences are given in kcal/mol. The type of calculation performed for each point of this graphic follows.

- 1) CASSCF (12,10), with a Huzinaga basis set³⁰.
- 2) CASSCF (14,11), with a Huzinaga basis set³⁰.
- 3) CASSCF (14,11), with an improved Huzinaga basis set³¹.
- 4) CASPT2 (14,11), with a Huzinaga basis set³⁰.
- 5) CASPT2 (14,11), with an improved Huzinaga basis set³¹.
- 6) CASSCF (14,13), with an improved Huzinaga basis set³¹.
- 7) CASSCF (14,14), with an improved Huzinaga basis set³¹.
- 8) CASPT2 (14,13), with an improved Huzinaga basis set³¹.
- 9) CASPT2 (14,14), with an improved Huzinaga basis set³¹.
- 10) CASSCF (14,14), with the ANO basis set employed throughout the paper.
- 11) CASPT2 (14,14), with the ANO basis set employed throughout the paper.

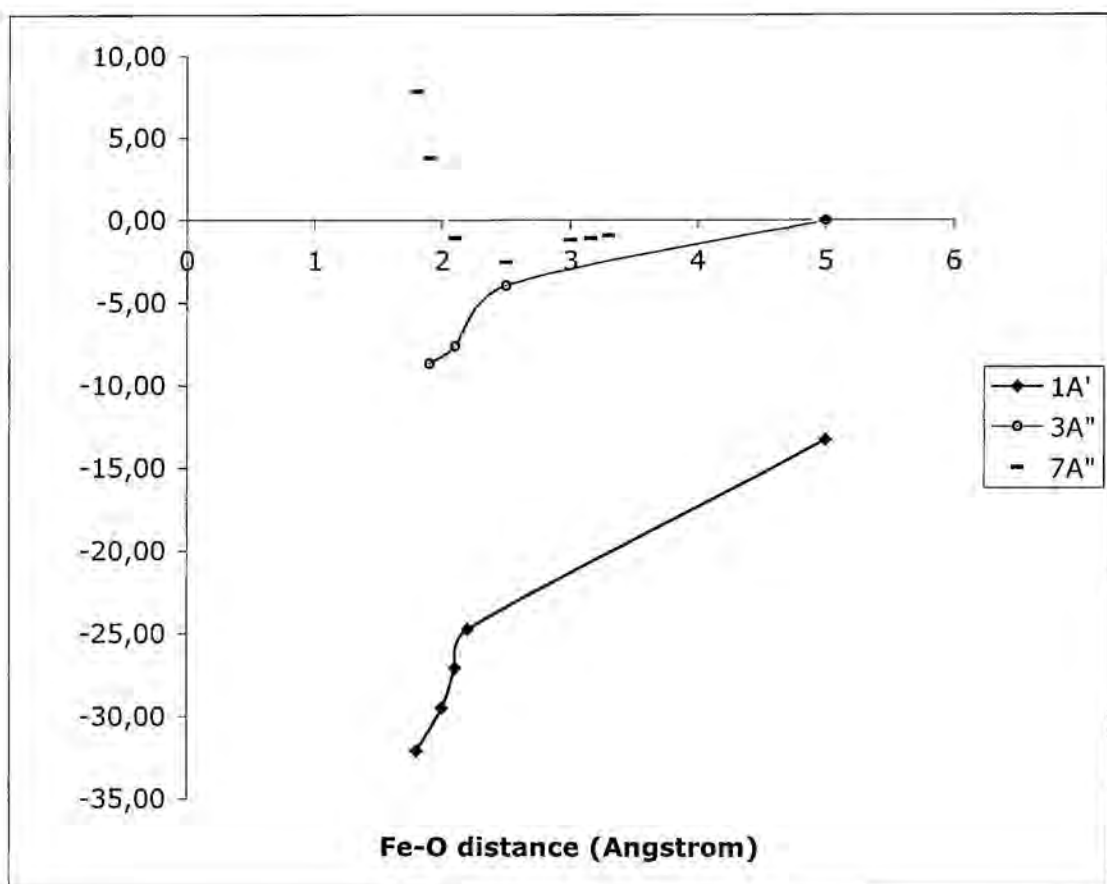


Figure S5. BP86 potential energy curves for the $^1A'$, $^3A''$ and $^7A''$ electronic states of oxyheme. The energy of the system (E) is referred to the energy of the dissociation products of oxyheme ($^5Fe^{2+} + ^3O_2$). E is given in kcal/mol, and r (the Fe-O distance) is given in Angstroms.

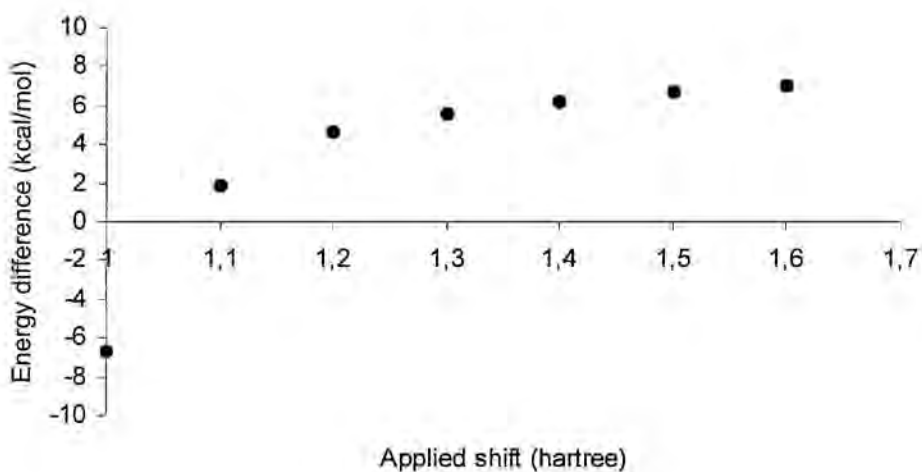
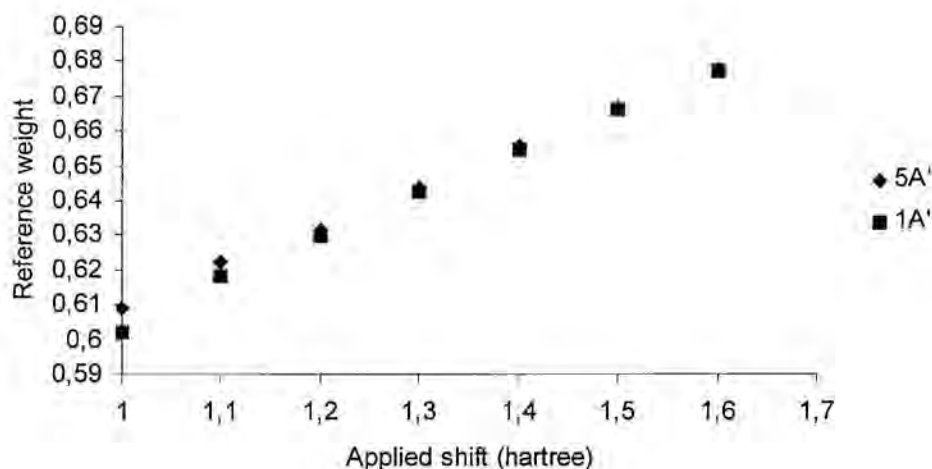


Figure S6. The first graphic is the representation of the reference weights of the $1A'$ and $5A'$ states versus the applied shift in the CASPT2 calculations. As can be seen, the reference weights become more similar as the shift is increased. In the second graphic, the energy difference between the $1A'$ and $5A'$ states is plotted against the applied shift in the CASPT2 calculations. We have not plotted the energy difference for smaller shifts because the reference weights of both $1A'$ and $5A'$ states are very different for smaller shifts.

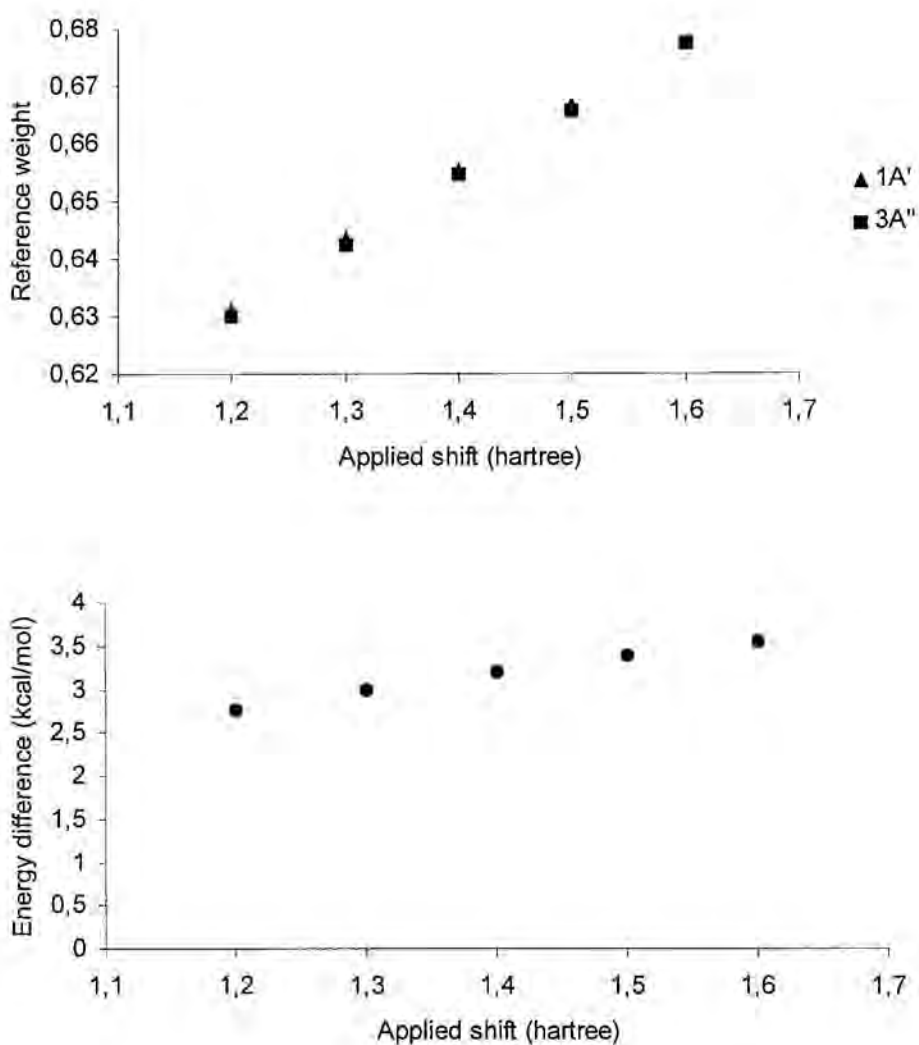


Figure S7. *Up*: Variation of the reference weights of the $1A'$ and $3A''$ states with the applied shift in the CASPT2 calculations (the reference weights become more similar as the shift is increased). *Down*: Change in the $1A' - 3A''$ energy difference with the applied shift in the CASPT2 calculations (we have not plotted the change with smaller shifts because the reference weights of the $1A'$ and $3A''$ states are very different for these smaller shifts).

ARTÍCULO 9

"A new tetrameric Cu^{II} cluster with square topology exhibiting ferro- and antiferromagnetic pathways: which is which?" Mau Sinha Ray, Ashutosh Ghosh, Ansuman Das, Michael G. B. Drew, Jordi Ribas-Arino, Juan J. Novoa and Joan Ribas. *Chem Commun.*, **2004**, 1102.

A new tetrameric Cu^{II} cluster with square topology exhibiting ferro- and antiferromagnetic magnetic pathways : which is which?†

Mau Sinha Ray,^a Ashutosh Ghosh,^{*a} Ansuman Das,^a Michael G. B. Drew,^b Jordi Ribas-Ariño,^c Juan Novoa^c and Joan Ribas^{*d}

^a Department of Chemistry, University College of Science, University of Calcutta, 92, A.P.C. Road, Kolkata-700 009, India. E-mail: ghosh_59@yahoo.com

^b School of Chemistry, The University of Reading, PO BOX 224, Whiteknights, Reading, UK RG6 6AD

^c Departament de Química Física and CeRQT, Universitat de Barcelona, Av. Diagonal, 647, 08028-Barcelona, Spain

^d Departament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Av. Diagonal, 647, 08028-Barcelona, Spain. E-mail: joan.ribas@qi.ub.es

Received (in Cambridge, UK) 22nd January 2004, Accepted 22nd March 2004

First published as an Advance Article on the web 5th April 2004

[Cu₄L₂(bpy)₄(H₂O)₃](ClO₄)₄·2.5H₂O, **1**, a new tetranuclear Cu^{II} cluster showing square planar geometry, formed with aspartate bridging ligand (L) has been synthesized. The global magnetic coupling is ferromagnetic but theoretical DFT/B3LYP calculations are necessary to assign which Cu–L–Cu side is ferro or antiferromagnetically coupled.

The rational synthesis of polynuclear coordination complexes, aiming at understanding the structural and chemical factors that govern the exchange coupling between paramagnetic centers, are of continuing interest in biology, chemistry and physics.¹ Particular interest has focused on the development of single molecule magnets (SMM).² A variety of ligands have been employed for preparation of these clusters with the carboxylate being one of the most widely used. Aspartate is known to form versatile polymeric structures with Cu^{II}.³ Here we provide the first report of a tetranuclear Cu^{II} complex [Cu₄L₂(bpy)₄(H₂O)₃](ClO₄)₄·2.5H₂O, **1**. Its crystal structure[§] indicates that there are two centrosymmetric, [Cu₄L₂(bpy)₄(H₂O)₃]⁴⁺ tetrameric cations in the unit cell together with perchlorate anions and solvent molecules. The two tetramers A and B have similar coordination spheres (Fig. 1 for tetramer A). In both

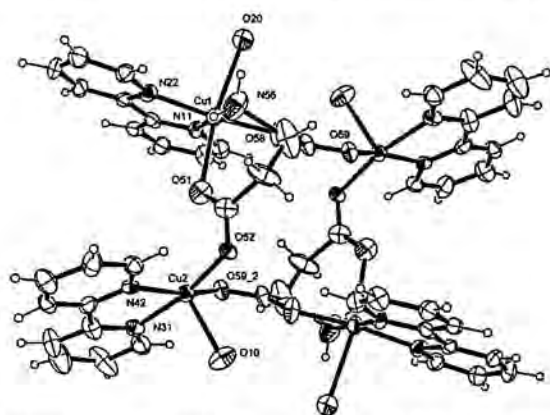


Fig. 1 ORTEP view of **1** (20% probability). Tetramer A is shown. Tetramer B has an equivalent structure. The hydrogens bonded to the water molecules O(10) and O(20) were not located and are not included. Selected bond lengths (Å), angles (°): Cu(1)–N(56) 1.925(12), Cu(1)–O(58) 1.957(9), Cu(1)–N(11) 1.956(9), Cu(1)–N(22) 2.013(9), Cu(1)–O(51) 2.324(10), Cu(2)–O(52) 1.916(8), Cu(2)–O(59)* 1.997(8), Cu(2)–N(31) 2.022(10), Cu(2)–N(42) 2.037(9), Cu(2)–O(10) 2.206(9); Cu(1)···Cu(2) 5.20(1), Cu(1)···Cu(2)* 5.17(1), Cu(1)···Cu(1)* 7.62(2), Cu(2)···Cu(2)* 7.41(2), N(56)–Cu(1)–N(11) 178.2(4), O(58)–Cu(1)–N(22) 170.0(4), O(58)–Cu(1)–O(51) 90.2(4), O(52)–Cu(2)–N(31) 169.6(4), O(59)*–Cu(2)–N(42) 160.8(3), O(59)*–Cu(2)–O(10) 96.9(3), O(52)–Cu(2)–O(10) 92.0(4). * symmetry operation designates 1–x, 1–y, 1–z.

† Electronic supplementary information (ESI) available: Figure S1. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b4/b401061b/>

tetramers the two independent copper atoms Cu(1) and Cu(2) have different environments.

Cu(1) forms a square pyramidal environment with O(51) in the axial position. Of the water molecules, O(10) was refined with full occupancy while O(20) was refined with 50% occupancy. This reduced occupancy, taken with the fact that the Cu(1)–O(20) bond is very long at 2.465 Å suggests that it might be more appropriate to consider Cu(1) as five-coordinate with the square pyramid environment. This is definitely the case for Cu(2): the five-coordinated pyramidal structure is completed by a water molecule, O(10), in an axial position. Main distances and angles for part A are given in Fig. 1. Each ligand therefore is bonded to three different copper atoms giving *syn-anti* L bridges, which will be described below.

The magnetic behavior of **1** was measured on a SQUID susceptometer from 300 to 2 K. $\chi_M T$ value is 1.70 cm³mol⁻¹K at 300 K, first increasing and then decreasing to 1.43 cm³mol⁻¹K at 2.03 K (Fig. 2). The curve of the reduced magnetization ($M/N\beta$) vs. H (Fig. 2 inset) lies slightly below the theoretical Brillouin curve for a ground state $S = 2$ and $g = 2.12$ (EPR measurements). A very similar curve has been recently reported for [Cu₂(mal)₂(py)₂]₂·2H₂O, in which the J value is +5.62 cm⁻¹ and J' (intermolecular) is –0.284 cm⁻¹.⁴

All intramolecular magnetic pathways in **1** are schematized in Chart 1. Structurally one distinguishes along the sides (J_1 , J_2) and along the diagonal (J_3). It must be emphasized that **1** is the *first* Cu₄ complex with three such different carboxylato pathways reported to date. A full-diagonalization formalism through the CLUMAG program,⁵ has been carried out using the Hamiltonian $H = -J_{ij}\sum S_i S_j$ (Model 1). The best-fit parameters obtained are: J_1 (or J_2) = 8.38 cm⁻¹; J_2 (or J_1) = –1.27 cm⁻¹; J_3 = –0.5 cm⁻¹, $g = 2.12$ and $R = 1.1 \times 10^{-5}$. J_3 corresponds to the diagonal pathway, because the coupling through four carbon atoms is either zero or

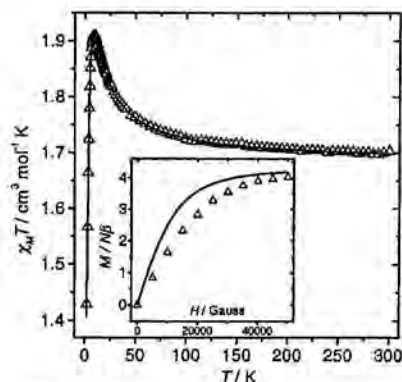


Fig. 2 A plot of $\chi_M T$ vs. T for **1**. The solid line represents the best fit and the points the experimental data. Inset: plot of the $M/N\beta$ vs. H compared with the Brillouin formula for $g = 2.12$ and $S = 2$.

very small and antiferromagnetic.⁶ But a question immediately arises: which side of the square corresponds to J_1 and which to J_2 ? **1** contains one side as a *syn-anti* (*basal-basal*) carboxylato bridge and the other side as a *syn-anti* (*basal-apical*) carboxylato bridge. Weak ferro- or antiferromagnetic couplings are reported for these two modes.⁷ For the *basal-basal* mode the sign and magnitude of J depends on the planarity of the Cu–O–C–O–Cu skeleton as characterized by the dihedral angles between two adjacent copper planes.^{7,8} It is known that at 180° the interaction is AF while close to 90° is F. In **1** these dihedral angles are 159.5 and 153.4°. For *basal-apical* coordination mode, the Addison parameter⁹ (τ) of each square-pyramidal copper(II) center, represents the mixture of the magnetic x^2-y^2 and z^2 orbitals: for $\tau = 0$ (pure sp), the greatest F coupling and for $\tau = 1$ (pure tbp) the greatest AF coupling. In complex **1** τ values are 0.14 and 0.25. Indeed, J_1 and J_2 can be ferro or antiferromagnetic.

We can add to the previous model the effect of J' (intermolecular interactions) and/or the molecular Zero-Field-Splitting (D parameter) of the hypothetical $S = 2$ ground state (Model 2). Simulating with J' and D (considering both J_1 and J_2 ferromagnetic, which is possible) several curves with very similar shape to the experimental, have been drawn (Fig. S1†). Thus, the problem of the assignment of the J values does not have a clear solution. The only definitive feature is that J_1 and J_2 cannot be *simultaneously* antiferromagnetic.

In order to establish the right model for **1**, we have carried out DFT/B3LYP calculations¹⁰ on Cu_i-L-Cu_j dimers of one of the tetramers to determine unequivocally the nature of the J_1 , J_2 , and J_3 . The dimers employed to compute J_1 and J_2 are obtained by taking from the tetramer the Cu_1 and Cu_2 atoms, their bpy, the dicarboxylate ligand that connects the two copper atoms and the water molecule bound to Cu(2). The water molecule with 50% occupancy in the crystal structure bound to Cu(1) was omitted, although its inclusion would have negligible effect on the calculations. The other dicarboxylate attached to the Cu atom was simulated by an acetate (due to the similar local geometry at the Cu–L coordination point). In the case of J_3 , the two dicarboxylates have been employed without truncation. We then computed the total energy of the Cu_i-L-Cu_j dimers, in their triplet and singlet states, using the B3LYP gradient-corrected density functional^{11,12} and an enlarged Ahlrich's pVDZ basis set.^{13,14} The broken-symmetry procedure was used to evaluate the singlet state energy. The value of the J_i parameter was obtained by direct subtraction of the energy for the triplet and broken-symmetry singlet state, without further correction. The results thus obtained for the J_1 , J_2 and J_3 are 11.4, –3.8, and –1.5 cm^{-1} , respectively, reasonably close to the fit values. Without considering the exact value, it is clear that, now, we can assign the *basal-basal* pathway as the ferromagnetic and the *basal-apical* pathway as the antiferromagnetic. This allows a proper analysis of the magnetism of this system.

This work was financially supported by the UGC, India for awarding a Senior Research Fellowship to MSR (Sanction no. UGC/750/Jr. Fellow Sc.2000/2001), the Spanish government (BQU2003-00539 and BQU2002-04587-C02-02), the Generalitat of Catalunya (2001-SGR-0004 and 00053), EPSRC and the University of Reading for funds for the Image plate system.

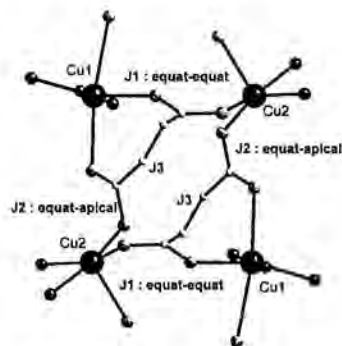


Chart 1 J values scheme for **1** (taken from cif file).

Notes and references

† 1: A 30 mL methanolic solution of copper(II) perchlorate hexahydrate (5 mmol, 1.859 g) was mixed with *L*-aspartic acid (5 mmol, 0.665 g) and the mixture was warmed on a water-bath for 5 min. The resulting blue solution was added to the methanolic solution (10 mL) of 2,2'-bipyridine (5 mmol, 0.78 g). The dark blue solution was stirred for 15 min. The blue precipitate was filtered and washed with methanol. Single blue crystals for X-ray diffraction were obtained by slow evaporation of the aqueous solution in a refrigerator. IR (KBr pellet, cm^{-1}): 1602 $\nu_{as}(\text{COO}^-)$, 1442 $\nu_{sym}(\text{COO}^-)$ and 1093 $\nu(\text{ClO}_4^-)$.

§ Crystal data for **1**: $C_{48}H_{49}Cl_4Cu_4N_{10}O_{29.5}$, $M_w = 1633.94$, triclinic, space group $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 11.275(16)$, $b = 14.520(16)$, $c = 20.52(2)$ Å, $\alpha = 86.97(1)^\circ$, $\beta = 77.61(1)^\circ$, $\gamma = 73.43(1)^\circ$, $V = 3145$ Å³, $D_c = 1.725$ g cm^{-3} , $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 1.6$ mm^{-1} , $F(000) = 1640$, $T = 293$. 9549 independent reflections were measured with MoK α radiation using the MAR research Image Plate System. 100 frames were measured at 2° intervals with a counting time of 5 min. Data analysis was carried out with the XDS program.¹⁵ The structure was solved using direct methods with the SHELX86 program.¹⁶ Hydrogen atoms bonded to carbon atoms were placed in geometric positions and given thermal parameters of 1.2 times those of the atoms to which they were bonded. Hydrogen atoms bonded to oxygen atoms were not located. One of the perchlorate anions is located in two different sites and atoms were refined with occupancies of x and $1-x$. An empirical absorption correction was carried out using the DIFABS program.¹⁷ The structure was refined on F^2 using SHELXL¹⁸ to $R1$ 0.0906, $wR2$ 0.2358 for 4875 reflections with $I > 2\sigma(I)$ respectively.

CCDC 207155. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b4/b401061b/> for crystallographic data in .cif or other electronic format.

- J. S. Miller and M. Drillon, Eds. *Magnetism: Molecules to Materials II: Molecule-Based Magnets*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba and J. Mrozinski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 420; R. Schenker, M. N. Leuenberger, G. Chaboussant, H. U. Gudel and D. Loss, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **358**, 313.
- R. Calvo, C. A. Steren, O. E. Piro, T. Rojo, F. A. Zuniga and E. E. Castellano, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 6016 and refs. therein.
- X. Zhang, C. Lu, Q. Zhang, S. Lu, W. Yang, J. Liu and H. Zhuang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2003, 1181.
- CLUMAG Program: D. Gatteschi and L. Pardi, *Gazz. Chim. Ital.*, 1993, **123**, 231.
- P. S. Mukherjee, T. K. Maji, G. Mostafa, J. Ribas, M. S. El Fallah and N. R. Chaudhuri, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 928.
- A. Rodriguez-Fortea, P. Alemany, S. Alvarez and E. Ruiz, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 627.
- S. K. Dey, B. Bag, K. M. Abdul-Malik, M. S. El Fallah, J. Ribas and S. Mitra, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 4209 and refs. therein.
- A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn and C. G. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349.
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudrin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, *GAUSSIAN 98 (Revision A.7)*, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press, New York, 1989.
- A. Schafer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 2571.
- Built by adding diffuse functions on the Cu atoms (s, p and d , with exponents 0.00329, 0.0155, and 0.03887) and on the C, N and O atoms of the acetate and dicarboxylate anionic ligands (s, p with exponents: C = 0.01309, 0.01526; N = 0.01876, 0.02195; O = 0.02553, 0.02764).
- W. Kabsch, *J. Appl. Cryst.*, 1988, **21**, 916.
- SHELX86, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1990, **46**, 467.
- N. Walker and D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1983, **39**, 158.
- SHELXL, G. M. Sheldrick, Program for crystal structure refinement, University of Gottingen, 1993.

ARTÍCULO 10

"A first principles analysis of the magnetism of Cu^{II} polynuclear coordination complexes: the case of [Cu₄(bpy)₄(aspartate)₂(H₂O)₃](ClO₄)₄·2.5H₂O". Mercè Deumal, Jordi Ribas-Arino, Michael A. Robb, Joan Ribas and Juan. J. Novoa. *Molecules*, **2004**, 9, 757.

A First-Principles Analysis of the Magnetism of Cu^{II} Polynuclear Coordination Complexes: the Case of [Cu₄(bpy)₄(aspartate)₂(H₂O)₃](ClO₄)₄·2.5H₂O

Mercè Deumal ^{1,*}, Jordi Ribas-Ariño ¹, Michael A. Robb ², Joan Ribas ³ and Juan J. Novoa ^{1,4,*}

¹ Department de Química Física, Facultat de Química, and CERQT, Park Científic, Universitat de Barcelona, Av. Diagonal, 647, 08028-Barcelona, Spain. Tel. (+34) 93-402-1228, Fax (+34) 93-402-1231.

² Department of Chemistry, Imperial College London, SW7 2AZ, London, U.K.

³ Department de Química Inorgànica, Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Av. Diagonal, 647, 08028-Barcelona, Spain.

⁴ Associate Member of the CEPBA-IBM Research Institute.

* Authors to whom correspondence may be addressed; e-mails: m.deumal@qf.ub.es; novoa@qf.ub.es

Received: 5 April 2004 / Accepted: 1 May 2004 / Published: 31 August 2004

Abstract: The magnetic structure of the [Cu₄(bpy)₄(aspartate)₂(H₂O)₃](ClO₄)₄·2.5 H₂O crystal — using fractional coordinates determined at room-temperature — has been analysed in detail. This analysis has been carried out by extending our first principles *bottom-up* theoretical approach, which was initially designed to study through-space magnetic interactions, to handle through-bond magnetic interactions. The only input data required by this approach are the values of the computed J_{AB} exchange parameters for all the unique pairs of spin-containing centres. The results allow the magnetic structure of the crystal, which presents two types of isolated tetranuclear Cu^{II} clusters, to be defined in quantitative terms. Each of these clusters presents ferro and antiferromagnetic interactions, the former being stronger, although outnumbered by the latter. The computed magnetic susceptibility curve shows the same qualitative features as the experimental data. However, there are small differences that are presumed to be associated with the use of room-temperature crystal coordinates.

Keywords: Molecular magnetism, through-bond interactions, Cu^{II} clusters, magnetic susceptibility curves, theoretical studies.

Introduction

The synthesis of polynuclear coordination complexes showing magnetic properties has been an area of intensive research for many years,[1] whose interest has recently increased due to the properties of single-molecule-magnet exhibited by some of these complexes [2]. However, the rational design of this class of molecular materials still presents difficulties, some associated with the control of their synthesis, and others with a limited understanding of the magnetic exchange process.

In this work we present a full analysis of the magnetism of the $[\text{Cu}_4(\text{bpy})_4\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (bpy = bipyridine, L = aspartate) crystal [3], a prototypical polynuclear coordination complex. Our aim is to complete an initial report on this crystal [3], which was mainly addressed to defining its magnetic structure in order to adequately fit the experimental magnetic susceptibility curve. Here, we will apply our recently proposed first principles *bottom-up* approach [4] to the study of this crystal, thus allowing a full understanding of its magnetic properties. This is the first time we apply such methodology to crystals of polynuclear coordination complexes whose magnetic interactions are of a through-bond nature, although it has been previously shown to give appropriate descriptions of the magnetism in purely organic molecular crystals [5] and in metal containing crystals where the magnetic interaction is through-space [5]. The $[\text{Cu}_4(\text{bpy})_4(\text{aspartate})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ crystal [3] has a structure characterized by the presence of two inequivalent, positively-charged tetranuclear Cu^{II} clusters per unit cell (Figure 1).

Figure 1. Packing of the $[\text{Cu}_4(\text{bpy})_4\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (bpy = bipyridine, L = aspartate) crystal.

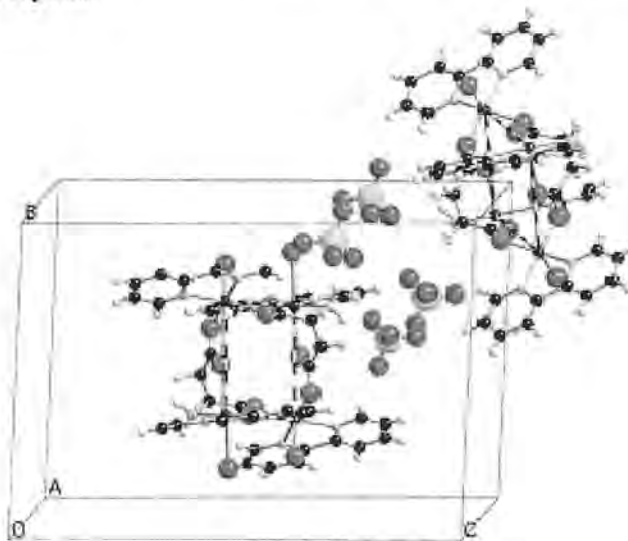
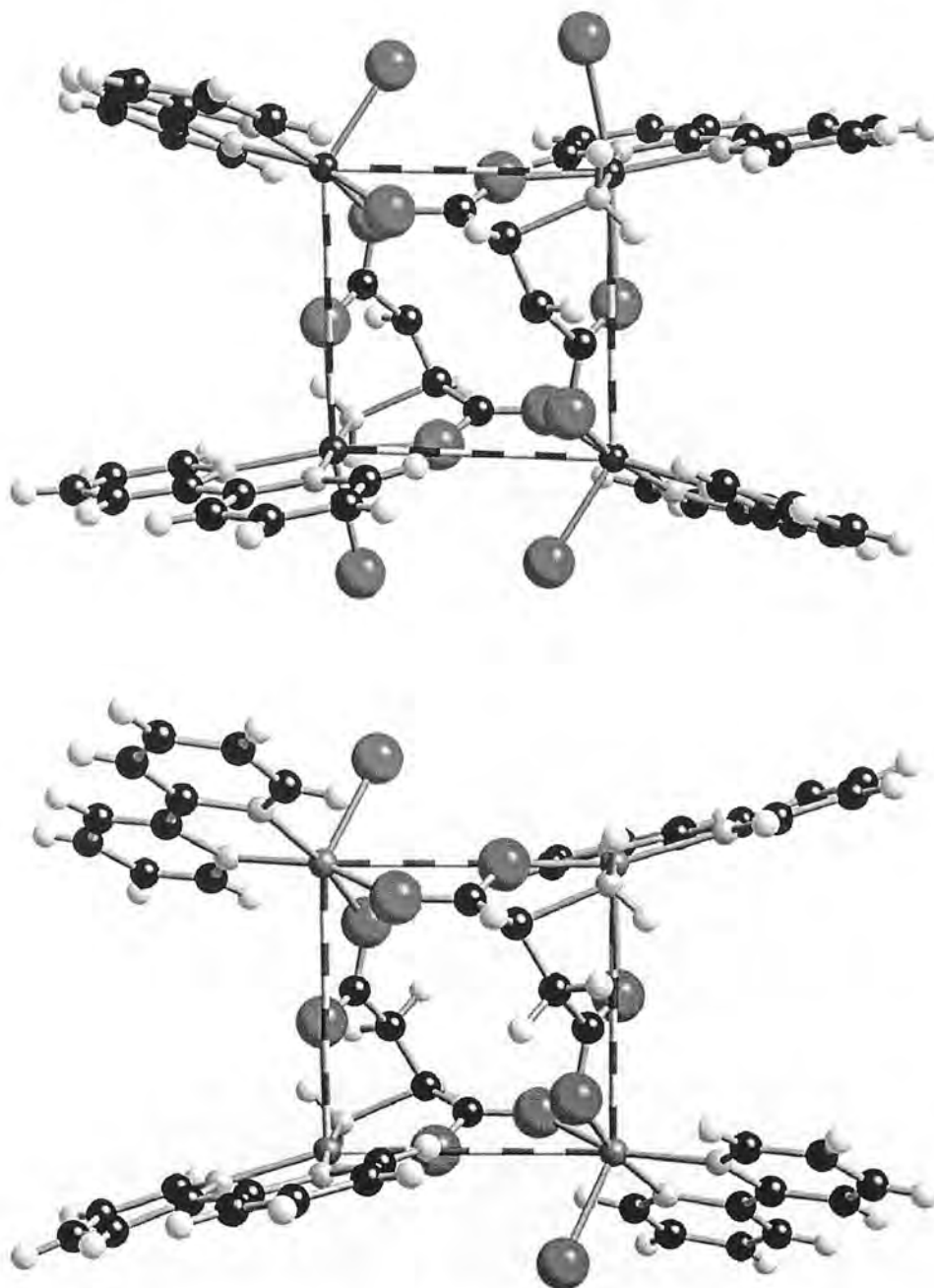
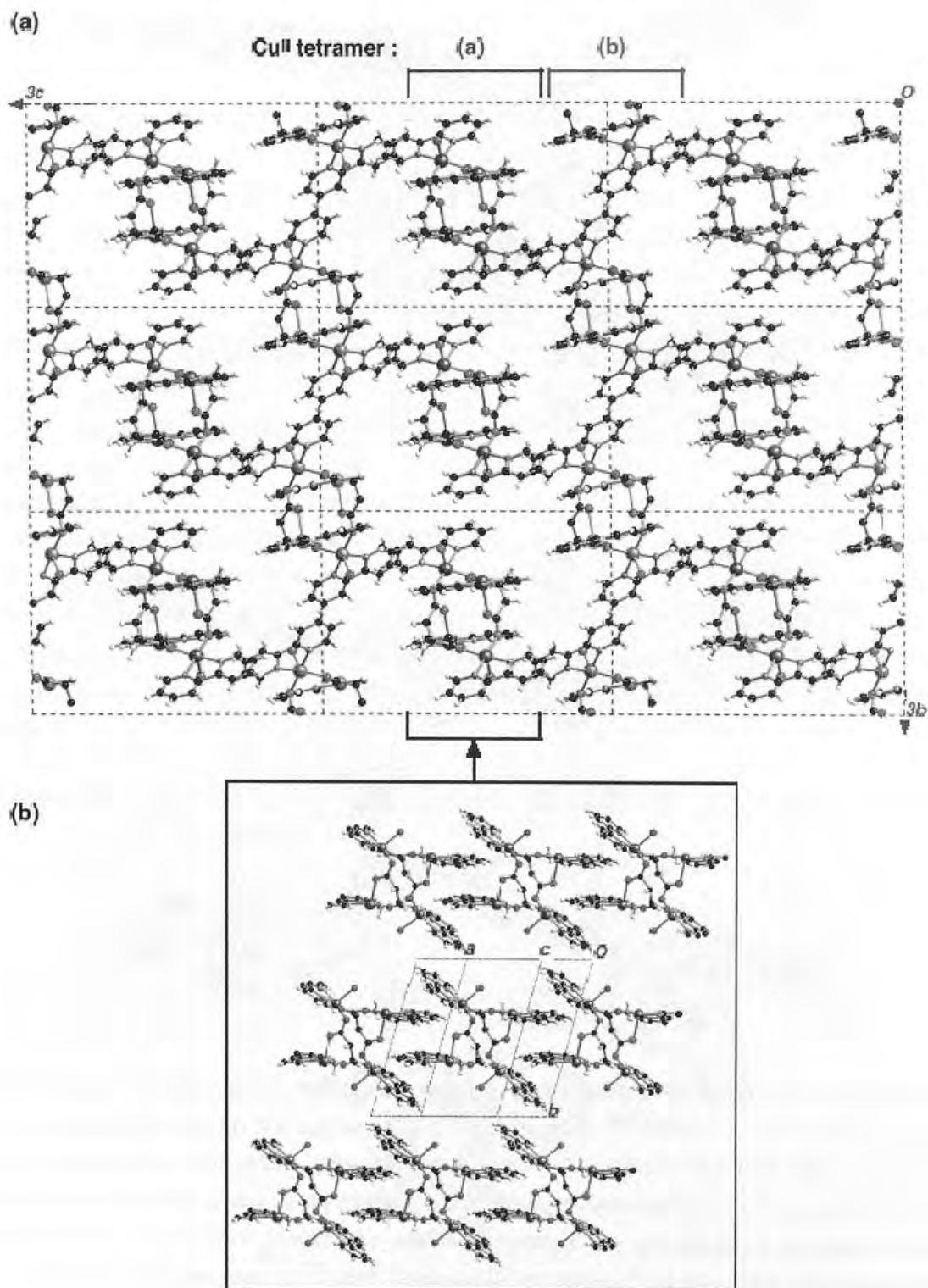


Figure 2. View of the two non-equivalent Cu^{II} tetramers. The Cu^{II}–Cu^{II} distances are given in Table 1.



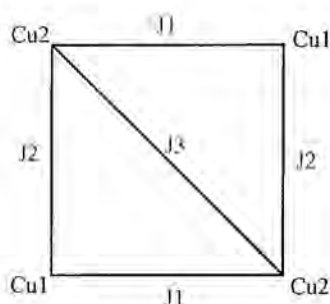
Thus, there are two types of Cu^{II} clusters, whose geometries differ only in very small details (Figures 2a-b). Such tetranuclear Cu^{II} clusters form planes along the *bc* crystallographic directions (Figure 3a, notice that non-equivalent Cu^{II} clusters have different colour and counterions are omitted for clarity). The shortest distances between any two Cu^{II} clusters take place along the *a*-axis through a π – π stacking interaction connecting bpy ligands from two equivalent clusters at 7.363 Å (Figure 3b). This fact suggested [3] that each Cu^{II} cluster could be considered to be magnetically isolated.

Figure 3. Packing of the $[\text{Cu}_4(\text{bpy})_4(\text{aspartate})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ crystal. (a) view of the bc plane (the two non-equivalent tetramers are identified by using blue or green color for the Cu^{II} atoms); (b) view along the a -axis of the packing for the region of (a) indicated in brackets.



Among various possible models of magnetic interactions, preliminary *ab initio* calculations indicated that the best model to describe the magnetism within the clusters was a square with three different J magnetic interactions, as shown in Figure 4. Given the similar geometry of the two non-equivalent Cu^{II} clusters, both types of clusters were supposed to fulfil the same model with the same set of J pair interaction values. With this model, the fitting of the experimental magnetic susceptibility curve of this crystal (using a Hamiltonian $H = -\sum J_{ij} S_i S_j$) gave as best J_{ij} parameters [6] $+8.38$, -1.27 and -0.5 cm^{-1} . These values are similar to the microscopic J_{AB} pair-parameters, $+11.4$, -3.8 and -1.5 cm^{-1} , computed for one of the tetranuclear Cu^{II} clusters.

Figure 4. Schematic view of the magnetic structure for each Cu^{II} tetranuclear compound



Our first-principles *bottom-up* analysis of this crystal begins by computing the microscopic J_{AB} pair interactions between all unique spin-containing metal centers present in the crystal. From these values, we define the magnetic structure of the crystal. Once this is done, our approach defines a finite model of that magnetic structure, which is used to compute the eigenvalues of the Heisenberg Hamiltonian. These eigenvalues are then used to compute the desired macroscopic magnetic properties, in general the magnetic susceptibility curve. The key contribution of this method is that it connects the macroscopic behaviour with the microscopic J_{AB} values in a rigorous quantitative form, thus allowing the correlation of the macroscopic behaviour with the geometry of the radical centres. This is the first time we apply our approach for a metal-containing system where the interactions are mainly through-bond. We will show that the numerically simulated $\chi T(T)$ curve follows the same pattern as the experimental data, although it also presents some differences. Possible reasons for this discrepancy will be discussed.

Methodology

The basic idea of our *bottom-up* approach consists on determining the magnetic structure of the crystal on the basis of the values of the microscopic J_{AB} pair-interactions between the radicals of the crystal, and then to use such microscopic data to quantitatively compute the macroscopic magnetic properties (for instance, the magnetic susceptibility). Such connection can be achieved by building a Heisenberg Hamiltonian (equation 1) that describes the magnetic structure of the studied crystal:

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

\hat{S}_A being the spin operator associated with the radical A , and \hat{I}_{AB} the identity operator. The magnetic interactions present in the crystal are quantitatively reproduced in the Heisenberg Hamiltonian (1) once the magnitude of the microscopic magnetic interaction J_{AB} is introduced for each unique AB radical-radical pair (see below). In order to extrapolate the methodology developed for purely-organic molecular magnets to polynuclear coordination complexes containing open-shell metals, it is enough to replace the organic radicals by the spin-containing metals (in the study case here, the Cu^{II} atoms) and compute the microscopic magnetic interaction J_{AB} using the Cu^{II} -(bridging-ligand)- Cu^{II} entity (by bridging-ligand we indicate the ligand of the polynuclear coordination complex that acts as a through-bond link between two Cu^{II} metals).

This procedure is non-biased and quantitatively accurate, once one takes the precaution of enforcing that we include in the J_{AB} evaluation all the unique first-nearest neighbours pairs of through-bond connected spin-containing metal centres and the most important second-nearest neighbours. Notice that the form of the Heisenberg Hamiltonian (1) is related with the more usual one ($\hat{H} = -2\sum J_{AB}\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B$) by a shift in the scale of energies. We will use equation (1) here because it is easier to implement in our programs. Once (1) has been defined in quantitative terms, it enables us to obtain the energy spectrum. From this spectrum, using Statistical Mechanics, one can compute the macroscopic magnetic properties at any given temperature (e.g. the magnetic susceptibility and heat capacity, the two macroscopic magnetic properties most commonly employed in experimental magnetic studies of crystals). The process is first principles, since it makes no assumption on the result, and *bottom-up*, as begins at the microscopic level and goes to the macroscopic.

The practical implementation of this first principles *bottom-up* approach consists in the following sequential steps:

- (1) A detailed analysis of the crystal packing to identify, in an unbiased and systematic way, all unique relevant AB pairs of spin-containing metal centres. We will deliberately select more pairs than the first nearest neighbours, which are the usual candidates in the literature.
- (2) The *ab initio* computation of the J_{AB} magnetic interactions for all selected pairs of spin-containing metal centres (in our case, the two Cu^{II} atoms and the ligands that connect them by through-bond magnetic interactions). J_{AB} is obtained by computing the singlet-triplet energy difference using *ab initio* methods (in our case, using the B3LYP density functional, as we indicate hereafter).
- (3) Determination of the magnetic structure of the crystal, by inspection of the J_{AB} values for each pair of spin-containing metal centres and the topological connections they make. Each spin-containing metal centre can be seen as a radical site, connected to another when $|J_{AB}|$ is larger than a given threshold (estimated as $|0.05| \text{ cm}^{-1}$ in our calculations). Then, one searches for the (finite-sized) *minimal magnetic model space* that describes the magnetic structure of the crystal in an even way. The set of spin-containing metal centres of the minimal magnetic model space

defines a spin space. This is the spin space used to compute the matrix representation of the Heisenberg Hamiltonian (1). The J_{AB} parameters required in that representation are those computed in step 2.

- (4) As a final step, the Heisenberg Hamiltonian matrix is diagonalised and its eigenvalues are obtained. That set of energies (the energy spectrum) is used to compute the magnetic susceptibility $\chi(T)$ and/or heat capacity $C_p(T)$ using standard statistical mechanics.

The size (N) of the minimal magnetic model space must be small enough to keep the size of the Heisenberg Hamiltonian matrix as small as possible, but it must also contain all important magnetic pathways detected within the crystal in an even form. In practice, N must be not larger than 16, due to the cost of fully diagonalising the Heisenberg matrices for larger values. To test the validity of our minimal magnetic model space, we will check the convergence of our results (e.g. χ vs. T) when the model space is replicated along the crystallographic directions (if the minimal magnetic model space is properly chosen, the $\chi(T)$ results should converge rapidly among extended models to the $\chi(T)$ data obtained with the minimal model, which should approach the experimental $\chi(T)$ value). From our experience, the most essential issue in our procedure is the selection of a proper subset of the magnetic topology of the crystal.

As already mentioned, the only information required to compute the matrix of the Heisenberg operator are the values of the microscopic J_{AB} pair interactions. They are computed using *ab initio* methods from the energy difference between the high and low spin states of the pair of radicals. In the case of the Cu^{II} -ligand- Cu^{II} entities, the value of J_{AB} for any pair is obtained by subtracting the energy of the most stable open-shell singlet (OSS) and triplet (T) states at the pair geometry, using the broken-symmetry approximation [7] to compute the energy of the OSS state (that is, $J_{AB} = E(\text{BS-OSS}) - E(\text{T})$). Both energy values have been computed using the UB3LYP functional [8] and the Ahlrichs pVDZ basis set, adding diffuse functions [9] (a 10^{-8} convergence criterion on the total energy and 10^{-10} on the integrals was used to ensure enough accuracy in the computation of the J_{AB} parameters). Notice that the original formulation of the broken-symmetry approximation developed for the UHF method suggests that the overlap should be taken into consideration, and the J_{AB} should be computed according to the expression [9] $J_{AB} = 2(E(\text{BS-OSS}) - E(\text{T}))$ when there is no overlap between magnetic orbitals. However, in good agreement with other authors, [10] we have found that the use of the $J_{AB} = E(\text{BS-OSS}) - E(\text{T})$ expression together with energies obtained using the B3LYP functional provides better results for the magnetic susceptibility curves. Such a fact has been attributed by some authors to error compensation and by others to some intrinsic behaviour of the DFT functionals [10]. All DFT calculations were done using the Gaussian-98 package [11].

Results and Discussion

The structure of the $[\text{Cu}_4(\text{bpy})_4(\text{aspartate})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ crystal can be viewed as forming planes of $[\text{Cu}_4(\text{bpy})_4(\text{aspartate})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{4+}$ cations along the *bc*-axes, which then stack along the *a* axis (Figure 3). Figure 1 shows the two inequivalent tetranuclear Cu^{II} clusters, one of them is located in the

centre and the other in the corner of the unit cell (Cu^{II} atoms coloured in blue and green in Figures 2a/3a and Figures 2b/3a, respectively). The bpy groups of one bc -plane interlock with those of the nearby bc -plane, so that nearby Cu^{II} clusters are separated by through-space $\text{bpy}^{\cdots}\text{bpy}$ interactions along the a -axis (Figure 3b). The packing of this crystal is driven by ionic forces.

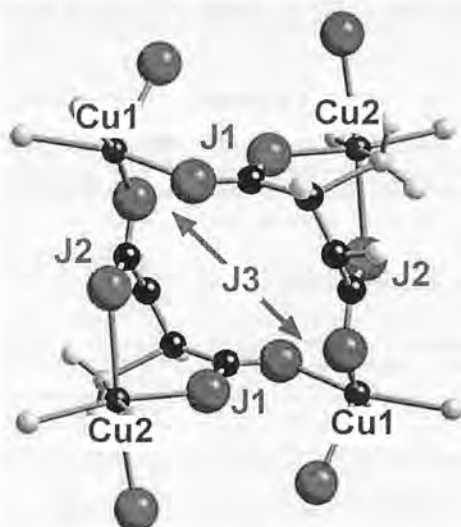
Within each of the $[\text{Cu}_4(\text{bpy})_4(\text{aspartate})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{4+}$ clusters one can identify three through-bond Cu^{II} -ligand- Cu^{II} and a single through-space $\text{Cu}^{\text{II}}\cdots\text{Cu}^{\text{II}}$ magnetic pair interactions. According to Figure 5, the different Cu^{II} -ligand- Cu^{II} pairs are Cu1-aspartate-Cu2 (equatorial-equatorial), Cu1-aspartate-Cu2 (equatorial-apical) and Cu2-aspartate-Cu2, and the through-space magnetic interaction is Cu1 \cdots Cu1. We have identified these pairs as d_1 , d_2 , d_3 , and d_4 respectively. The Cu \cdots Cu distance for dimers within each tetranuclear Cu^{II} cluster (Figures 2a-2b) is given in Table 1. Nearby Cu^{II} clusters within and between bc -planes are separated by two bpy ligands and present a Cu \cdots Cu distance no shorter than 8.209 and 7.363 Å, respectively. The magnetic interaction for such inter-cluster Cu \cdots Cu dimers (d_5 and d_6 in Table 1) is through-space and thus it is expected to be smaller than through-bond d_1 - d_3 pair interactions. However, to test this fact, we also computed their value.

Table 1. Cu \cdots Cu distances for spin-containing metal centre pairs d_1 - d_6 for tetranuclear $[\text{Cu}_4(\text{bpy})_4(\text{aspartate})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{4+}$ clusters. Pairs d_1 - d_3 and d_4 are through-bond and through-space intra-(tetranuclear Cu^{II} cluster) magnetic interactions, respectively. Pairs d_5 - d_6 are through-space inter-(tetranuclear Cu^{II} cluster) magnetic interactions. UB3LYP / Ahlrichs values for $J_{AB}(d_i) = E(\text{BS-OSS}) - E(\text{T})$ in cm^{-1} are also given.

tetranuclear Cu^{II} cluster ¹	dist(Cu \cdots Cu) /Å	J_{AB}/cm^{-1}	dist(Cu \cdots Cu) /Å	J_{AB}/cm^{-1}
intra-cluster	(a)		(b)	
d_1	5.173	10.6	5.168	11.4
d_2	5.200	-1.8	5.179	-3.8
d_3	7.407	-6.7	7.331	-1.5
d_4	7.262	-0.06	7.302	0.12
inter-cluster				
d_5	7.363	< 0.02		
d_6	7.521	< 0.02		

¹ Tetranuclear Cu^{II} clusters (a) and (b) correspond to geometries shown in Figures 2a and 2b, respectively.

Figure 5. Three-dimensional view of the magnetic structure for each Cu^{II} tetramer (see Figures 2a-b for specific geometries), indicating the non-negligible microscopic J_{AB} pair interaction parameters (bpy rings are omitted for clarity).

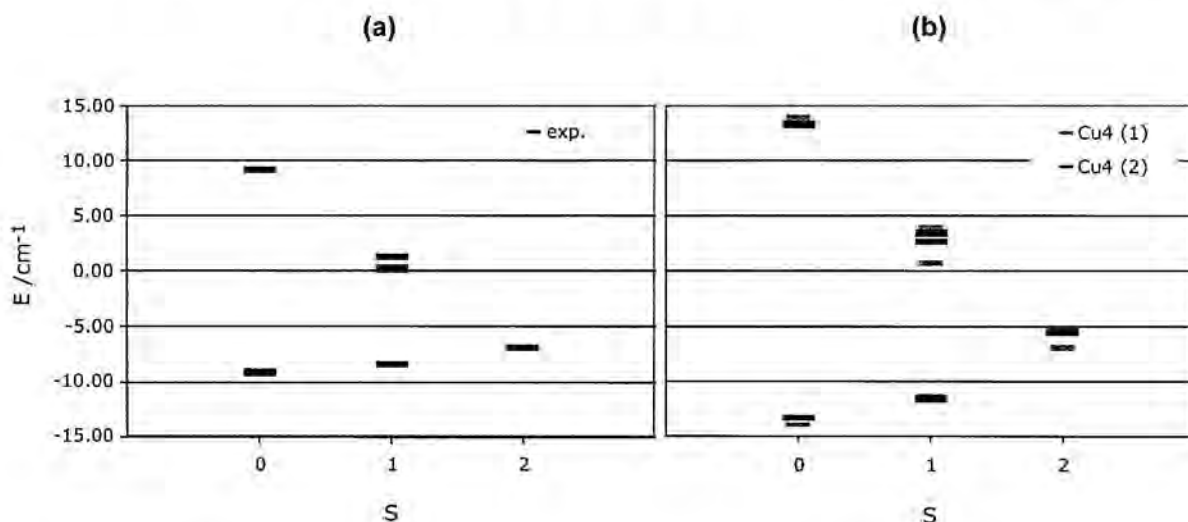


We have computed the value of the microscopic J_{AB} parameters for all pairs above mentioned: within and between tetranuclear Cu^{II} clusters, i.e. d_1 - d_4 and d_5 - d_6 , respectively, as listed in Table 1. The two sets of J_{AB} values within each Cu^{II} cluster are similar, although there are small but non-negligible changes in the J_2 (-3.8 vs. -1.8 cm^{-1}) and J_3 (-1.5 vs. -6.7 cm^{-1}) parameters. The difference mainly results from small changes in the relative positions of the aspartate group in each tetranuclear cluster. We have also computed the through-space $\text{Cu1} \cdots \text{Cu1}$ interaction within each tetranuclear Cu^{II} cluster. The results we obtained (0.12 and -0.06 cm^{-1}) are small but they were also included in our simulations. As a final test we studied the inter- $(\text{Cu}^{\text{II}}$ cluster) interactions, which we found to be smaller than $|0.02|$ cm^{-1} . Consequently, those interactions were discarded (we have tested that their inclusion makes no change on the computed magnetic susceptibility curves). Therefore, as the two inequivalent tetranuclear Cu^{II} clusters (Figures 2a-2b) are simultaneously present in the magnetic structure of the $[\text{Cu}_4(\text{bpy})_4(\text{aspartate})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ crystal, the minimal magnetic model that describes its magnetism is a two isolated square model, that is, a $(4+4)$ -spin centre model, where each square has the topology depicted in Figures 4 and 5 (with J_{AB} values given in Table 1).

As the two Cu^{II} clusters in such minimal $(4+4)$ model are not magnetically coupled, we have analyzed each 4-spin centre model separately. Taking each isolated square 4-spin centre magnetic model, we computed the matrix representation of the Heisenberg Hamiltonian (J_{AB} in equation 1 are replaced by the computed J_1 , J_2 , J_3 and J_4 values) and diagonalised that matrix. We thus obtained six states (2 singlet, 3 triplet, and 1 quintet states). The energy spectra, plotted in Figure 6b, show that the lowest energy state is a singlet, just slightly below the quintet state (1.83 and 2.47 cm^{-1} in each of the Cu^{II} clusters). Therefore, although the ground state is antiferromagnetic and the only populated state at 0 K, the lowest triplet state can be easily populated by small variations of temperature. A further

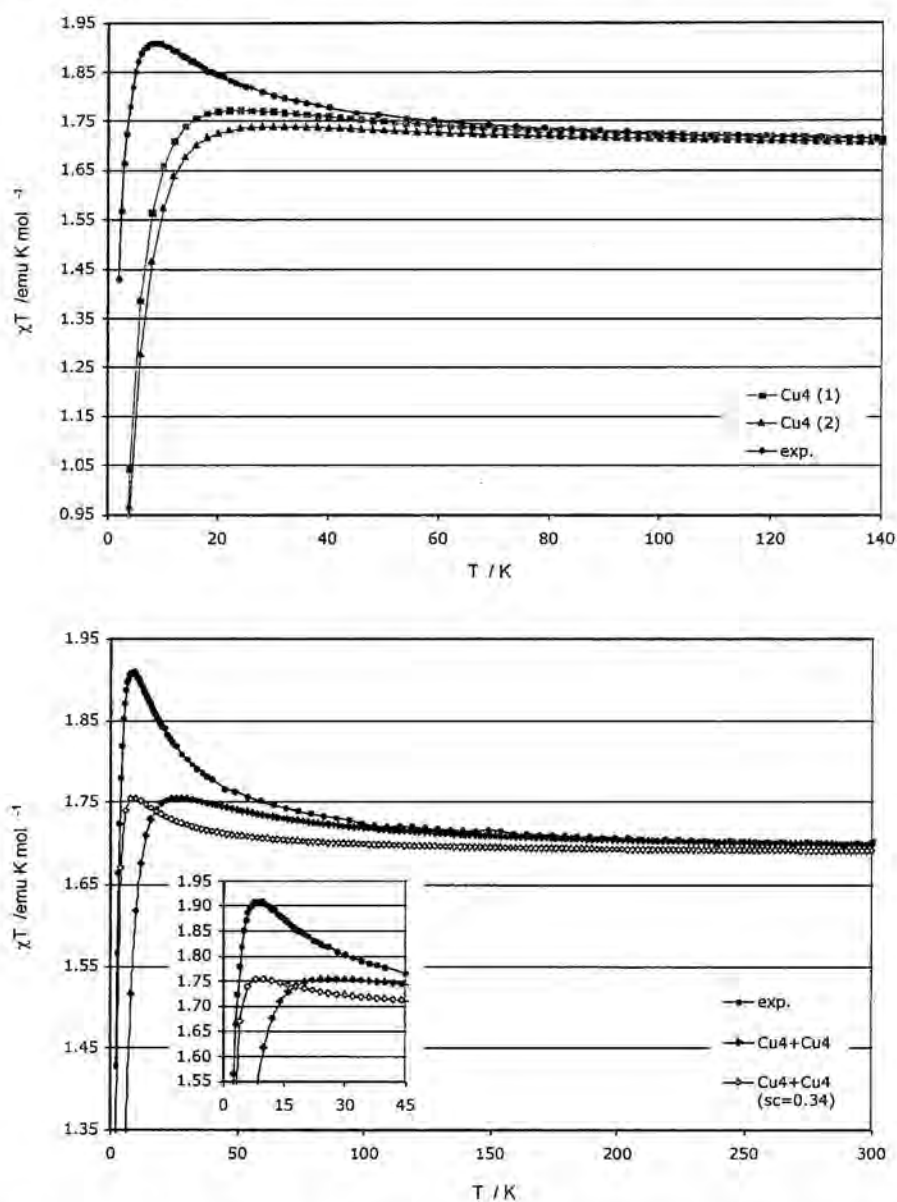
increase populates the quintet state. The triplet and quintet states are associated to the presence of ferromagnetic interactions in the tetranuclear Cu^{II} cluster.

Figure 6. Representation of the relative energy of the six possible states in which one can place the four electrons present in the Cu^{II} tetramers of Figure 2a-b. We have plotted in (a) the states computed when using the experimental J_{ij} fitted parameters (in black), and in (b) those obtained using the J_{AB} computed parameters for each tetramer (in purple for tetramer 2a and green for 2b).



From the energy spectrum, we may then compute the magnetic susceptibility at any given temperature, and thus follow the variation of this property with temperature, as shown in Figure 7. As the experimental data was fitted using a simple square model with 3 J_{ij} parameters, we have first compared the experimental $\chi T(T)$ curve and those obtained by using as model only one tetranuclear Cu^{II} cluster (a 4-spin centre model), with the two sets of J_{AB} constants listed in Table 1 (Figure 7a). No noticeable difference is appreciated comparing the $\chi T(T)$ data for each cluster. We then computed the $\chi T(T)$ curve using the minimal two-square model, without and with linear scaling factor in the spectrum of energy (Figure 7b) (the linear scaling factor is of the type $J_{ab}' = a J_{ab}$ over all J_{ab} parameters, and can be visualized as a correction on the energy of all the spin states, which accounts for errors introduced by the use of DFT methods to compute the energy, instead of more sophisticated *ab initio* methods, as well as for possible cooperativity and numerical errors). The shape of these $\chi T(T)$ curves, with a peak around 20K, is that expected for a solid having an antiferromagnetic, $S=0$, ground state but having ferromagnetic interactions that are easily populated when increasing the temperature. However, none of these computed curves fully match the experimental data, not even when applying a linear scaling factor to the energy to improve the agreement. Notably the use of similar scaling factors was previously found to induce full reproducibility of the experimental magnetic susceptibility curve in purely organic molecular magnets [4,5].

Figure 7. Variation of the magnetic susceptibility with the temperature. (a) Experimental curve (black) and computed curves for each of the two non-equivalent Cu^{II} tetramers (purple and green, according to Figures 2a and 2b respectively); (b) Experimental curve (black) and computed curves for the two-tetramer model (8 electrons in 8 sites), without and with scaling factor (the linear scaling factor used is 0.34).



At this point we looked for possible reasons for the discrepancy between the experimental and computed magnetic susceptibility $\chi T(T)$ curves. First of all, one has to note that the difference in the shape arises from changes in the relative position of the six magnetic states in the energy spectrum, and that these changes are just a consequence of variations in the J_{AB} values. A comparison of the fitted J_{ij} parameters and the computed J_{AB} pair interactions for each inequivalent tetranuclear Cu^{II} cluster

indicates that the values always differ by less than 3 cm^{-1} . The effect that such J_{ij} vs. J_{AB} differences induce in the energy spectrum is shown in Figure 6a-b. It shows that the relative ordering of states is always the same. However, the difference between the singlet and triplet state using either J_{ij} or J_{AB} values is three times larger in the second case (0.80 vs. 2.47 cm^{-1} , respectively). We have analyzed the causes for such a behaviour and found that they can be associated to the following sources: (a) need for better quality experimental magnetic susceptibility data in the low temperature region (obtained by the use of better samples, lower temperature rates, use of smaller/larger magnetic fields in the experiment, etc.), (b) the use of high-temperature crystal structures instead of low-temperature structures (we have recently proven it is necessary to use low-temperature crystal data to fully reproduce the magnetic properties in purely-organic molecular magnets [12]), (c) error accumulation in the theoretically obtained data. Work is currently under progress to investigate all these possibilities with the aim of improving the agreement between the computed and experimental $\chi T(T)$ curves.

Conclusions

We have shown that it is possible to apply our first principles bottom-up approach to analyze the magnetic interactions of purely organic crystals (governed by through-space magnetic interactions) as well as of polynuclear coordination complexes crystals (governed by through-bond magnetic interactions). It just requires the modification of the procedure used to compute the microscopic interactions between spin-containing centres, the rest of the procedure being the same.

The results obtained for the $[\text{Cu}_4(\text{bpy})_4(\text{aspartate})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ crystal are qualitatively good. However, further investigations are needed to improve the agreement between the computed and experimental data. The magnetic structure of this crystal is shown to consist of isolated tetranuclear Cu^{II} clusters, with two different non-equivalent Cu^{II} clusters, each with similar J_{AB} computed magnetic pair interaction values. Therefore, two different tetranuclear Cu^{II} clusters constitute the minimal magnetic model space. Our theoretical results predict an antiferromagnetic ground state, separated by a small energy gap from a ferromagnetic state. The shape of the theoretical $\chi T(T)$ curve is qualitatively similar to the experimental one, however, the energy gap is not properly reproduced (it is 1.67 cm^{-1} larger than that obtained using the experimental J_{ij} fitted parameters). As a consequence, the relative population of the ferro *versus* antiferromagnetic states computed using the fitted J_{ij} parameters and computed J_{AB} parameters differ, and the shape of the curve in the ferromagnetic-antiferromagnetic transition region is slightly different. The most likely source for these differences is the use of a high-temperature crystal structure in our calculations. Theoretical and experimental work is under progress to improve the $\chi T(T)$ agreement.

Acknowledgments

M.D. and J.J.N. acknowledge the Spanish “Ministerio de Ciencia y Tecnología” and the Catalan “CIRIT” for grants (#BQU2002-04587-C02-02 and 2001SGR-0044, respectively) and also CEPBA-

IBM Research Institute, CEPBA and CESCA for the allocation of CPU time on their computers. M.D. also thanks the Spanish “Ministerio de Ciencia y Tecnología” for the award of a “Ramón y Cajal” Fellowship at the Universitat de Barcelona. J. R.-A. also thanks the “Ministerio de Educación y Deportes” for his Ph. D. grant.

References and Notes

1. Miller, J. S.; Drillon, M., eds.; *Magnetism: Molecules to Materials (I-IV)*; Wiley-VCH: Weinheim, **2001**; p. 2003.
2. (a) Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barra, A.-L.; Brunel, L. C.; Guillot, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 5873; (b) Thomas, L.; Lioni, F.; Ballou, R.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Barbara, R. *Nature*, **1996**, *12*, 145; (c) Fioredman, J. R.; Srachik, M. P.; Tejada, J.; Ziolo, R. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3830.
3. Ray, M. S.; Ghosh, A.; Das, A.; Drew, M. G. B.; Ribas-Ariño, J.; Novoa, J. J.; Ribas, J. *Chem. Commun* **2004**, 1102
4. Deumal, M.; Bearpark, M. J.; Novoa, J. J.; Robb, M. A. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 1299.
5. (a) Deumal, M.; Robb, M. A.; Novoa, J. J. *Polyhedron* **2003**, *22*, 1935; (b) Deumal, M.; Landee, C. P.; Novoa, J. J.; Robb, M. A.; Turnbull, M. M. *Polyhedron* **2003**, *22*, 2235; (c) Deumal, M.; Robb, M. A.; Novoa, J. J. *Ab Initio Study of the Magnetic Properties of Purely Organic Molecular Crystals*; Carbó, R., ed.; Plenum Press: New York, **2002**.
6. We use the J_{ij} notation to indicate those magnetic exchange J parameters obtained by fitting of the experimental magnetic susceptibility curve and J_{AB} to indicate those parameters obtained from *ab initio* calculations
7. (a) Noodleman, L. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 5737; (b) Noodleman, L.; Davidson, E. R. *Chem. Phys.* **1986**, *109*, 131.
8. (a) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; (c) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
9. Schafer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571. Additional diffuse functions were added on the Cu atoms (s, p and d, with exponents 0.00329, 0.0155 and 0.03887) and on the C, N and O atoms of the acetate and dicarboxylate anionic ligands (s, p with exponents: C = 0.01309, 0.01526; N = 0.01876, 0.02195; O = 0.02553, 0.02764)
10. (a) Ruiz, E.; Alemany, P.; Alvarez, S.; Cano, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1297; (b) Caballol, R.; Castell, O.; Illas, F.; Moreira, I. D. R.; Malrieu, J. P. *J. Chem. Phys. A* **1997**, *101*, 7860; (c) Nishino, M.; Shigeta, Y.; Soda, T.; Kitagawa, Y.; Onishi, T.; Yoshioka, Y.; Yamaguchi, K. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 265; (d) Mouesca, J.-M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 10505. (e) Illas, F.; Moreira, I. D. R.; Graaf, C. de; Barone, V. *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 265.
11. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.;

- Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 98*, Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 1999.
12. Deumal, M.; Bearpark, M. J.; Robb, M. A.; Pontillon, Y.; Novoa, J. J. *Chem. Eur. J.* 2004, *In press*.

© 2004 by MDPI (<http://www.mdpi.org>). Reproduction is permitted for noncommercial purposes.

ARTÍCULO 11

"Substituted m-phenylene bridges as strong ferromagnetic couplers for Cu^{II}-bridge-Cu^{II} magnetic interactions: new perspectives". A.R. Paital, T. Mitra, D. Ray, W.T. Wong, J. Ribas-Arino, J.J. Novoa, J. Ribas and G. Aromí. *Chem. Commun.* **2005**, 41, 5172.

(seleccionado como "Hot Paper" por el Comité Editorial de la revista, y publicado con la portada interior del número correspondiente)

Substituted *m*-phenylene bridges as strong ferromagnetic couplers for Cu^{II}–bridge–Cu^{II} magnetic interactions: new perspectives†

Alok Ranjan Paital,^b Tamoghna Mitra,^b Debashis Ray,^{*b} Wing Tak Wong,^c Jordi Ribas-Ariño,^d Juan J. Novoa,^d Joan Ribas^a and Guillem Aromí^{*a}

Received (in Cambridge, UK) 19th July 2005, Accepted 31st August 2005

First published as an Advance Article on the web 13th September 2005

DOI: 10.1039/b510074g

Based on a combined theoretical–experimental study, we propose that substituted *m*-phenylene ligands (*m*-N-Φ-N) can act as tuneable strong ferromagnetic couplers connecting Cu^{II} ions; a new complex presenting that bridge with *J* close to +15 cm⁻¹ has been suggested and synthesized.

In molecular magnetism the deliberate inclusion of ferromagnetism is a synthetic challenge.¹ This has been attempted by exploiting magnetic-exchange through orthogonal (accidental or not) magnetic orbitals or through the so called spin polarization mechanism,^{1–3} among other modes. However, the true challenge is not only to force the existence of ferromagnetic coupling, but also being able to increase its strength. This can be done by identifying bridging ligands known to act as ferromagnetic couplers and establishing the properties that lead to an enhancement of the interaction, eventually synthesizing the improved systems.

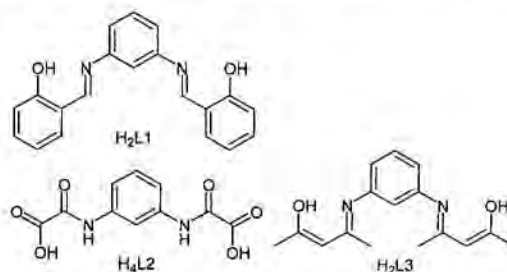
Here we focus our attention on the capability of diamagnetic substituted *m*-phenylene (*m*-N-Φ-N) ligands to act as ferrocouplers between Cu^{II} ions. Contradictory magnetic data exist in the literature for ligands of this type, their behaviour being reported as an antiferro- or ferromagnetic coupler. We have analyzed experimentally and theoretically the capacity of such a moiety to mediate magnetic interactions and have found it to be an efficient ferromagnetic coupler in most cases. We predicted and then synthesized a new system exhibiting efficient ferromagnetic exchange, measured to be of +15 cm⁻¹. Furthermore, following a comprehensive theoretical study, we predict that *J* values of up to +325 cm⁻¹ could be obtained when the appropriate *m*-N-Φ-N ligand is used. Such exchange would be greater than any ferromagnetic coupling reported to date between ions, including those linked by monoatomic bridges such as with end-on N₃⁻, halides or OR⁻ bridging ligands (*J* ≅ +90 cm⁻¹ for an N₃⁻ bridge).⁴

As early as 1978, Hendrickson and coworkers reported a singular binuclear distorted Cu^{II} complex, [Cu₂(L1)₂] (1, H₂L1 in

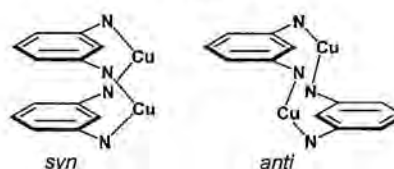
Scheme 1) with a geometry between square planar, SP and tetrahedral, T_d, for which weak antiferromagnetic coupling was claimed (*J* = −1.0 cm⁻¹ in the *H* = −*JS*₁*S*₂ convention).⁵ Against such a finding, the synthesis and magnetic properties of a structurally analogous binuclear Cu^{II} complex, Na₄[Cu₂(L2)₂] (2, H₄L2 in Scheme 1) have been recently reported.⁶ Interestingly, the copper centers within 2 show efficient ferromagnetic coupling (*J* = +16.8 cm⁻¹, in the same convention for the spin-Hamiltonian as for 1). Such a difference in magnetic behaviour is intriguing, as in both cases the bridging ligand is a substituted *m*-phenylene. The ferromagnetic coupling in 2 occurs, according to the authors, *via* a spin-polarization phenomenon, mediated through the bridging π-system. Inspection of these two similar, but magnetically disparate, complexes allows one to appreciate two major structural differences between them: (i) the *m*-phenylene rings in 1 are parallel to each other but mutually shifted, precluding any π–π interaction (*anti* in Scheme 2), whereas these rings are stacked in 2 (*syn* in Scheme 2); (ii) the Cu^{II} ions have a geometry half way between SP and T_d in 1 but SP in 2.

If the spin-polarization was the main mechanism creating the ferromagnetism, it seems clear that the relative positions of the two *m*-phenylene bridges (stacked *vs.* shifted) would not be important. Thus, the question arises as to whether the disparity in magnetic behaviour is due to the difference in coordination geometry of Cu^{II} or whether other factors are important.

DFT calculations were used in order to obtain insights into this problem. For complex 2, such studies had already been



Scheme 1



Scheme 2

^aDepartament de Química Inorgànica, Universitat de Barcelona, Diagonal, 647 08028-Barcelona, Spain. E-mail: guillem.aroni@qi.ub.es; Fax: +34 93 490 7725; Tel: +34 93 402 1271

^bDepartment of Chemistry, Indian Institute of Technology, Kharagpur 721 302, India. E-mail: dray@chem.iitkgp.ernet.in; Fax: 91-3222-82252; Tel: 03222-283324

^cDepartment of Chemistry, University of Hong Kong, Pokfulam Road, Pokfulam, Hong Kong SAR, P. R. China. E-mail: wt Wong@hkucc.hku.hk; Fax: 852-2547-2933; Tel: 852-2859-7914

^dDepartament de Química Física and CERQT, Universitat de Barcelona, Diagonal, 647 08028-Barcelona, Spain

† Electronic supplementary information (ESI) available: Figs. S1–S4. See <http://dx.doi.org/10.1039/b510074g>

Table 1 Models used to calculate the influence of the ligand on J via the m -phenylene bridge

Model	Geometry	Ligand	J/cm^{-1}	$\Sigma \rho_i $
A	Complex 1	H ₂ L1	+1.7	0.239
B	Complex 1	H ₂ L3	+7.5	0.287
C ^a	Complex 1	R ₁ = R ₂ = R ₃ = H	+4.4	0.283
D ^a	Complex 1	R ₁ = F, R ₂ = R ₃ = H	+12.3	0.283
E ^b	optimized	Scheme 5 a	+39.1	0.471
F ^b	optimized	Scheme 5 b	+325.2	1.111
G	Complex 3	H ₂ L3	+14.5	0.322

^a Positions 1, 2 and 3 are those indicated on Scheme 4. ^b In these models the geometry of the complexes was first optimized.

performed,⁶ and the results were in very good agreement with the experimental magnetic data. We carried out DFT calculations on complex **1** using the B3LYP functional⁸ and an Ahlrich's pVDZ basis set.⁹ The broken-symmetry procedure was used to evaluate the singlet state energy. The J value as obtained from $[E(\text{Tr}) - E(\text{BSS})]$ (Tr, triplet; BSS, broken symmetry singlet)¹⁰ was small but ferromagnetic ($J_{\text{calc.}} = +1.7 \text{ cm}^{-1}$, see Table 1, A). The small discrepancy with the experimental value previously reported could be because the model used for fitting the experimental data of **1** did not include possible intermolecular interactions.¹¹ Inspection of the Mulliken population analysis (Scheme 3) reveals that spin densities on the central linker are lower in **1** compared to **2**. This fact suggests a connection between the spin population on the atoms of the bridge and the intensity of ferromagnetic coupling, which can be influenced by changing the ligand structure.

We performed further DFT calculations to explore how the magnetic coupling is affected by the electronic structure of the ligand. These calculations were done on a series of model complexes obtained by preserving the m -N- Φ -N part of the ligand as in **1**, while changing the lateral groups. The aim was to increase the charge on the N-donor atom, by favoring the resonance form that does this (right form in Scheme 4).

The systems explored and the results obtained are given in Table 1 (see also Fig. S1†). For the most part, substituents that favour charge localization on the N-atom lead to a larger J (as high as $+325 \text{ cm}^{-1}$). A good correlation is found between J and the sum of absolute values of the atomic spin population on the atoms of the m -N- Φ -N moiety ($\Sigma|\rho_i|$) (Table 1; Fig. S2†). A higher

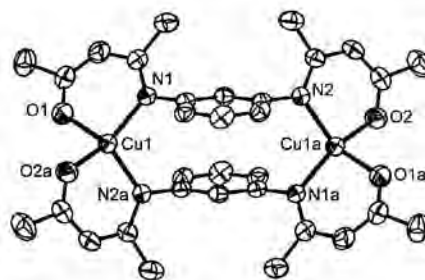
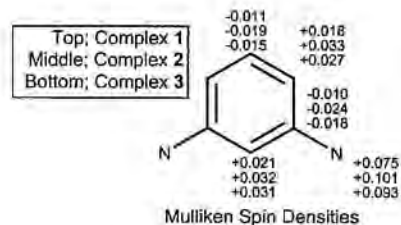


Fig. 1 ORTEP (50%) of $[\text{Cu}_2(\text{L}3)_2]$ (**3**). H-atoms are not shown. Only non C-atoms are labeled. Cu–O: 1.912(3) and 1.907(3) Å; Cu–N: 1.958(3) and 1.962(3) Å; N–Cu–N: 105.6(1)°; O–Cu–O: 88.3(1)°; O–Cu–N: 94.1(1) to 145.2(1)°. Atoms labelled 'a' have been generated with $[-x, -y, -z]$.

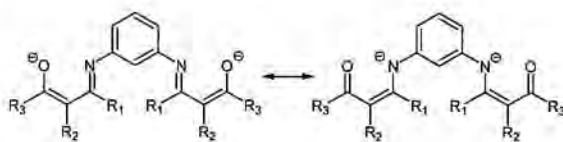
transfer of spin density is associated with a better interaction between the HOMO orbitals of the bridging ligand and the SOMO orbitals of the copper(II) ions.

Experimental support for the validity of this theoretical prediction was obtained from the synthesis of a new dinuclear copper(II) complex using the ligand H₂L3 (Scheme 1) already known in the literature.¹² A $[\text{Cu}^{II}_2]$ complex of this ligand was predicted in the above calculation to have enhanced ferromagnetism ($J = +7.5 \text{ cm}^{-1}$, model **B** in Table 1). The reaction of H₂L3 with $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ in 1 : 1 molar ratio in methanol affords the compound $[\text{Cu}_2(\text{L}3)_2]$ (**3**)† as purple crystals.‡ Ligand L3²⁻ bridges and chelates two Cu^{II} ions to form a centrosymmetric complex (Fig. 1) where the N₂O₂ environment around each Cu^{II} center is half way between SP and T_d. The intramolecular Cu...Cu distance in **3** is 7.266 Å, whereas the shortest intermolecular vector joining two metals is 6.98 Å. The m -phenylene rings of the ligands are parallel to each other but mutually shifted, as in the case of complex **1**.

The $\chi_M T$ vs. T plot of **3** (Fig. 2, χ_M is the molar paramagnetic susceptibility) at room temperature is $0.87 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, close to the value of two non-interacting Cu^{II} ions. Upon cooling, $\chi_M T$ increases to reach $1.01 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ near 10 K and then decreases down to $0.77 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ at 2 K. This shows that the Cu^{II} ions within **3** are coupled ferromagnetically, as theoretically expected. The decrease of $\chi_M T$ upon cooling below 10 K is due to either intermolecular interactions and/or zero-field splitting (ZFS). These low-temperature effects were not observed in previously reported



Scheme 3



Scheme 4

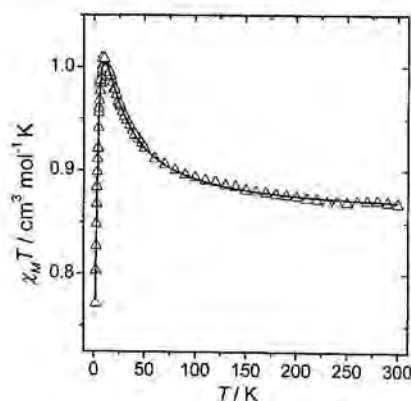


Fig. 2 Plot of $\chi_M T$ vs. T per molecule of $[\text{Cu}_2(\text{L}3)_2]$ (**3**) and fit (solid line, see text).

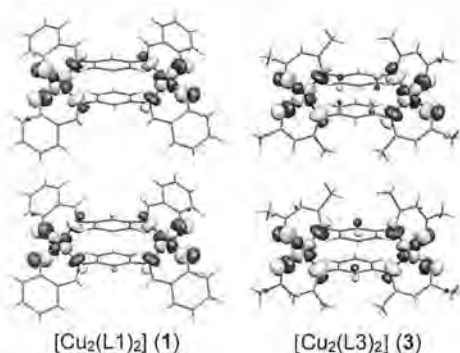
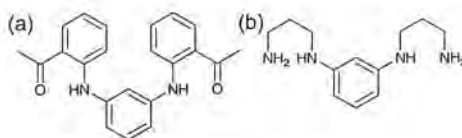


Fig. 3 Representation of the two SOMOs for $[\text{Cu}_2(\text{L}1)_2]$ (1) and $[\text{Cu}_2(\text{L}3)_2]$ (3), from DFT calculations.

ferromagnetic complex **2**.⁶ The magnetization data for **3**, at 2 K (Fig. S3†) are not matched by the Brillouin function for an $S = 1$ state with $g = 2.13$. The best simulation of the EPR spectrum of **3** gives negligible ZFS parameters (Fig. S4†). Thus, the pronounced decrease of $\chi_M T$ at low temperature must be due to intermolecular interactions. The presence of Na^+ ions in complex **2** separating the molecules might explain the differences between **2** and **3** in low temperature behaviour. The fit of the susceptibility data of **3** to the Bleaney–Bowers equation (for the Hamiltonian $H = -JS_1S_2$) gives $J = +14.56 \text{ cm}^{-1}$, J' (intermolecular) = -0.98 cm^{-1} and $g = 2.13$ (in agreement with the EPR value). This coupling, exceptionally strong for two Cu^{II} ions separated by 7.266 \AA , is very similar to that reported for complex **2**,⁶ where J is $+16.8 \text{ cm}^{-1}$ and the $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ distance is 6.8 \AA . Also, it shows that the predicted trend for this ligand was correct. The fact that the experimental value is even higher than the predicted one indicates that the mere structural parameters might also have an influence on the calculated J . Indeed, a new DFT calculation now using the geometry as obtained crystallographically for **3** yielded $J = +14.5 \text{ cm}^{-1}$ (model G in Table 1), in perfect agreement with the value found experimentally. The Mulliken population analysis for **3** resulting from these new calculations (Scheme 3) shows again an increased presence of spin density on the linker with respect to complex **1**. In Fig. 3 are represented the two single occupied molecular orbitals (SOMOs) calculated for **1** and **3**, showing the difference in contribution of the aromatic bridge to the coupling.

From the above experimental and theoretical results it is concluded clearly that the electronic properties of the ligand have an important influence on the strength of the coupling, a fact that is manifested in the increased spin density on the atoms of the central link.

This study shows that a properly designed ligand system can provide access to enhanced ferromagnetism. Calculations using a model with a hypothetical ligand designed to greatly favour concentration of charge on the atoms taking part in the bridge, (*m*-phenylene-bis(1,3-diaminopropane), Scheme 5(b), Fig. S1†) predict J values as high as $+325 \text{ cm}^{-1}$. In this case, there are not energetically attainable resonance forms allowing delocalization of the negative charge (generated upon deprotonation) to the outer parts of the ligand. Such strong ferromagnetic coupling between two copper(II) ions has never been observed experimentally up to now.



Scheme 5

In conclusion, DFT studies show that the *m*-N- Φ -N bridge in Cu^{II} -bridge- Cu^{II} complexes is a (potentially) strong ferromagnetic coupler. An analysis of the spin density suggests that its efficiency is associated with the participation of the *m*-N- Φ -N part of the ligand of the molecular orbitals determining the spin distribution. This can be controlled experimentally by playing with the substituents attached to the backbone of the ligand using synthetic tools: the newly synthesized dinuclear copper(II) complex (**3**) proves the validity of this idea. Our theoretical predictions indicate that a good choice of the chelating moiety linked to the central benzene group would make it possible to reach J values of up to $+325 \text{ cm}^{-1}$. A great challenge is thus now offered to experimental chemists.

Notes and references

† Elemental Anal. % Calcd (Found) for **3**: C, 57.56 (57.45); H, 5.43 (5.52); N, 8.39 (8.28).

§ Crystal data for **3**: $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4\text{Cu}_2$, $M_w = 667.75$, orthorhombic, *Pbcu*, $a = 8.969(2)$, $b = 17.068(3)$, $c = 19.951(4) \text{ \AA}$, $V = 3054.2(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.452 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 1.435 \text{ mm}^{-1}$, $R = 0.039$, $wR = 0.042$. CCDC 265565. See <http://dx.doi.org/10.1039/b510074g> for crystallographic data in CIF or other electronic format.

- O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, New York, 1993.
- T. Ishida, S. Mitsubori, T. Nogami, N. Takeda, M. Ishikawa and H. Iwamura, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 7059.
- J. A. Crayston, J. N. Devine and J. C. Walton, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 7829.
- S. S. Tandon, L. K. Thompson, M. E. Manuel and J. N. Bridson, *Inorg. Chem.*, 1994, **33**, 5555.
- E. F. Hasty, L. J. Wilson and D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 1834.
- I. Fernandez, R. Ruiz, J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, X. Ottenwaelder, Y. Journaux and M. C. Muñoz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 3039.
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, *GAUSSIAN 03*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648.
- A. Schafer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 2571.
- E. Ruiz, J. Cano, S. Alvarez and P. Alemany, *J. Comput. Chem.*, 1999, **20**, 1391.
- D. Y. Jeter and W. E. Hatfield, *Inorg. Chim. Acta*, 1971, **6**, 440.
- L. C. Nathan and C. A. Traina, *Polyhedron*, 2003, **22**, 3213.