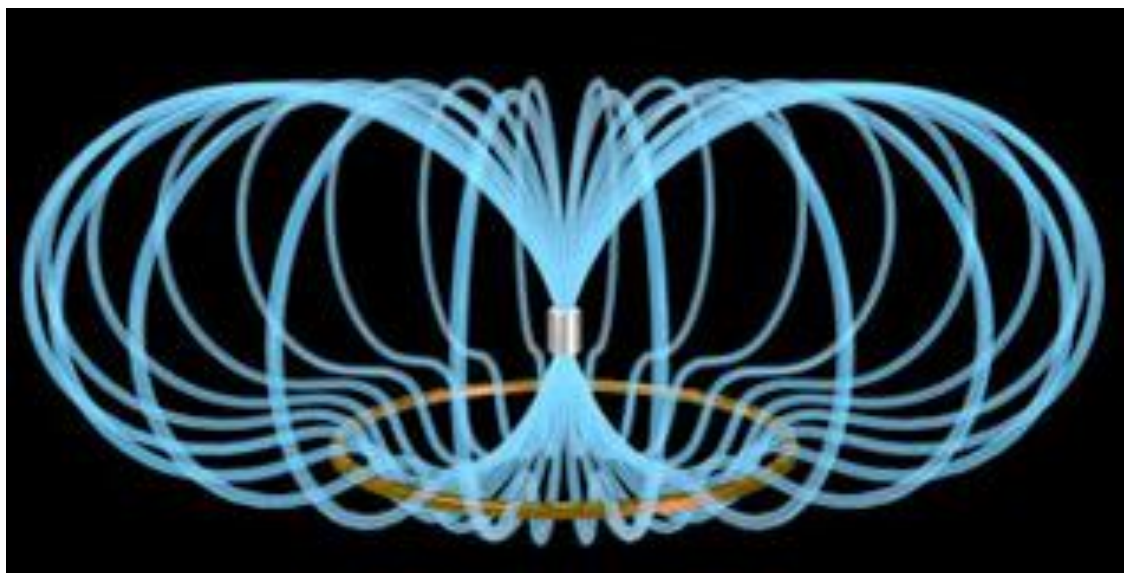


# Φυσικοχημικές, Φασματοσκοπικές και Βιοχημικές Μέθοδοι στην Βιοανόργανη Χημεία

## ΜΑΓΝΗΤΙΣΜΟΣ



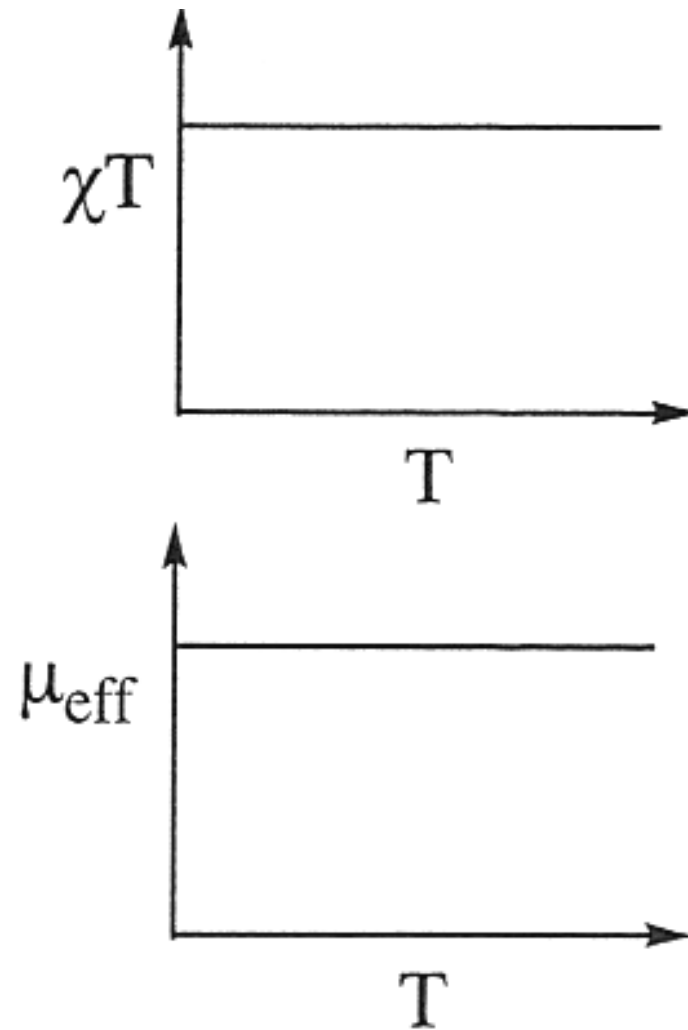
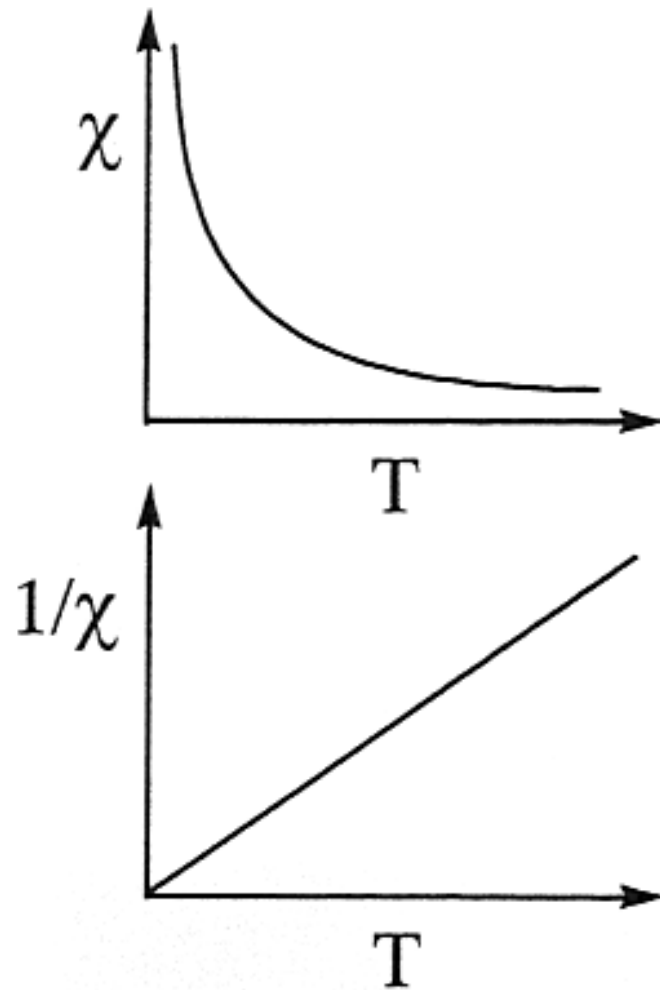
## ΔΔΜΠΣ «ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ»

# Βασικές Έννοιες Μαγνητισμού

## II

- Σιδηρομαγνητισμός, Αντισιδηρομαγνητισμός
- Αλληλεπίδραση ανταλλαγής,  $J$
- Spin ground-state
- Εξίσωση Van-Vleck, Μέθοδος Kambe Vector

Συμπεριφορά ενός «απομονωμένου» spin...δεν επικοινωνεί μαγνητικά με κάποιο άλλο spin

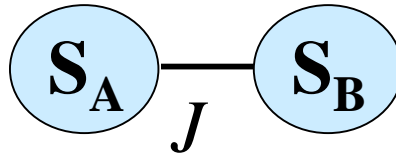


**Κλασσική Curie συμπεριφορά**

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828\sqrt{\chi T}$$

Θεωρούμε δύο spins τα οποία μπορούν να επικοινωνήσουν μεταξύ τους,  $S_A$  και  $S_B$

με  $S_A = S_B = 1/2$  (π.χ. ένα διπυρηνικό σύμπλοκο του  $\text{Cu(II)}$ ,  $3d^9$ )



Η μαγνητική επικοινωνία συμβολίζεται με  $J$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

### ΕΞΑΡΤΑΤΑΙ

1) φύση των μετάλλων (π.χ.  $\text{Ni(II)-Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)-Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(III)-Fe(III)}$ )

2) αριθμό οξειδωσης των μετάλλων (π.χ.  $\text{Mn(II)-Mn(II)}$ ,  $\text{Mn(II)-Mn(III)}$ , ...)

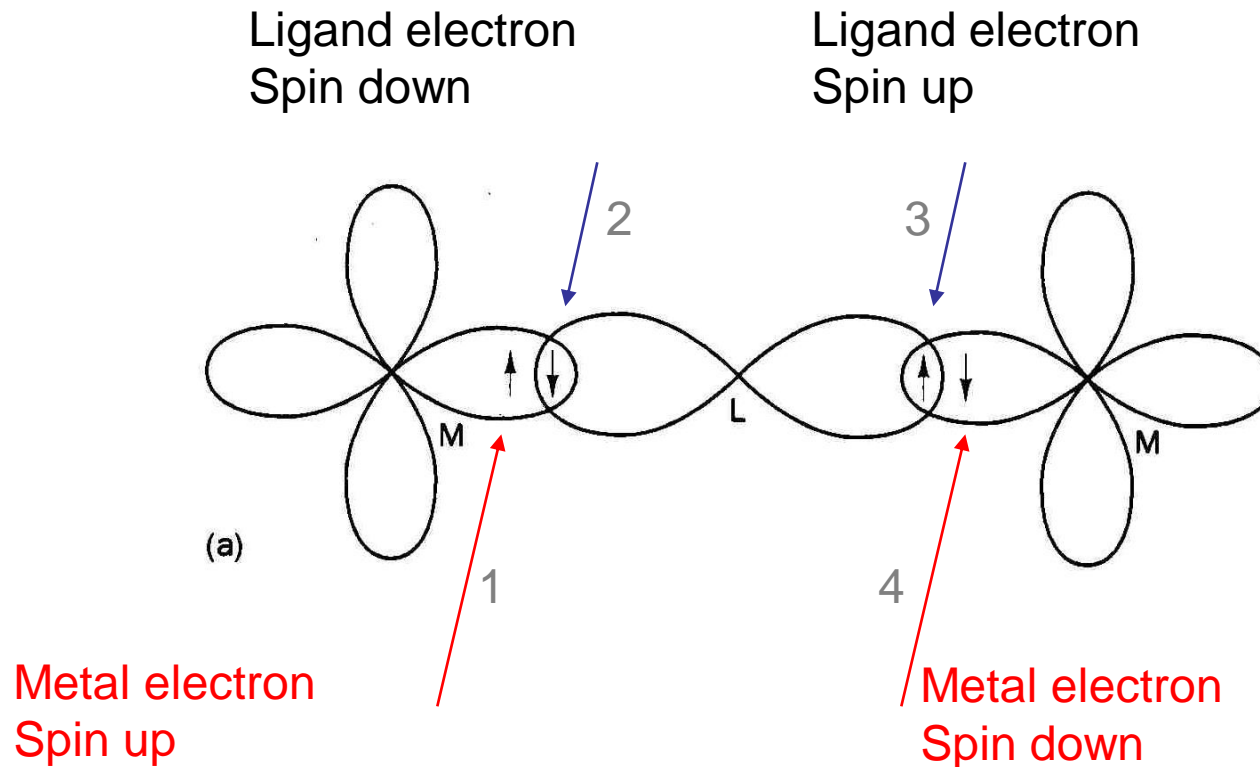
3) φύση και γεωμετρικές παραμέτρους της χημικής γέφυρας μεταξύ των μετάλλων (π.χ.

Τα 2 μέταλλα

γεφυρώνονται από  $-\text{COO}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  ή οποιαδήποτε γέφυρα βάσης κατά Lewis

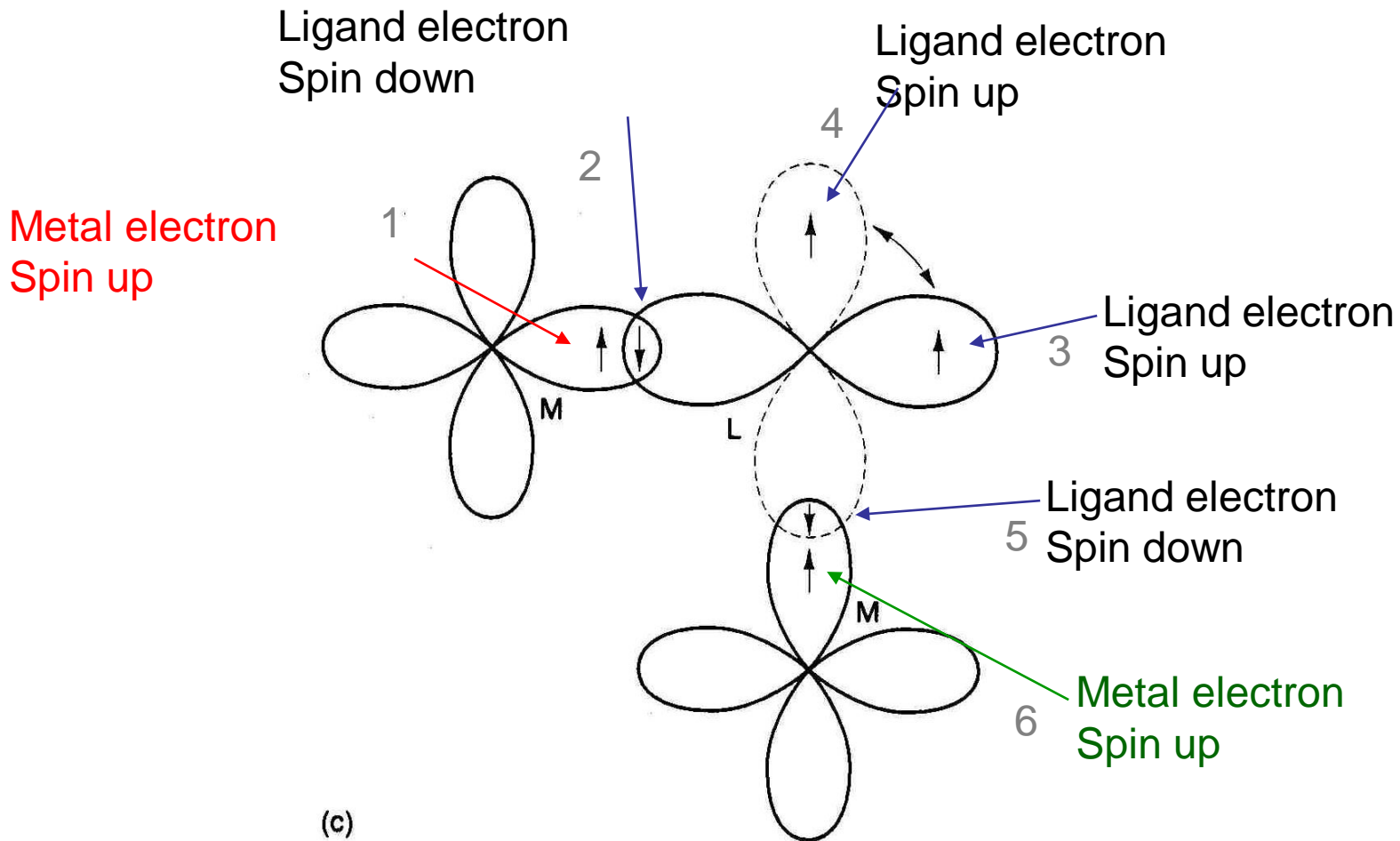
με το ΠΟΛΥ μέχρι 3 άτομα  $\text{M-X-X-X-M}$

## Superexchange – two identical metal centres, 180°



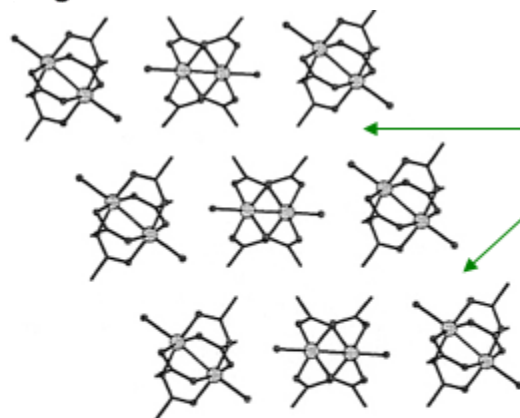
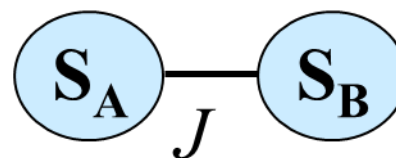
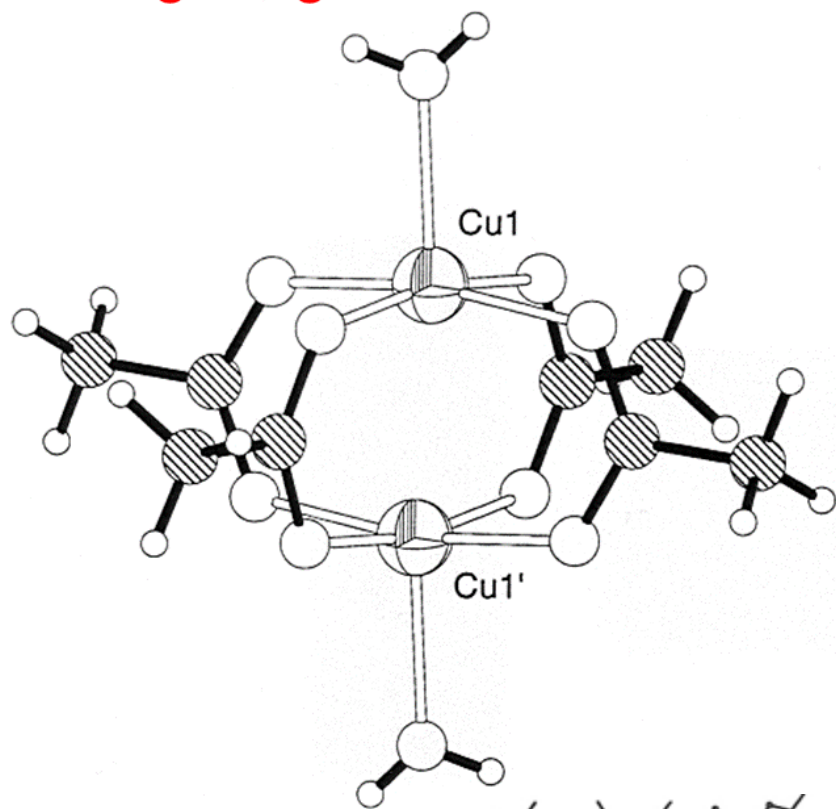
The result of this arrangement is that the coupling between the two metal ions is **antiferromagnetic** (αντίρροπα spins ή “αντιπαράλληλα”)

# Superexchange – angle of the M-O-M bond, 90°



The result of this arrangement is that the coupling between the two metal ions is **ferromagnetic (ομόρροπα spins “παράλληλα”)**

# strong magnetic interaction within the cluster



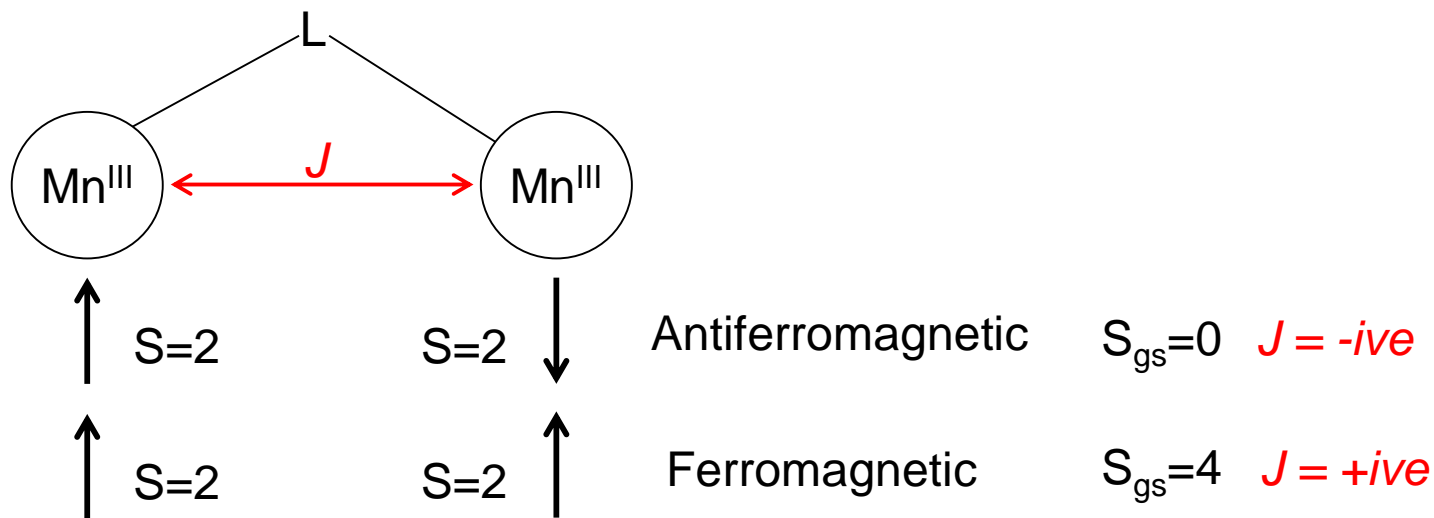
negligible magnetic interaction  
between clusters  
- magnetically dilute

molecular packing

Think what spin states are possible...



\*magnetic exchange occurs through the bridging organic ligands, & comes in 2 forms:



For a molecule containing 6  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ions the maximum possible spin state is:

$$S = 6 \times 2 = 12$$

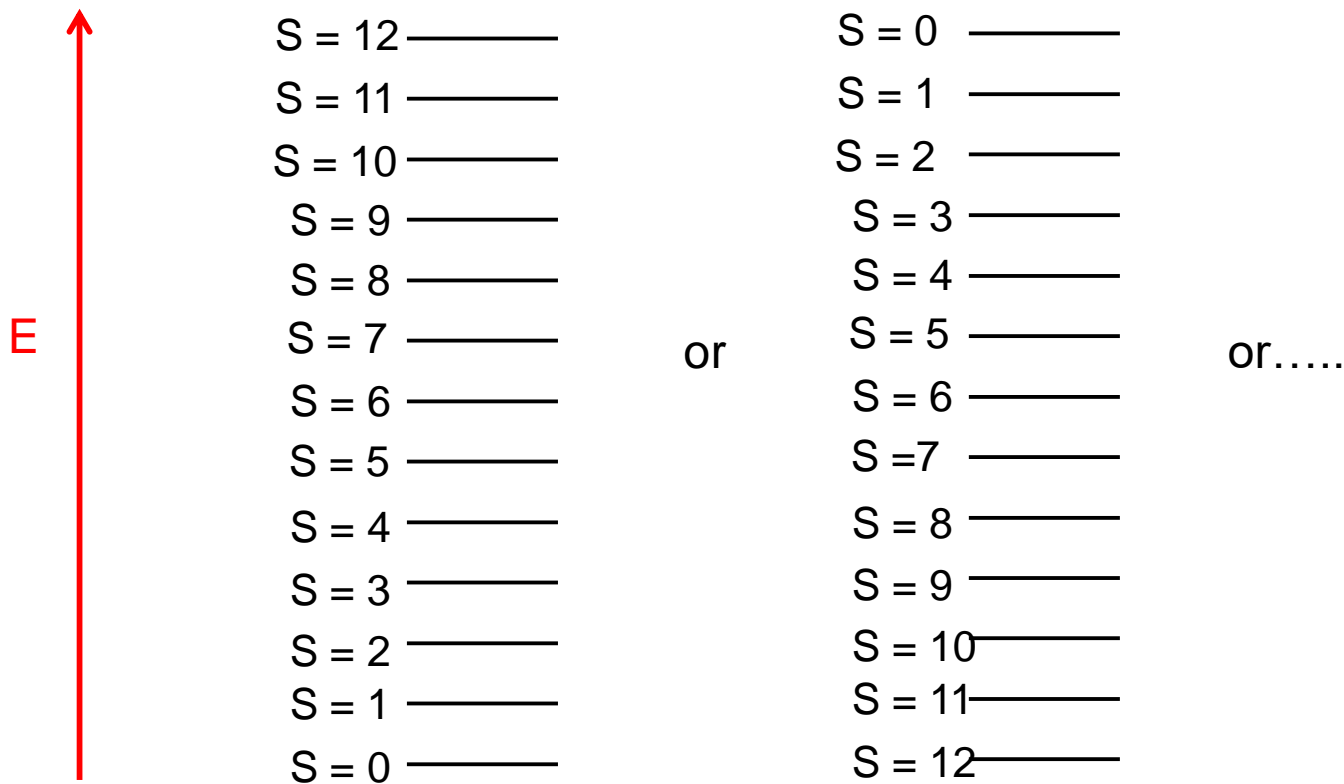
**The minimum possible spin state is given by subtracting 1 from  $S_{\text{max}}$  until you reach  $S=0$  or  $S=1/2$ . i.e.  $S = 0$**



But, we must remember that all the spins states in between also exist and simply form an energy scale.....

i.e. possible S states for an  $Mn^{III}_6$  complex are: 12, 11, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0 – and they all exist.

What we are trying to do by measuring the ‘magnetism’ of our sample is figure out in what order (in the energy scale) they appear. i.e.



Luckily we are only really concerned with the ground state value....

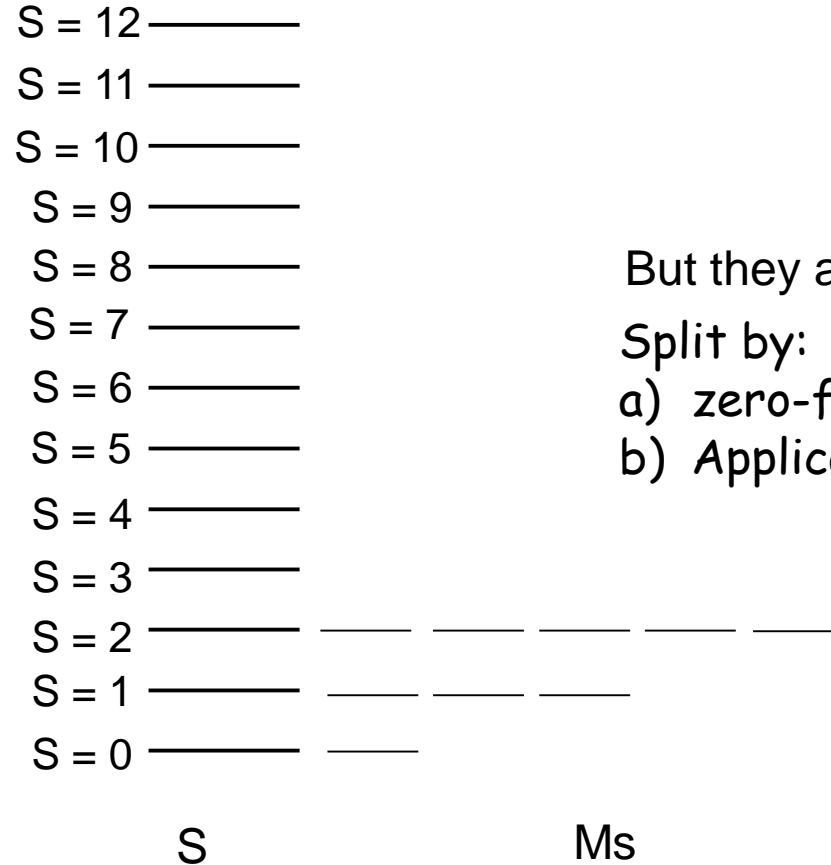
NB: Each of these S states is split in  $2S+1$   $M_s$  states ( $+S, +S-1, \dots, -S$ )

So, the  $S=1$  state has  $M_s = +1, 0, -1$

the  $S=2$  state has  $M_s = +2, +1, 0, -1, -2$

the  $S=12$  state has  $M_s = \pm 12, \pm 11, \pm 10, \pm 9, \pm 8, \pm 7, \pm 6, \pm 5, \pm 4, \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$

In theory all the  $M_s$  states of a given S state are degenerate:

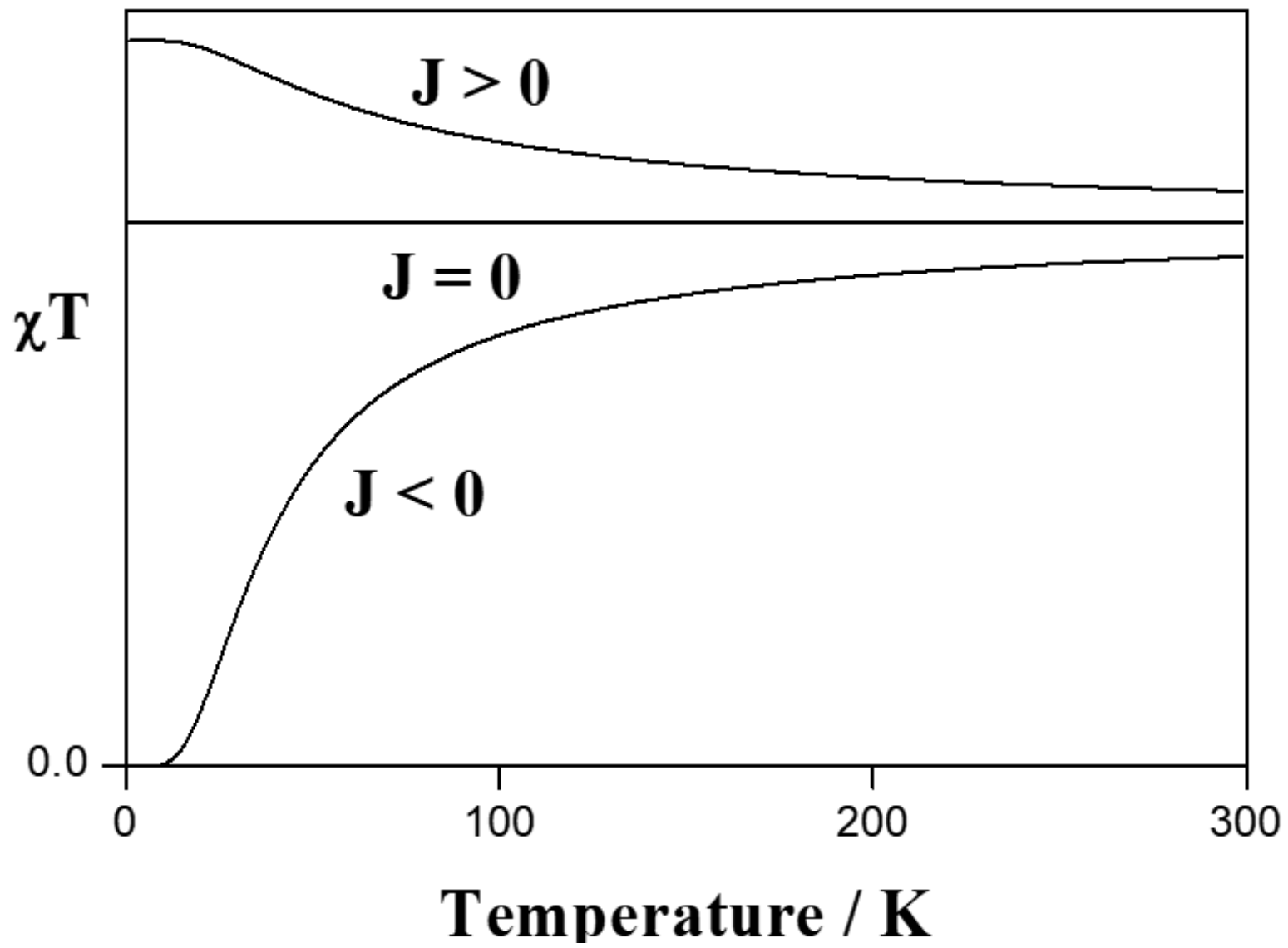


But they are not!

Split by:

a) zero-field splitting (SOC)

b) Application of H



Ας προσπαθήσουμε να «επιλύσουμε» το μαγνητικό σύστημα  
που προκύπτει  
από ένα διπυρηνικό σύμπλοκο του Cu(II)...

# *Don't Panic!*

The exchange interaction can be represented by a spin Hamiltonian  $\hat{H}$  (only involves the SPIN operators,  $\hat{S}$ )

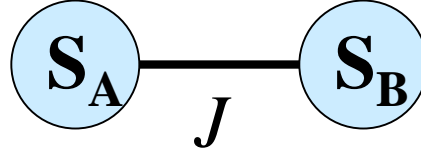
The Heisenberg spin Hamiltonian

$$\hat{H} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j$$

Remember that  $\hat{H}\Psi = E\Psi$

*i.e.* the spin Hamiltonian operates on the spin part of the wavefunction → relative energies of the spin states

## Exchange Coupling – two $S=1/2$ spins



$$\hat{H} = -2J\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B$$

The coupling constant  $J$  is negative if the spins are paired, and positive if the spins parallel

e.g.  $S_A = S_B = 1/2$

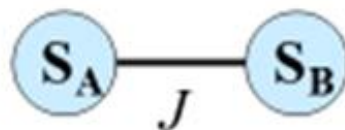
The spins states,  $S_{total}$  are  $S_A + S_B, S_A + S_B - 1, \dots, S_A - S_B$

Here,  $S_{total} = 1$  (with  $M_s = +1, 0 -1$ ) and  $S_{total} = 0$  (with  $M_s = 0$ )

$S_{total}$  is sometimes referred to as  $S'$  or just  $S$ , i.e.  $S=1$ , and 0

## Exchange Coupling – two $S=1/2$ spins

$$\hat{H} = -2J\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B$$



The Hamiltonian is used to calculate the energies of the different spin states – firstly, we need to rearrange into a more useable form

(spin operator)<sup>2</sup> 

Exploit the quantum mechanical result that operation of  $\hat{S}^2$  on a spin state described by the quantum number  $S$  is:

$$\hat{S}^2 |S\rangle = S(S+1) |S\rangle$$

If we can transform  $\hat{H}$  into a function of *squares of spin operators*, then can derive energies of spin states in terms of spin quantum numbers that we know

## Exchange Coupling – two $S=1/2$ spins

$$\hat{S}' = \hat{S}_A + \hat{S}_B$$

$$\hat{S}' = \text{total spin state}$$

square both sides

$$\Rightarrow \hat{S}'^2 = (\hat{S}_A + \hat{S}_B)^2 = \hat{S}_A^2 + \hat{S}_B^2 + 2\hat{S}_A \hat{S}_B \quad \text{rearrange}$$

$$\Rightarrow \underline{2\hat{S}_A \hat{S}_B} = \hat{S}'^2 - \hat{S}_A^2 - \hat{S}_B^2$$

$$\hat{H} = -2J \underline{\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B}$$



$$\Rightarrow \hat{H} = -J(\hat{S}'^2 - \hat{S}_A^2 - \hat{S}_B^2)$$

## Exchange Coupling – two $S=1/2$ spins

$$\Rightarrow \hat{H} = -J(\hat{S}'^2 - \hat{S}_A^2 - \hat{S}_B^2)$$

$$\left\{ \text{remember that } \hat{S}'^2 |S\rangle = S(S+1) |S\rangle \right\}$$

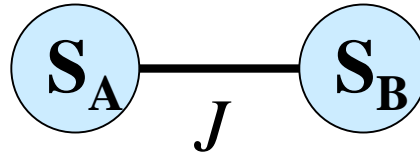
then the energy of total spin states from operation of  $\hat{H}$  on  $|S', S_A, S_B\rangle$  is given by:

$$E(S') = -J[S'(S'+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)]$$

$$\text{or } E(S) = -J[S_{total}(S_{total}+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)]$$



## Exchange Coupling – two $S=1/2$ spins



$$E(S) = -J[S_{total}(S_{total}+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)]$$

Here  $S_A = S_B = 1/2$  and  $S_{total} = 1$  or  $0$

$$E(S=1) = -J[2 - 0.75 - 0.75]$$

$$E(S=1) = -1/2J$$

$$E(S=0) = -J[0 - 0.75 - 0.75] \quad E(S=0) = +3/2J$$

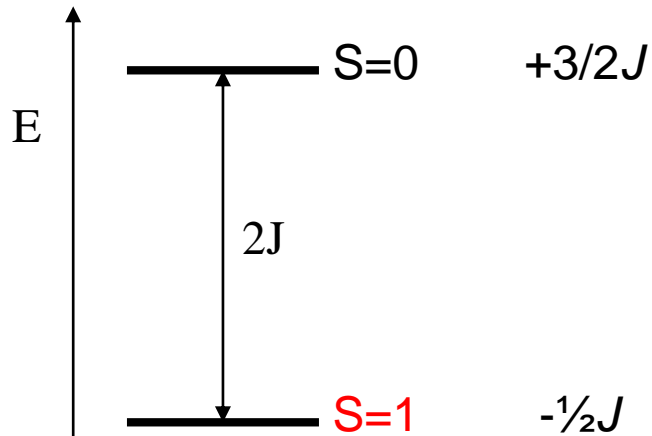
**The energy gap  $E(S=0) - E(S=1) = 2J$**

# Exchange Coupling – two $S=1/2$ spins

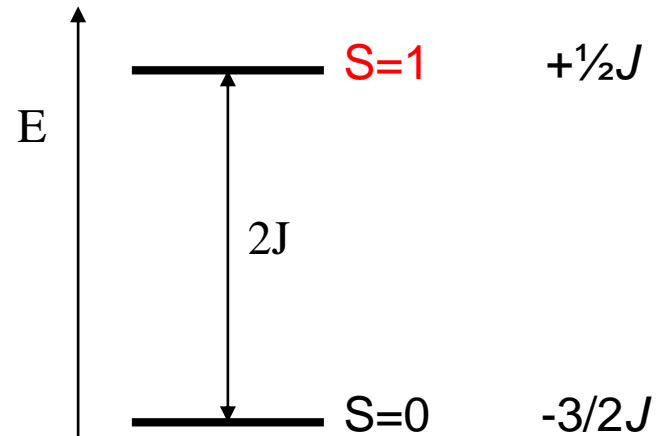
$$E(S=1) = -1/2J \text{ and } E(S=0) = +3/2J$$

The energy gap  $E(S=0) - E(S=1) = 2J$

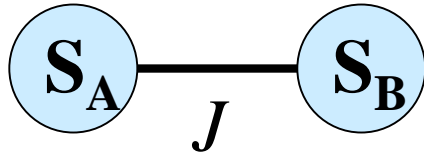
Ferromagnetic exchange  
J is +ve



Antiferromagnetic exchange  
J is -ve



## Exchange Coupling – two **S=1** spins



$$\hat{H} = -2J\hat{S}_A \cdot \hat{S}_B$$

e.g. two Ni(II) ions,  $S_A = S_B = 1$

$$S_{total} = S_A + S_B, S_A + S_B - 1, \dots, S_A - S_B$$

$$S_{total} = 2, 1, 0$$

$$E(S) = -J[S_{total}(S_{total}+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)]$$

$$E(S=2) = -J[6 - 2 - 2] = -2J$$

$$E(S=1) = -J[2 - 2 - 2] = +2J$$

$$E(S=0) = -J[0 - 2 - 2] = +4J$$

# Χρήση της Μεθόδου Kambe Vector για την Εξαγωγή της Εξίσωσης Van Vleck



Αρχικά, υιοθετούμε την χαμιλτονιανή:

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2) \quad (1)$$

Στην εξίσωση αυτή θέλουμε να φύγουν οι τελεστές, συνεπώς:

Ισχύει  $\hat{S}_T = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$  Συνεπώς το  $S_T$  παίρνει τιμές  $S_T = 1, 0$

Υψώνοντας την σχέση στο τετράγωνο και με την χρήση της ταυτότητας  $(a+b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$

Προκύπτει:

$$(\hat{S}_T)^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 = (\hat{S}_1)^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + (\hat{S}_2)^2 \quad (2)$$

Γνωρίζουμε ότι  $(\hat{a})^2 = a(a+1)$  επομένως η σχέση (2) γίνεται:

$$\Rightarrow S_T(S_T + 1) = S_1(S_1 + 1) + S_2(S_2 + 1) + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$$

$$\Rightarrow 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = S_T(S_T + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1) \quad (3)$$

Από τις σχέσεις 1 και 3 προκύπτει τελικά,

$$\hat{H} = -J[S_T(S_T + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)] \quad (4)$$

Επειδή  $S_1 = S_2$  απλοποιείται η εξίσωση (4) και προκύπτει:

$$\hat{H} = -J[S_T(S_T + 1) - 2S(S + 1)] \text{ όπου } S = \frac{1}{2} \quad (5)$$

Από την εξίσωση (5) βρίσκουμε την ενέργεια  $E_{ST}$  για κάθε κατάσταση  $S_T$ .

$$\text{Για } S_T = 1 \text{ και } S = \frac{1}{2} \text{ έχουμε: } E_{ST} = -J \cdot [1 \cdot (1+1) - 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2} + 1)] = -J \cdot [2 - \frac{3}{2}] = -\frac{1}{2}J$$

$$\text{Για } S_T = 0 \text{ και } S = \frac{1}{2} \text{ έχουμε: } E_{ST} = -J \cdot [0 \cdot (0+1) - 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot (\frac{1}{2} + 1)] = -J \cdot [-\frac{3}{2}] = +\frac{3}{2}J$$

**Για να επιβεβαιώσουμε την ορθότητα του μοντέλου που ακολουθείται, ελέγχουμε εάν το άθροισμα  $\sum E_{ST}(2S_T + 1)$  είναι ίσο με το μηδέν.**

$$\text{Για } S_T = 1 \text{ και } E_{ST} = -\frac{1}{2}J \text{ έχουμε: } E_{ST}(2S_T + 1) = -\frac{1}{2}J \cdot (2 \cdot 1 + 1) = -\frac{3}{2}J$$

$$\text{Για } S_T = 0 \text{ και } E_{ST} = +\frac{3}{2}J \text{ έχουμε: } E_{ST}(2S_T + 1) = +\frac{3}{2}J \cdot (2 \cdot 0 + 1) = +\frac{3}{2}J$$

$$\text{Συνεπώς, } \sum E_{ST}(2S_T + 1) = -\frac{3}{2}J + \frac{3}{2}J = 0$$

Σχέση μαγνητικής επιδεκτικότητας συναρτήσει του σπιν,  $S$ ,  
μιας ένωσης

## Bleaney-Bowers eqn

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \cdot \sum \frac{S_T(S_T+1)(2S_T+1)e\{-E(S_T)/kT\}}{(2S_T+1)e\{-E(S_T)/kT\}}$$

Στην συνέχεια, εφαρμόζουμε την κατανομή Maxwell-Boltzmann για το διπυρηνικό σύμπλοκο του Χαλκού (II):

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \cdot \sum \frac{S_T(S_T+1)(2S_T+1)e^{\frac{-E_{S_T}}{kT}}}{(2S_T+1)e^{\frac{-E_{S_T}}{kT}}} \quad (6)$$

Θέτουμε τον όρο,  $C = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT}$

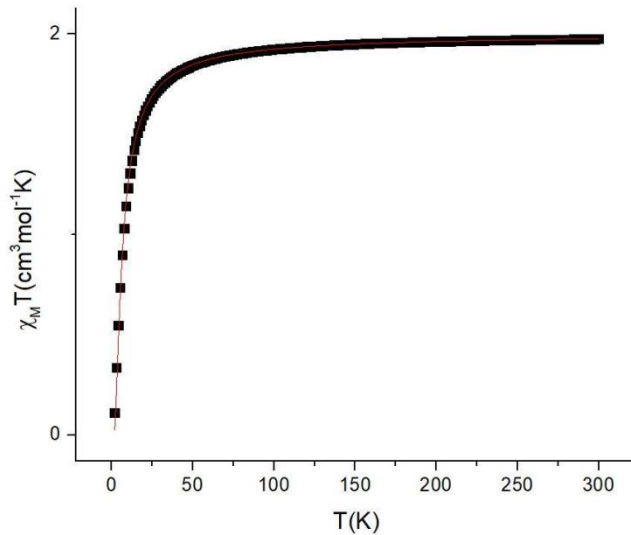
Οπότε προκύπτει η εξίσωση 7,

$$\chi = C \cdot \sum \frac{S_T(S_T+1)(2S_T+1)e^{\frac{-E_{S_T}}{kT}}}{(2S_T+1)e^{\frac{-E_{S_T}}{kT}}} \quad (7)$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση 7 τις τιμές  $S_T$  και τις αντίστοιχες τιμές  $E_{S_T}$  που υπολογίσαμε προηγουμένως, προκύπτει:

$$\chi = C \cdot \frac{\left(6 \cdot e^{\frac{+\frac{1}{2}J}{kT}}\right)}{\left(e^{\frac{-\frac{3}{2}J}{kT}} + 3 \cdot e^{\frac{+\frac{1}{2}J}{kT}}\right)} \quad (8)$$

Εφαρμόζοντας την εξίσωση 8 στις πειραματικές τιμές προέκυπτει το διάγραμμα που φαίνεται στην Εικόνα.



Από τη συγκεκριμένη μέθοδο  
μπορεί να υπολογιστεί η  
παράμετρος ανταλλαγής, J.

Χρήση **Origin**

Με **ανάλογο τρόπο** υπολογίζονται οι εξιδώσεις Van Vleck για τα διπυρηνικά σύμπλοκα του Cu(II) και του Mn(III).

Για το  $[\text{Ni}^{\text{II}}_2]$  :

$$\chi = C \cdot \frac{(30 \cdot e^{\frac{+2J}{kT}} + 6 \cdot e^{\frac{-2J}{kT}})}{(5 \cdot e^{\frac{+2J}{kT}} + 3 \cdot e^{\frac{-2J}{kT}} + e^{\frac{-4J}{kT}})}$$

Για το  $[\text{Mn}^{\text{II}}_2]$  :

$$\chi = C \cdot \frac{(180 \cdot e^{\frac{+2J}{kT}} + 84 + 30 \cdot e^{\frac{-6J}{kT}} + 6 \cdot e^{\frac{-10J}{kT}} + e^{\frac{-12J}{kT}})}{(9 \cdot e^{\frac{+2J}{kT}} + 7 + 5 \cdot e^{\frac{-6J}{kT}} + 3 \cdot e^{\frac{-10J}{kT}} + e^{\frac{-12J}{kT}})}$$



# Χρήση της Μεθόδου Kambe Vector για την Εξαγωγή της Εξίσωσης Van Vleck



Αρχικά, υιοθετούμε την χαμιλτονιανή:

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2) \quad (1)$$

Στην εξίσωση αυτή θέλουμε να φύγουν οι τελεστές, συνεπώς:

Ισχύει  $\hat{S}_T = \hat{S}_1 + \hat{S}_2 = 1+1 = 2$  Συνεπώς το  $S_T$  παίρνει τιμές  $S_T = 2, 1, 0$

Υψώνοντας την σχέση στο τετράγωνο και με την χρήση της ταυτότητας  $(a+b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$

Προκύπτει:

$$(\hat{S}_T)^2 = (\hat{S}_1 + \hat{S}_2)^2 = (\hat{S}_1)^2 + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 + (\hat{S}_2)^2 \quad (2)$$

Γνωρίζουμε ότι  $(\hat{a})^2 = a(a+1)$  επομένως η σχέση (2) γίνεται:

$$\Rightarrow S_T(S_T + 1) = S_1(S_1 + 1) + S_2(S_2 + 1) + 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$$

$$\Rightarrow 2\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2 = S_T(S_T + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1) \quad (3)$$

Από τις σχέσεις 1 και 3 προκύπτει τελικά,

$$\hat{H} = -J[S_T(S_T + 1) - S_1(S_1 + 1) - S_2(S_2 + 1)] \quad (4)$$

Επειδή  $S_1 = S_2$  απλοποιείται η εξίσωση (4) και προκύπτει:

$$\hat{H} = -J[S_T(S_T + 1) - 2S(S + 1)] \text{ όπου } S = 1 \quad (5)$$

Από την εξίσωση (5) βρίσκουμε την ενέργεια  $E_{S_T}$  για κάθε κατάσταση  $S_T$ .

Για  $S_T = 2$  και  $S = 1$  έχουμε:  $E_{S_T} = -J \cdot [2 \cdot (2+1) - 2 \cdot 1 \cdot (1+1)] = -J \cdot [6-4] = -2J$

Για  $S_T = 1$  και  $S = 1$  έχουμε:  $E_{S_T} = -J \cdot [1 \cdot (1+1) - 2 \cdot 1 \cdot (1+1)] = -J \cdot [2-4] = +2J$

Για  $S_T = 0$  και  $S = 1$  έχουμε:  $E_{S_T} = -J \cdot [0 \cdot (0+1) - 2 \cdot 1 \cdot (1+1)] = -J \cdot [-4] = +4J$

**Για να επιβεβαιώσουμε την ορθότητα του μοντέλου μας, ελέγχουμε εάν το άθροισμα  $\sum E_{S_T}(2S_T + 1)$  είναι ίσο με το μηδέν.**

Για  $S_T = 2$  και  $E_{S_T} = -2J$  έχουμε:  $E_{S_T}(2S_T + 1) = -2J \cdot (2 \cdot 2 + 1) = -10J$

Για  $S_T = 1$  και  $E_{S_T} = +2J$  έχουμε:  $E_{S_T}(2S_T + 1) = +2J \cdot (2 \cdot 1 + 1) = +6J$

Για  $S_T = 0$  και  $E_{S_T} = +4J$  έχουμε:  $E_{S_T}(2S_T + 1) = +4J \cdot (2 \cdot 0 + 1) = +4J$

Συνεπώς,  $\sum E_{S_T}(2S_T + 1) = -10J + 6J + 4J = 0$

Το άθροισμα τελικά μηδενίζεται, επιβεβαιώνοντας την ορθότητα του μοντέλου που ακολουθείται.

Στην συνέχεια, εφαρμόζουμε την κατανομή Maxwell-Boltzmann για το διπυρηνικό σύμπλοκο του Νικελίου

$$\chi = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \cdot \sum \frac{S_T(S_T+1)(2S_T+1)e^{-\frac{E_{S_T}}{kT}}}{(2S_T+1)e^{-\frac{E_{S_T}}{kT}}} \quad (6)$$

Θέτουμε τον όρο,  $C = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT}$

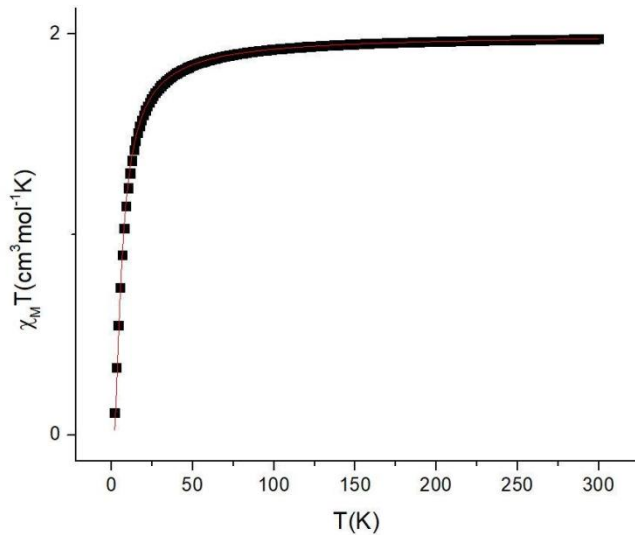
Οπότε προκύπτει η εξίσωση 7,

$$\chi = C \cdot \sum \frac{S_T(S_T+1)(2S_T+1)e^{-\frac{E_{S_T}}{kT}}}{(2S_T+1)e^{-\frac{E_{S_T}}{kT}}} \quad (7)$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση 7 τις τιμές  $S_T$  και τις αντίστοιχες τιμές  $E_{S_T}$  που υπολογίσαμε προηγουμένως, προκύπτει:

$$\chi = C \cdot \frac{\left(30 \cdot e^{\frac{+2J}{kT}} + 6 \cdot e^{\frac{-2J}{kT}}\right)}{\left(5 \cdot e^{\frac{+2J}{kT}} + 3 \cdot e^{\frac{-2J}{kT}} + e^{\frac{-4J}{kT}}\right)} \quad (8)$$

Εφαρμόζοντας την εξίσωση 8 στις πειραματικές τιμές προέκυπτει το διάγραμμα που φαίνεται στην Εικόνα.



**Από τη συγκεκριμένη μέθοδο  
μπορεί να υπολογιστεί η  
παράμετρος ανταλλαγής, J.**

Με ανάλογο τρόπο υπολογίζονται οι εξιδώσεις Van Vleck για τα διπυρηνικά σύμπλοκα του Cu(II) και του Mn(III).

$$\text{Για το [Cu}_2\text{]: } \chi = C \cdot \frac{\left(6 \cdot e^{\frac{+1}{2}J/kT}\right)}{\left(e^{\frac{-3}{2}J/kT} + 3 \cdot e^{\frac{+1}{2}J/kT}\right)}$$

$$\text{Για το [Mn}_2\text{]: } \chi = C \cdot \frac{\left(180 \cdot e^{\frac{+2J}{kT}} + 84 + 30 \cdot e^{\frac{-6J}{kT}} + 6 \cdot e^{\frac{-10J}{kT}} + e^{\frac{-12J}{kT}}\right)}{\left(9 \cdot e^{\frac{+2J}{kT}} + 7 + 5 \cdot e^{\frac{-6J}{kT}} + 3 \cdot e^{\frac{-10J}{kT}} + e^{\frac{-12J}{kT}}\right)}$$

Για το  $[\text{Co}^{\text{II}}_2]$  :

$$\chi = C \cdot \frac{\left( 84 \cdot e^{\frac{+9J}{kT}} + 30 \cdot e^{\frac{-3J}{kT}} + 6 \cdot e^{\frac{-11J}{kT}} \right)}{\left( 7 \cdot e^{\frac{+9J}{kT}} + 5 \cdot e^{\frac{-3J}{kT}} + 3 \cdot e^{\frac{-11J}{kT}} + e^{\frac{-15J}{kT}} \right)}$$

## Modeling Magnetic Data

To obtain a sensible fit of your magnetic data you need

- Good magnetic data
- A good magnetic model
- A robust optimization process



**Ferromagnetic impurity**

The enemy of the magnetochemist

**The metallic spatula !!!!**



**The good tool**



**Glass spatula**

you pollute your sample with a ferromagnetic impurity !!!!