

# SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA Y MAGNETIZACIÓN DE DÍMEROS DE NÍQUEL

M. Massa,

Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura, Universidad Nacional de Rosario,  
Avenida Pellegrini 250, (2000) Rosario.

R. Calvo

Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, Universidad Nacional del Litoral, Instituto Nacional de Tecnología Química (INTEC), (CONICET-UNL), Güemes 3450, Casilla de Correo 530, (3000) Santa Fe.

Los sistemas magnéticos más simples son dímeros, donde pares de iones con espines desapareados se acoplan por intercambio y están aislados magnéticamente entre sí. El método de Ginsberg *et al.* aproxima convenientemente las interacciones y se utiliza para analizar datos experimentales en dímeros de Ni (II) con espín  $s = 1$ . Su uso tiene fuertes limitaciones debidas al método perturbativo usado. En este trabajo introducimos un método numérico que considera el efecto del campo magnético, los desdoblamientos de campo ligante y el acoplamiento de intercambio entre los iones en forma exacta y, usando técnicas de campo efectivo, el acoplamiento de intercambio entre dímeros. Se mostrará su utilidad para el análisis de curvas experimentales de susceptibilidad magnética y de magnetización isotérmica. Se discuten las ventajas respecto de métodos existentes y su aplicación para evaluar pequeños acoplamientos interdiméricos.

## I. INTRODUCCIÓN

Los dímeros de Ni (II) ( $s = 1$ ), con una coordinación octahédrica distorsionada, se describen con el Hamiltoniano<sup>1</sup>:

$$H = -g_i \beta H \hat{S}_i - D(s_{1z}^2 + s_{2z}^2) - E(s_{1x}^2 + s_{2x}^2 - s_{1y}^2 - s_{2y}^2) - 2J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 - \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n J'_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (1)$$

Éste considera el efecto del campo magnético aplicado  $H$ , los desdoblamientos del campo fundamental  ${}^3A_2$  del Ni (II) debido al campo de los ligantes (términos  $D$  y  $E$ ), el acoplamiento de intercambio  $J$  (Heisenberg) entre los iones de Ni, caracterizados por  $\hat{s}_1$  y  $\hat{s}_2$  y el acoplamiento por intercambio  $J'_{ij}$  entre los dímeros con espín total  $\hat{S} = (\hat{s}_1 + \hat{s}_2)$ . Empleando la aproximación de campo molecular de Weiss, con acoplamiento entre los primeros  $z'$  vecinos, la ec. (1) se transforma en:

$$H = -g_i \beta H \hat{S}_i - D(s_{1z}^2 + s_{2z}^2) - E(s_{1x}^2 + s_{2x}^2 - s_{1y}^2 - s_{2y}^2) - 2J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 - 2z' J' \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (2)$$

El último término depende del campo magnético  $H$  a través de:

$$\langle \hat{S}_j \rangle = \sum_S \sum_{M_s} M_s \exp(-E(S, M_s) / kT) / Z,$$

siendo  $Z$  la función de partición,  $M_s$  y  $E(S, M_s)$  los autovalores de  $S_z$  y del Hamiltoniano (2), respectivamente. Como

$$E(S, M_s) = E_0(S, M_s) - g\beta H M_s - 2z' J' M_s \langle S_z \rangle$$

se introduce un problema de autoconsistencia en la evaluación de  $\langle S_z \rangle$ .

El método analítico de Ginsberg *et al.*<sup>2</sup> es el usado habitualmente para analizar los datos experimentales y derivar las propiedades magnéticas de estos complejos, evaluando los parámetros  $J$ ,  $D$  y  $z' J'$ <sup>3,4</sup>. Resuelve el problema del cálculo de  $\langle S_z \rangle$ , aproximando  $\exp(g\beta H M_s / kT)$  y  $\exp(2z' J' M_s \langle S_z \rangle / kT)$  por los términos de primer grado. De esta forma  $\langle S_z \rangle$  depende linealmente de  $H$ .

Esas aproximaciones, si bien permiten resolver el problema analíticamente, restringen la validez de los resultados a los casos donde  $H/T \ll k/g\beta M_s$  y  $T \gg 2M_s \langle S_z \rangle z' J' / k$ . Como consecuencia, esa solución analítica no describe la característica saturación de la curva de magnetización  $M(H)$  y la susceptibilidad resulta independiente de  $H$ .

Stebler *et al.*<sup>5</sup>, al analizar el complejo  $[Ni_2(en)_4 Br_2] Br_2$  intentaron corregir el modelo, con-

siderando una corrección Zeeman de segundo orden para campos  $H \parallel x$  y  $H \parallel y$ , la cual constituye una buena aproximación para  $T < 3K$  y  $H < 3T$ .

## II. MÉTODO NUMÉRICO

Para superar las limitaciones del modelo y extenderlo para considerar la aplicación de campos  $H$  grandes y el efecto de las distorsiones rómbicas ( $E \neq 0$ ) en la distribución de ligandos, se encara la solución numérica del Hamiltoniano (2). Como el interés está en explicar el problema inverso (de los experimentos extraer los parámetros magnéticos) enfatizamos aquí las características de ese tipo de análisis.

La introducción del término  $E$  impide un estudio perturbativo del problema y exige la diagonalización exacta de una matriz de energía  $9 \times 9$ . Para evaluar  $\langle \hat{S}_i \rangle$  en el término de interacción interdimerica se utiliza un método iterativo, con dos etapas:

1) Evaluación de  $\langle \hat{S}_i \rangle$  para un sistema de  $N/2$  dímeros aislados en presencia de un campo externo  $H$ . Para ello se construye la matriz de energía asociada al Hamiltoniano con la contribución de estructura fina y Zeeman, en la base acoplada  $\Psi_s^{M_s}$ , expresada en términos de los kets  $|M_{S_1}, M_{S_2}\rangle$  de dos iones con  $s = 1$ :

$$\begin{aligned} \Psi_2^{\pm 2} &= |\pm 1, \pm 1\rangle \\ \Psi_2^{\pm 1} &= (1/2)^{1/2} [ |0, \pm 1\rangle + |\pm 1, 0\rangle ] \\ \Psi_2^0 &= (1/6)^{1/2} [ 2|0, 0\rangle + |1, -1\rangle + |-1, 1\rangle ] \quad (3) \\ \Psi_1^{\pm 1} &= (1/2)^{1/2} [ |\pm 1, 0\rangle - |0, \pm 1\rangle ] \\ \Psi_1^0 &= (1/2)^{1/2} [ |1, -1\rangle - |-1, 1\rangle ] \\ \Psi_0^0 &= (1/3)^{1/2} [ |0, 0\rangle - |-1, 1\rangle - |1, -1\rangle ] \end{aligned}$$

La matriz de energía se diagonaliza utilizando el método de Jacobi, obteniendo los autovalores y autovectores para campos  $H$  en las direcciones  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Como los autoestados no constituyen una base para el operador  $\hat{S}_i$  se calcula su valor medio, utilizando la matriz densidad  $\rho$ :

$$\langle S_i \rangle = \text{traza}(S_i \rho) = \sum_j S_i^{(j)} \exp(-E_j / kT) / Z$$

donde

$$S_i^{(j)} = \langle j | S_i^{(j)} | j \rangle$$

es el elemento de matriz  $S_i$  en la base  $j$  de los autovalores de energía.

2) Cálculo de los autovalores de  $H$ , en forma iterativa, tomando como valor inicial de  $\langle \hat{S}_i \rangle$  el obtenido en la aproximación paramagnética. Finalmente se procede a calcular la magnetización y la susceptibilidad para campos  $H$  en las direcciones  $x$ ,  $y$ ,  $z$  y para un polvo.

## III. RESULTADOS Y CONCLUSIONES

### - MAGNETIZACIÓN ISOTÉRMICA

La magnetización calculada numéricamente muestra un comportamiento no lineal con  $H$  que tiende a la saturación para  $H/T$  grande. La solución analítica de Ginsberg, corresponde al tramo inicial de esta curva (Fig. 1).

La curva de magnetización varía en un rango de valores de  $J$  y satura para  $|J|$  mayores (Fig. 2), cuando sólo los niveles de energía con  $S = 2$  están poblados y distanciados del siguiente en  $\Delta E \gg kT$ , comportándose el dímero como un paramagneto con  $S = 2$ .

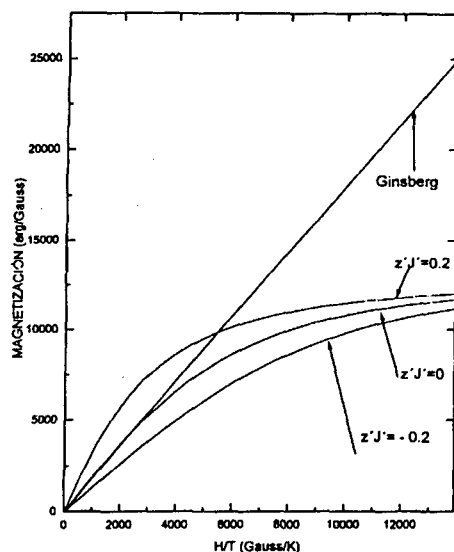


Fig. 1: Curva de magnetización para distintos valores de  $z'J'$  y la obtenida por el método de Ginsberg et al.

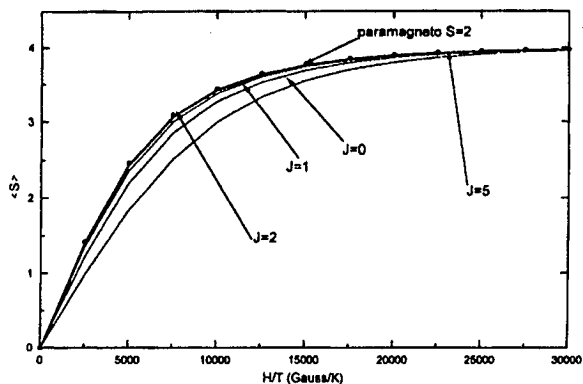


Fig. 2: Efecto del acoplamiento intradimérico  $J$  sobre la magnetización de complejos de  $Ni(II)$  y su comparación con la de un paramagneto con  $s = 2$ .

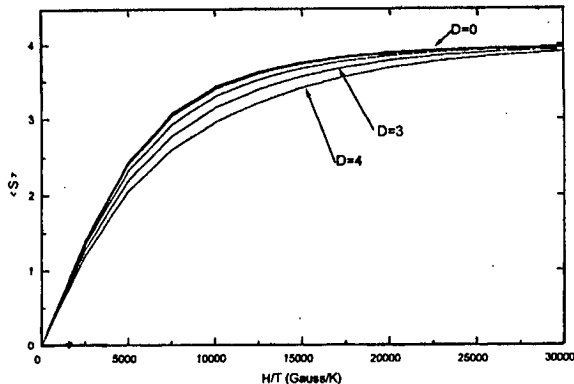


Fig. 3: Efecto del parámetro  $D$  sobre la magnetización de dímeros de  $Ni(II)$ .

El parámetro  $D$  participa como una interacción antiferromagnética no pudiendo identificarse su signo a partir de los datos de magnetización (Fig. 3). El parámetro  $E$  no afecta el comportamiento del sistema.

La magnetización depende fuertemente del intercambio interdimérico  $z'J'$ , determinando la rapidez con que se llega a la saturación. La pendiente inicial de la curva está fuertemente asociada con el acoplamiento interdimérico  $J'$  (Fig. 1): el campo externo  $H$  compite con el intercambio, rompiendo el arreglo antiferromagnético y reorientando el sistema.

Nuestros resultados indican que los datos de magnetización en función de  $H/T$  dan información fundamental para identificar cuali y cuantitativamente el intercambio interdimérico  $z'J'$  en estos sistemas.

#### - SUSCEPTIBILIDAD

Los resultados del método numérico confirman la validez del análisis de Ginsberg *et al.*<sup>3</sup> del momento magnético efectivo en función de  $(kT / |J|)$  para identificar el signo de  $J$ , pero restringe la discriminación sobre los valores de  $J'$  y  $D$  a campos magnéticos  $H \leq 1000$  G. Cuando el campo crece y para  $T \rightarrow 0$ , los dímeros se ordenan antiferromagnéticamente independientemente del valor de  $J'$  y de  $D$ .

El análisis del efecto de los distintos parámetros sobre la susceptibilidad del sistema muestra que:

a) a bajas temperaturas y para acoplamiento

ferromagnético ( $J > 0$ ), la susceptibilidad tiene un comportamiento variable en un rango de  $J$  y satura cuando éste aumenta;

b) los parámetros  $D$  y  $E$  participan como un acoplamiento antiferromagnético, independientemente del signo y determinan el máximo valor de la susceptibilidad que disminuye para  $|D|$  y  $|E|$  crecientes. La contribución es más importante para valores negativos de  $D$  y es independiente del signo de  $E$ .

c) la interacción interdimérica  $z'J' > 0$  provoca el desplazamiento de la  $X_{max}$  hacia valores mayores, con un efecto opuesto al atribuido a  $D$  y  $E$ . Ésto muestra que existe una fuerte competencia sobre el ordenamiento de la red entre la interacción con los primeros vecinos ( $z'J'$ ) y la estructura propia del dímero.

Se encuentra que existe una fuerte correlación entre los parámetros  $J$  y  $D$  impidiendo reconocer el signo de  $D$ , salvo cuando sea débil el acoplamiento intradimérico ( $J < 5K$ ).

#### REFERENCIAS

1. R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, (1986).
2. A. P. Ginsberg, M. E. Lines, *Inorg. Chem.*, **11**, 2289 (1972).
3. A. P. Ginsberg, R. L. Martin, R. W. Brookes, R. C. Sherwood, *Inorg. Chem.*, **11**, 2884 (1972).
4. K. O. Jung, C. J. O'Connor, R. L. Carlin, *Inorg. Chem.*, **18**, 804 (1979).
5. A. Stebler, H. Güdel, A. Furrer, J. Kjems, *Inorg. Chem.*, **21**, 380 (1982).