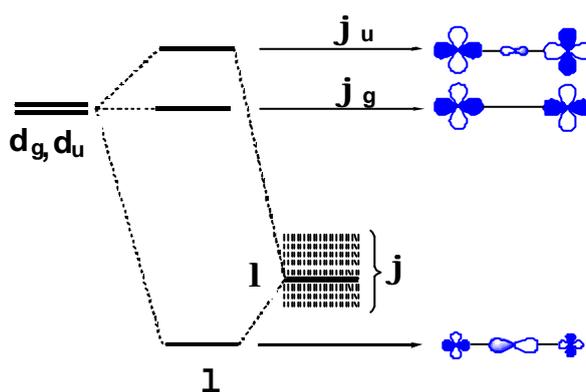


2.1 INTRODUCCIÓN

Las configuraciones incluidas en el método DDCI [1], descrito en el capítulo 1, permiten tener en cuenta los efectos físicos más significativos que contribuyen al acoplamiento magnético, un estudio detallado de los cuales se puede encontrar en la referencia [2]. Es necesario resaltar que cuando el metal tiene muchos electrones desapareados, es decir, para sistemas con CAS grandes, los espacios DDCI no son tratables. El objetivo es, de forma razonada, llegar a encontrar una alternativa al método DDCI intentando mantener la máxima calidad en los resultados pero disminuyendo la demanda computacional.

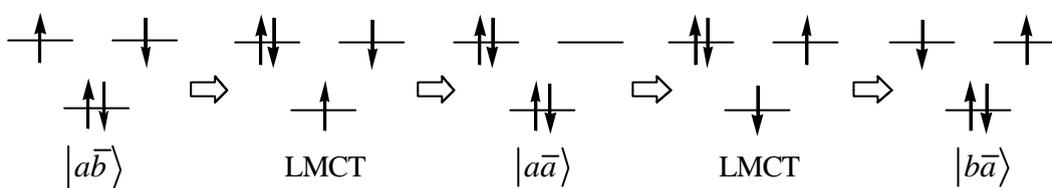
En el espacio DDCI para sistemas magnéticos, el CAS mínimo sólo contiene los orbitales magnéticamente activos y sus electrones y contempla las formas neutras y las iónicas del modelo de Anderson [3]. Sólo tiene en cuenta las interacciones a través del puente mediante la deslocalización de los orbitales activos hacia el ligando ya que éstos se obtienen a partir de un cálculo CASSCF. La figura 2.1 esquematiza dicha deslocalización.

Figura 2.1. Diagrama de orbitales moleculares donde se muestra la interacción entre los orbitales del metal y del ligando.



Como se ha comentado en el capítulo 1, el papel del ligando en el superintercambio fue puesto de relieve por Anderson [4], introduciendo a través de las configuraciones de transferencia de carga del ligando hacia el metal (LMCT) efectos de cuarto orden, como muestra el esquema de la figura 2.2.

Figura 2.2. Efectos de cuarto orden introducidos a través de las configuraciones de LMCT.

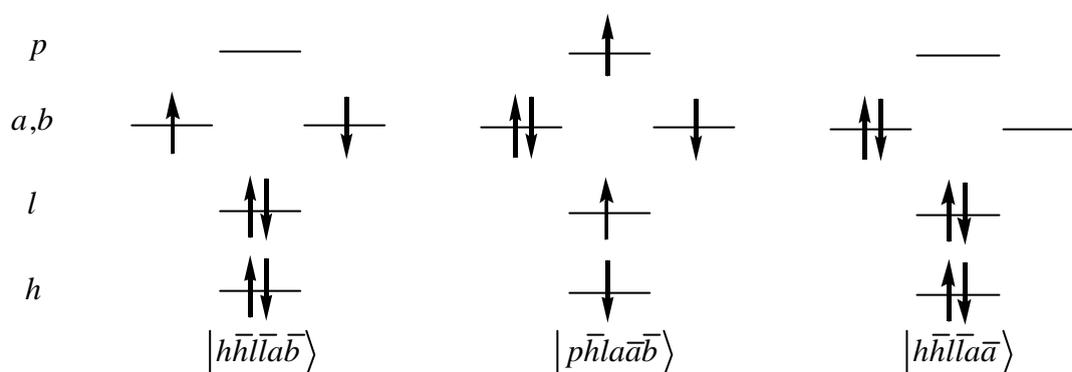


donde a y b son orbitales localizados ortogonales obtenidos por combinación de ϕ_g y ϕ_u .

El papel de las configuraciones LMCT en el acoplamiento magnético ha sido discutido en diversos estudios [5-10]. Añadiendo las monoexcitaciones al CAS mínimo, se añaden estas contribuciones, además de otros términos, pero su peso es muy bajo si se ha partido de orbitales CASSCF y el efecto en la constante de acoplamiento es insuficiente. La polarización dinámica de la distribución de carga de las configuraciones LMCT tiene un papel decisivo [11] en el acoplamiento. Estas contribuciones presentes en el espacio DDCI, no lo están en el espacio CAS mínimo*Simple ni tampoco en el DDCI2. Implican formalmente monoexcitaciones sobre las configuraciones LMCT, y por tanto, a tres orbitales inactivos. Su papel puede interpretarse a través de la corrección que introducen en la integral de salto, t , y por tanto en el intercambio cinético. El esquema de la figura 2.3 muestra que este tipo de determinantes introduce una corrección de

segundo orden a $t = \langle a\bar{b} | \hat{H} | a\bar{a} \rangle$ y por tanto de cuarto orden a J , de acuerdo con la expresión 1.13 (capítulo 1). Esto se pone de relieve en diversos estudios [2,11,19].

Figura 2.3. Esquema de los determinantes que implican monoexcitaciones sobre las configuraciones LMCT.



Partiendo de un CAS mínimo sólo el espacio DDCI contiene estas configuraciones, pero si se incluye el orbital del ligando y sus electrones en el CAS, este CAS extendido, CAS_{ext} , incluye las configuraciones LMCT y añadiendo simplemente monoexcitaciones, $CAS_{ext} * S$, se incluyen las contribuciones importantes de polarización indicadas.

Este método ya fue introducido por Calzado y Malrieu [12,13] en el estudio de los parámetros de estructura electrónica para el compuesto $La_{(2-x)}Sr_xCuO_4$ y posteriormente aplicado por Gellé *et al.* [14] en una serie de óxidos de cobre monoplanares.

Su ventaja es la considerable reducción de la dimensión del espacio de ICs respecto a la del método DDCI con un CAS mínimo utilizado tradicionalmente. Así pues, si se comparan las dimensiones de los espacios de los dos métodos, se ve que para el método $CAS_{ext} * S$ ésta es de $n_{CAS} \times n_{oc} \times n_{virt}$ donde n_{CAS} es el número

Procedimientos alternativos al método DDCI

de determinantes en el espacio activo completo, CAS, n_{oc} es el número de orbitales inactivos y n_{virt} es el número de orbitales virtuales, mientras que la dimensión del espacio de IC para el método DDCI es $n_{CAS} \times n_{orb} \times n_{oc} \times n_{virt}$, donde n_{orb} se refiere al número total de orbitales. La utilización de este nuevo procedimiento lleva a pensar que sería posible el estudio de sistemas con un gran número de electrones magnéticos y de orbitales ya que aunque aumente el tamaño del espacio activo, el método CAS_{ext}*S es de un coste computacional menor.

2.2 CONSTRUCCIÓN DEL ORBITAL l

El problema inmediato cuando se quiere utilizar este procedimiento es reconocer entre los inactivos cuál es el orbital l , véase su representación en la figura 2.1, que habrá que añadir al CAS para introducir la LMCT en el espacio modelo. Este reconocimiento no es siempre fácil porque el orbital del ligando participa con pesos variables en muchos orbitales inactivos. Así que lo que hace falta es intentar concentrar en un orbital inactivo el máximo de información sobre el ligando puente.

Para construir un orbital con estas características, que se denominará l para mantener la analogía con el esquema cualitativo, se describirán a continuación diferentes procedimientos donde en cada uno de ellos se ha elaborado una receta para ser aplicada después de forma sistemática con el objetivo de reproducir la constante de acoplamiento magnético para una gran familia de sistemas magnéticos mediante el cálculo CAS_{ext}*S.

2.2.1. UTILIZACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LOS ORBITALES ACTIVOS PARA CONSTRUIR l

PROCEDIMIENTO a: Transformación mediante un cambio de fase entre metal y ligando

El esquema de la figura 2.1 muestra la interacción entre las combinaciones adaptadas a la simetría de orbitales del metal, d_g y d_u , y orbitales del ligando puente. Un razonamiento monoeléctrico permite explicar el carácter de los orbitales magnéticos, ϕ_g y ϕ_u . El esquema también muestra que la composición cualitativa del orbital l ha de ser la misma que la del activo de la misma simetría aunque con pesos diferentes de λ , y también que, al ser el orbital λ del ligando un orbital más estable que los d del metal, l tiene carácter enlazante entre el ligando y el metal de acuerdo con el modelo de Anderson [4]. Los ligandos externos no tienen en principio ningún papel en el acoplamiento.

Con estas premisas cualitativas, una primera intuición consiste en construir un orbital l a partir de la información del orbital activo, la que corresponde al ligando, y también la que tiene que ver con el metal, pero cambiando el carácter antienlazante por el enlazante. Para hacer esto, si los coeficientes del orbital activo ϕ_g (o ϕ_u) se ordenan; orbitales atómicos (OA) de los ligandos externos, OAs internos del metal, OAs d del metal, OAs del ligando, etc., $\mathbf{c} = [\mathbf{c}_{\text{externos}}, \mathbf{c}_{s,p\text{Metal}}, \mathbf{c}_d, \mathbf{c}_\lambda, \dots]$, se construye un orbital modelo m con coeficientes $\mathbf{c}_m = [0, \dots, 0, \mathbf{c}_d, \mathbf{c}_\lambda, 0, \dots, 0]$. Puede objetarse que el peso metal/ligando del orbital l no tendría que ser el del orbital activo sino más bien el inverso, pero es mejor introducir pocas informaciones adicionales y optar sólo por los aspectos cualitativos. La proyección de m en el subespacio de los orbitales inactivos, que da como resultado el orbital l diseñado para ampliar el CAS, es de esperar que corrija este aspecto. El procedimiento de proyección se describe al final de este apartado.

PROCEDIMIENTO b: Transformación utilizando la componente del ligando puente.

Dado que el peso del ligando puente ha de ser predominante en el orbital l , otro procedimiento sería el de construir dicho orbital de forma que concentre la máxima información posible de éste, es decir, intentar reproducir el orbital con pequeñas colas de ortogonalización. Como la información sobre la composición cualitativa de l se da a partir del vector m , se construye éste de la siguiente forma; los coeficientes del orbital m serán, en este caso, $\mathbf{c}_m = [0, \dots, 0, \mathbf{c}_\lambda, 0, \dots, 0]$, dando el valor 0 a los orbitales atómicos de los ligandos externos y a los del metal.

La proyección de m con esta nueva composición sobre el subespacio de los orbitales inactivos acaba dando el orbital l .

PROCEDIMIENTO c: Transformación utilizando las componentes de todos los ligandos.

Los argumentos planteados hasta el momento llevan a realizar una nueva prueba, la de construir el orbital l para que éste incluya toda la información correspondiente a los ligandos, tanto la del ligando puente como la de los ligandos externos. Así los coeficientes de m serán, $\mathbf{c}_m = [\mathbf{c}_{\text{externos}}, 0, \mathbf{c}_\lambda]$. Con la posterior proyección, se obtiene l .

Una vez obtenido el orbital m se ortogonaliza a los orbitales activos usando una proyección. Si $\hat{\mathbf{P}}$ es el proyector sobre los orbitales inactivos doblemente ocupados, $l = \hat{\mathbf{P}}|m\rangle = \left[\sum_i^{N_{\text{inactivos}}} |i\rangle\langle i| \right] |m\rangle$. La expresión de los coeficientes de l en la base atómica es: $\mathbf{c}_l = \left[\sum_i \mathbf{c}_i \mathbf{c}_i^+ \right] \mathbf{S} \mathbf{c}_m$, donde \mathbf{S} es la matriz del solapamiento

atómico. Con esta proyección, se obtiene un orbital l ortogonal al espacio activo, $\langle a|l\rangle = 0$, que posteriormente se normaliza. Pero los orbitales inactivos, $\{i\}$, no son ortogonales a l y, además, el conjunto $\{\{i\} + l\}$ contiene un orbital en exceso que implica una dependencia lineal y se tiene que eliminar uno para evitarla. Para ortogonalizar los orbitales inactivos al nuevo, l , podemos utilizar el procedimiento de Gram-Schmidt, que es un procedimiento jerárquico donde los orbitales más modificados son los últimos. No se modifica l ni los orbitales activos. Otros procedimientos más complejos de ortogonalización, como la ortogonalización de Löwdin, basados en rotaciones entre los orbitales, modificarían también l . El procedimiento es en este caso irrelevante ya que una vez fijado el orbital l , $\text{CAS}_{\text{ext}} * S$ es invariante con las rotaciones de los orbitales inactivos restantes, por eso se opta por la ortogonalización de Gram-Schmidt. No sería necesario ningún criterio para eliminar el orbital en exceso ya que de nuevo, el resultado, una vez fijados los activos ϕ_g y ϕ_u y l , es invariante. Pero es más informativo que el orbital que se elimine sea el más parecido, por solapamiento, con l . Así pues, se calcula el recubrimiento de todos los inactivos con l ,
$$O_{v_{il}} = \langle i|l\rangle \xrightarrow{\text{baseatómica}} \mathbf{c}_i^+ \mathbf{S} \mathbf{c}_l = O_{v_{il}}$$
 y se elimina el inactivo con $|O_{v_{il}}|$ mayor. Finalmente se normalizan todos los nuevos orbitales y se reordenan para que l sea el último inactivo.

2.2.2. OTROS PROCEDIMIENTOS

Otros autores han propuesto procedimientos para definir o simplemente reconocer el orbital l . Para contrastar la eficacia de los procedimientos anteriores, se ha utilizado también el procedimiento de reconocimiento utilizado por Gellé *et al.* [14], y los denominados “orbitales dedicados” [15-18].

PROCEDIMIENTO d: Sistematización de la elección de l entre los orbitales canónicos ocupados.

Otro método que ha intentado sistematizar la elección de l es el que propone Gellé *et al.* [14]. Partiendo de la importancia de las excitaciones de transferencia de carga del ligando hacia el metal, la selección del orbital entre los orbitales canónicos se hace en base al solapamiento con el orbital atómico d del metal con mayor peso en el orbital activo.

PROCEDIMIENTO e: Utilización de orbitales moleculares dedicados.

Otra opción es la utilización de orbitales dedicados a las diferencias de energía [15-17] que se obtienen mediante la diferencia de matrices densidad entre dos estados, singulete y triplete en dímeros de Cu, calculados a nivel CAS*S [18]. El orbital ocupado con mayor número de participación de cada simetría suele tener fuerte componente en el puente. Este método tiene una ventaja respecto a los anteriores y es que se trata de un procedimiento no arbitrario. Una vez obtenidos los orbitales dedicados, se añade el de mayor participación de cada simetría al CAS y se utiliza el método CAS_{ext}*S con el CAS ampliado.

2.3. RESULTADOS

Se muestran a continuación, en las tablas 2.1 y 2.2, los resultados que se han obtenido para el cálculo de las constantes de acoplamiento aplicando el método CAS_{ext}*S. El CAS extendido contiene los orbitales magnéticamente activos y sus electrones más los orbitales del ligando (o ligandos) según los diferentes procedimientos descritos y sus correspondientes electrones. En un primer paso, se añaden tantos orbitales del ligando como orbitales activos y de la misma simetría

que éstos. Se han comparando estos valores con los calculados utilizando el método estándar DDCI con CAS mínimo.

Para comprobar la validez de los diferentes procedimientos se ha trabajado con una serie de óxidos de cobre la estructura de los cuales está constituida por capas planas de CuO_2 . Estos planos están separados entre sí por dos o más capas en las que no hay átomos de cobre. Por ejemplo, en el óxido La_2CuO_4 , entre dos capas de CuO_2 hay dos capas de LaO . Por lo tanto, la gran distancia entre ellas hace que las interacciones importantes se den en los planos CuO_2 . La serie de materiales comprende: $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$, La_2CuO_4 , $\text{Sr}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ y $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$. Estos sistemas han sido estudiados ampliamente con métodos *ab initio* basados en la función de onda [14,19,20 y referencias incluidas]. Los resultados obtenidos de la constante de acoplamiento magnético para estos compuestos se muestran en la tabla 2.1. Se han extendido los mismos cálculos a compuestos con estructura de escalera de espín (*spin ladders*) [21,22]: SrCu_2O_3 , CaCu_2O_3 i $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. Para obtener las constantes de acoplamiento magnético se ha utilizado el modelo de *cluster* descrito en el capítulo 1. Para todos estos *clusters* con dos centros magnéticos el CAS extendido contiene 4 orbitales y 6 electrones.

Todos los cálculos para los cupratos con estructura de perovskita se han realizado usando una base de tipo ANO (*Atomic Natural Orbitals*) [23]: (5s4p1d) para el oxígeno puente y (3s2p) para el resto de los oxígenos. Los electrones más internos del cobre, $1s^2 2s^2 2p^6$, han sido reemplazados por un potencial efectivo de Hay y Wadt [24]. Para los electrones de valencia se ha usado la base correspondiente (3s3p3d).

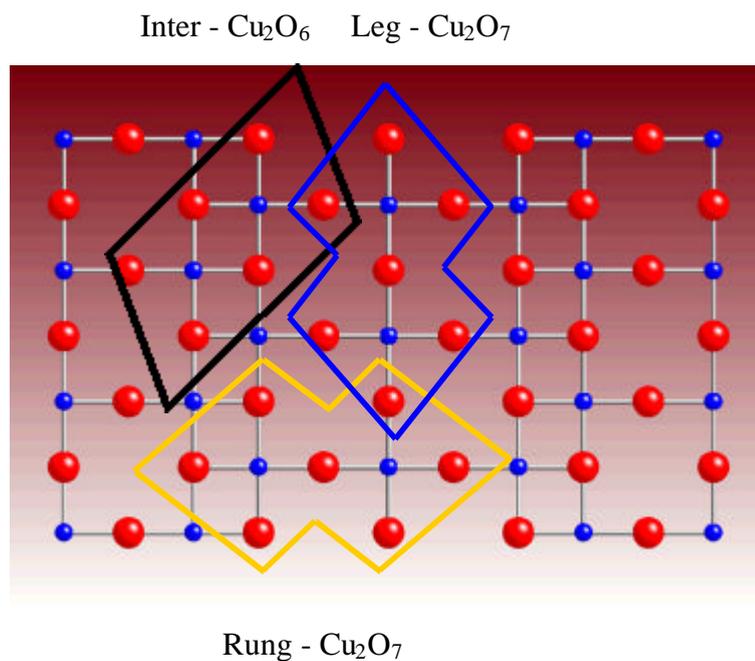
Se ha utilizado el paquete MOLCAS 5.4 [25] para la optimización de los orbitales moleculares utilizados en los cálculos de IC y para la transformación de las integrales a la base de orbitales moleculares. Los cálculos posteriores de IC se han realizado con el código CASDI [26].

Tabla 2.1. Constante de acoplamiento magnético en meV para óxidos de cobre obtenida mediante los diferentes procedimientos con el método CAS_{ext}*S. Resultados comparados con el cálculo a nivel DDCI con CAS mínimo.

Compuesto	DDCI	CAS _{ext} *S				
	CAS mínimo	Procedimiento:				
		a	b	c	d	e
La ₂ CuO ₄	-140	-174	-146	-179	-143	-162
Sr ₂ CuO ₂ Cl ₂	-131	-196	-149	-183	-139	-161
TlBa ₂ CuO ₅	-167	-238	-183	-229	-125	-203
HgBa ₂ CuO ₄	-159	-196	-168	-198	-154	-196

Aunque la estructura de los *spin ladders* se describirá con más detalle en el capítulo siguiente, así como el modelo utilizado para analizar las diferentes interacciones, en este capítulo se han utilizado *clusters* de dos centros para el cálculo de la constante de acoplamiento mediante los diferentes procedimientos y se ha obtenido la interacción magnética entre dos iones de cobre en las diferentes direcciones posibles dentro de la estructura de estos sólidos iónicos. La figura 2.4 muestra un plano del compuesto Sr₂Cu₃O₅ donde se pueden ver las diferentes interacciones calculadas y los iones de cobre y de oxígeno incluidos en los *clusters*.

Figura 2.4. Plano del compuesto $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$. Visión esquemática de los iones de cobre (color azul) y oxígenos (color rojo) incluidos en los diferentes modelos de *cluster*.



Los resultados obtenidos para los *spin ladders* se muestran en la tabla 2.2. Los cálculos para *spin ladders* se han realizado usando una base de tipo ANO: (5s4p3d) para el cobre, (4s3p1d) para el oxígeno puente y (3s2p) para el resto de los oxígenos.

Tabla 2.2. Constante de acoplamiento magnético en meV para compuestos *spin ladders* obtenida para los diferentes procedimientos con el método CAS_{ext}*S. Resultados comparados con el valor obtenido a nivel DDCI con CAS mínimo.

Compuesto		DDCI		CAS _{ext} *S			
		CAS mínimo		Procedimiento:			
			a	b	c	d	e
SrCu ₂ O ₃	leg	-175	-277	-209	-218	-181	-211
	rung	-152	-270	-209	-183	-215	-190
	inter	21	19	6	34	28	24
CaCu ₂ O ₃	leg	-130	-210	-153	-158	-115	-152
	rung	-16	-36	-28	-24	-9	-6
	inter	17	14	8	24	10	19
Sr ₂ Cu ₃ O ₅	leg ² ^a	-184	-314	-235	-229	-178	-232
	rung	-165	-287	-219	-202	-117	-91
	inter	21	43	34	35	29	28
	leg	-172	-272	-205	-214	-173	-207

^a leg² se refiere a la pata interior en este compuesto de tres patas.

Como se observa en las tablas 2.1 y 2.2, todos los métodos que implican una transformación del orbital inactivo del ligando (**a**, **b**, **c**, **e**) sobrestiman el valor de la constante de acoplamiento respecto al valor de referencia obtenido a nivel DDCI. El procedimiento **b**, en el que los orbitales que se incluyen en el CAS son los que sólo contienen información del ligando puente, es el que la sobrestima menos, pero tal como se comprueba con los valores de la tabla 2.2, cuando el acoplamiento es ferromagnético, el valor de la constante de acoplamiento es menor para los compuestos SrCu₂O₃ y CaCu₂O₃, lo que induce a pensar que o bien se

sobrestima la contribución antiferromagnética o se subestima la componente ferromagnética. Lo mismo pasa cuando se construye el orbital l con la misma composición que el orbital activo pero con carácter enlazante entre el ligando y el metal (Procedimiento a).

Otro punto a analizar son los valores de la constante de acoplamiento obtenidos llevando a cabo el procedimiento **d**. Como se observa en la tabla 2.1 en todos los compuestos excepto para el $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$ se llega al mismo resultado tanto con la utilización del método DDCI con CAS mínimo como con el $\text{CAS}_{\text{ext}}^*\text{S}$. Se podría pensar que es un buen procedimiento para reproducir los valores de la constante de acoplamiento magnético, pero si se observan los valores de la tabla 2.2 para los *spin ladders* se ve como sólo en algunos casos se llega a los mismos resultados cuando comparamos los dos métodos. Se concluye, entonces, que la aplicabilidad de este procedimiento no es general.

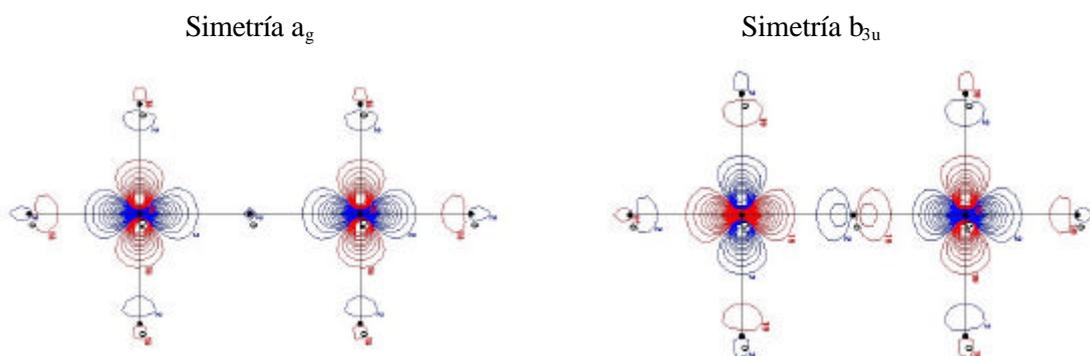
Los resultados obtenidos a partir de la utilización de orbitales dedicados (Procedimiento e) también muestran una constante sobrestimada. Este método no siempre da orbitales con el carácter deseado del ligando, posiblemente por el hecho que se obtienen a un nivel de IC muy bajo. A partir de la representación de los orbitales que se añaden al espacio activo se podrá observar que están demasiado deslocalizados.

Por lo que muestran todos los resultados obtenidos mediante los diferentes procedimientos utilizando el nivel de cálculo $\text{CAS}_{\text{ext}}^*\text{S}$, no se puede concluir que ninguno de ellos sea una receta general para aplicarla con el objetivo de reproducir la constante de acoplamiento obtenida a nivel DDCI.

Para intentar explicar los resultados de la constante de acoplamiento obtenidos, se van a analizar los orbitales que se añaden al espacio activo. Concretamente se representará estos orbitales para el compuesto $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$. Los dos orbitales magnéticos u orbitales activos de simetría a_g y b_{3u} se representan en la

figura 2.5. Estos orbitales son igualmente representativos de los otros óxidos de cobre.

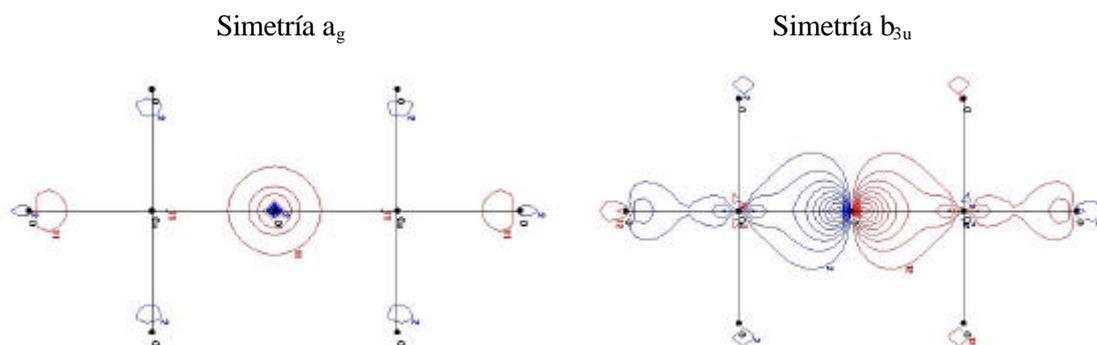
Figura 2.5. Orbitales magnéticos para el compuesto $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$.



Como se ve en la figura, los orbitales activos están altamente localizados en los átomos de cobre con pequeñas colas en los ligandos. En el orbital de simetría a_g existe una pequeña contribución del orbital 2s del ligando puente mientras que el orbital de simetría b_u presenta una contribución más grande del orbital 2p del mismo ligando puente.

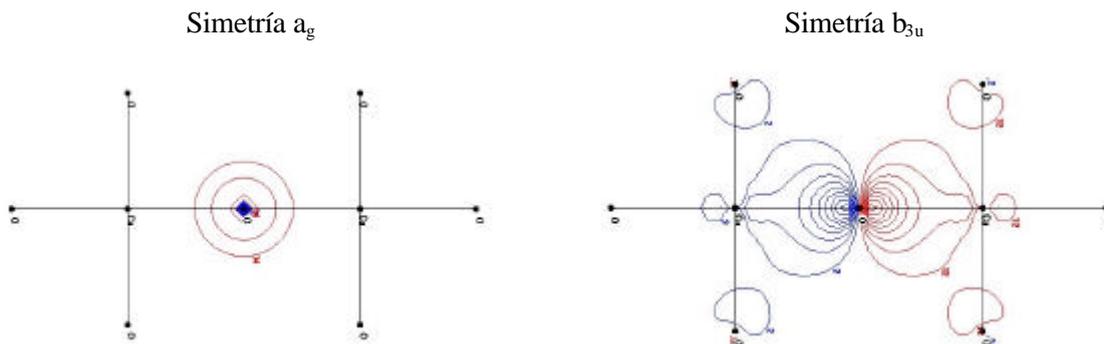
Seguidamente se analizan los orbitales inactivos que se añaden al CAS en los diferentes procedimientos. En la figura 2.6 se observan los orbitales inactivos que se incluyen en el espacio activo en el procedimiento **a**. Mientras que el orbital a_g tiene sólo contribución del orbital s del oxígeno puente, en el de simetría b_{3u} se observa una combinación de orbitales del oxígeno puente con los orbitales d de los centros metálicos.

Figura 2.6. Orbitales obtenidos mediante la transformación del orbital del ligando en combinación con el del metal.



Casi lo mismo se puede ver en la figura 2.7. Así como en el orbital de simetría a_g sólo tiene peso el orbital s del oxígeno puente, en la simetría b_{3u} también tienen contribución los orbitales d de los átomos de cobre. Si se comparan con los orbitales de la figura 2.6, en éstos hay menos deslocalización hacia los ligandos externos. De todos los procedimientos estudiados, se verá que los orbitales obtenidos mediante este procedimiento son los que están más localizados en el oxígeno puente, zona de la molécula donde es importante que el orbital tenga un peso significativo ya que es éste, en principio, el que está implicado en el 'superintercambio'.

Figura 2.7. Orbitales obtenidos mediante la transformación en el ligando puente (procedimiento **b**).



La figura 2.8 muestra los orbitales construidos por el procedimiento **c**. En este caso se ve que en las dos simetrías los orbitales están deslocalizados. Tienen pesos importantes los orbitales del oxígeno puente, los orbitales de los átomos de cobre y los orbitales de los ligandos externos. Esta misma deslocalización es la que se observa en la figura 2.9 donde están representados los orbitales obtenidos mediante el procedimiento **e**.

Figura 2.8. Orbitales construidos por transformación en todos los ligandos (Procedimiento **c**).

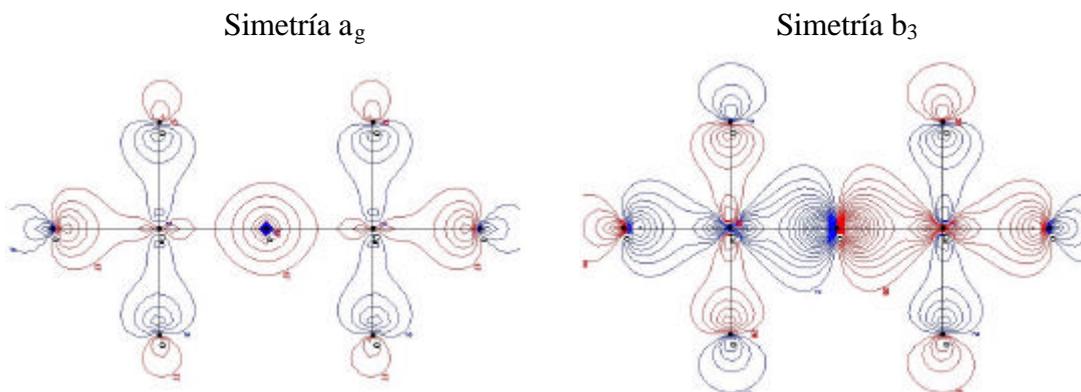
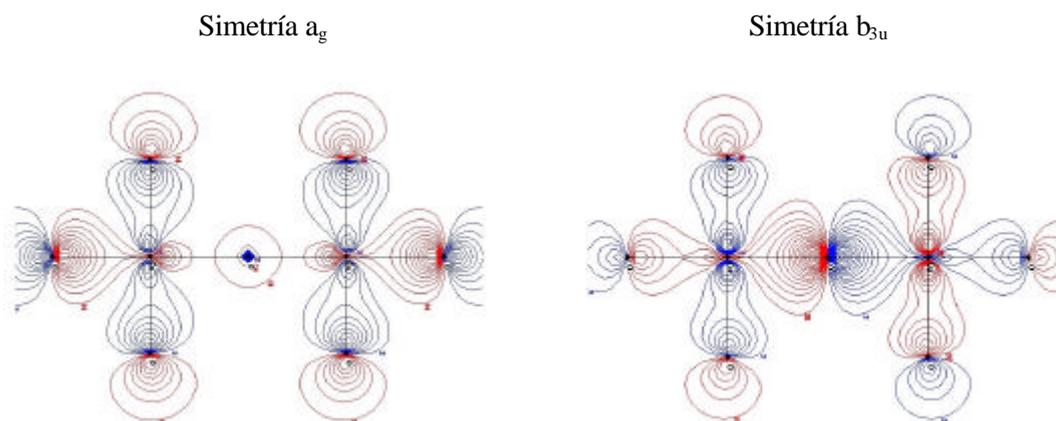
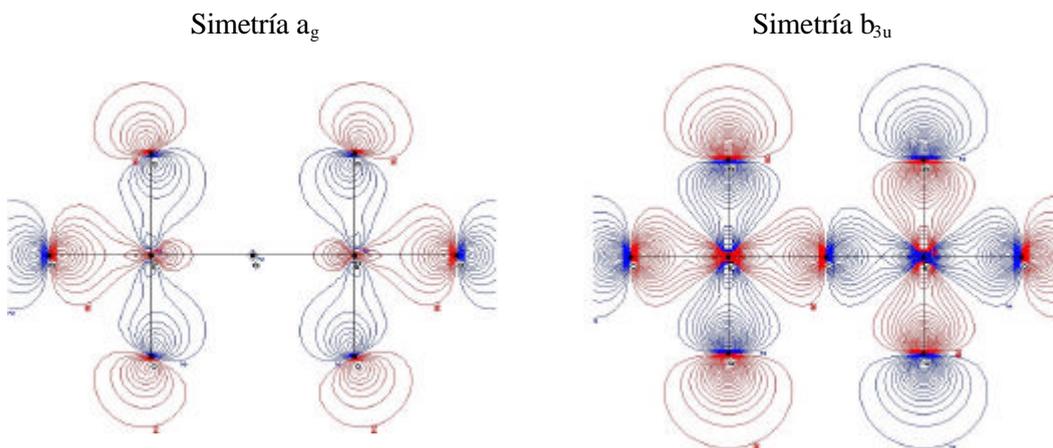


Figura 2.9. Orbitales moleculares más dedicados añadidos al CAS [13] (Procedimiento e).



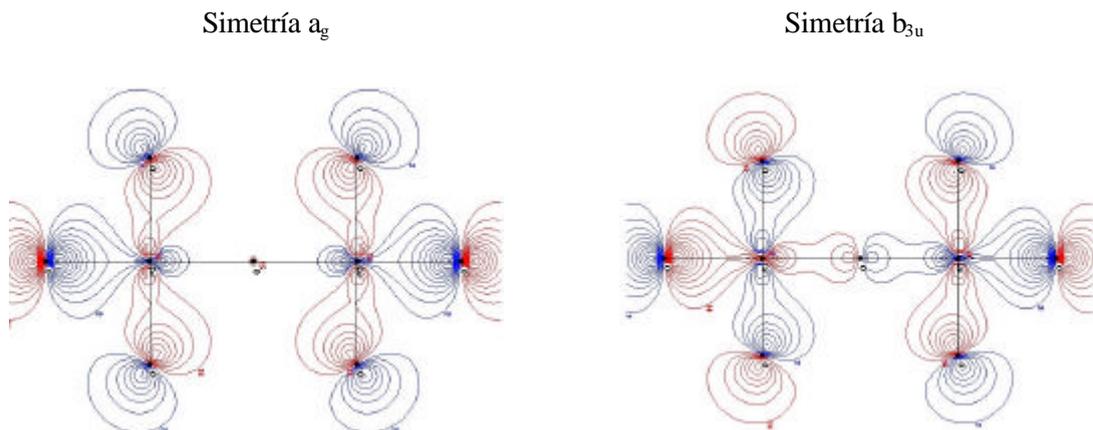
En la última figura (figura 2.10) los orbitales inactivos dibujados son los que se han obtenido por el procedimiento **d**. Se ha visto que en todos los compuestos en los que se ha probado esta metodología hay por cada simetría un orbital del ligando que presenta un gran solapamiento con cada orbital magnético del metal. Se puede ver en la figura 2.10 como en el orbital de simetría a_g tienen un peso significativo los orbitales p de los diferentes oxígenos externos que se encuentran dirigidos hacia los centros metálicos, pero no se observa ninguna contribución significativa del orbital del oxígeno del puente, tal como sucedía en los casos vistos anteriormente. En el segundo orbital, el de simetría b_{3u} , se observa que existe un gran solapamiento de los orbitales de los diferentes átomos de oxígeno con los orbitales atómicos d de los centros metálicos. Éste, en principio, era uno de los razonamientos planteados al llevar a cabo el procedimiento pero no se puede controlar que esto implique un papel importante del orbital p del oxígeno del puente.

Figura 2.10. Orbitales obtenidos por el procedimiento **d** [14].



Aún teniendo en cuenta estas consideraciones, el resultado de la constante de acoplamiento para el compuesto $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ obtenido mediante este procedimiento es -154 meV (ver tabla 2.1), valor similar al que se obtiene con el método DDCI (-159 meV). Para probar la arbitrariedad de este método y demostrar que, aunque se busque el orbital inactivo de mayor solapamiento con el orbital atómico d del metal, no siempre se obtiene el orbital molecular de mayor peso en el orbital del oxígeno puente, se representan en la figura 2.11 los dos orbitales inactivos construidos para el compuesto de $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$.

Figura 2.11. Orbitales obtenidos por el procedimiento **d** para el compuesto $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$.



En el orbital de simetría b_{3u} se ve cómo, a diferencia del obtenido para el compuesto de $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ (figura 2.10), hay escaso peso del ligando puente aunque el solapamiento con el orbital atómico del metal es muy parecido. Se puede pensar que por esta razón en este compuesto, $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$, el valor de la constante de acoplamiento que resulta de aplicar el procedimiento **d** es de -125 meV mientras que el obtenido con el método DDCI es de -167 meV.

Para analizar la aparente contradicción dada por el hecho que la adición al CAS de orbitales muy diferentes lleve a acoplamientos magnéticos similares, se han llevado a cabo cálculos adicionales, para el compuesto $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$, en los cuales se ha añadido al espacio activo cada uno de los orbitales del ligando por separado, en un caso el orbital de simetría a_g y en el otro el de simetría b_{3u} . Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.3.

Tabla 2.3. Constante de acoplamiento magnético en meV a nivel CAS_{ext}*S para el óxido de cobre HgBa₂CuO₄. Comparación de resultados obtenidos con diferentes funciones de onda de referencia. $J_{DDCI} = -159$ meV.

Espacio activo	Procedimiento:	b	d	e
CAS mínimo		-87	-87	-87
+ a _g		-99	-11	-35
+ b _{3u}		-155	-253	-273
+ a _g , b _{3u}		-168	-154	-196

El papel del orbital proyectado a_g (Procedimiento **b**) no es muy importante, lo que era de esperar debido a la fuerte contribución que tiene del orbital s del átomo de oxígeno. Este orbital s del oxígeno está muy bajo en energía y por tanto la interacción con los orbitales magnéticos de los centros metálicos es poca. Ésta es una de las razones por la que el orbital proyectado de simetría a_g no contribuye al valor de J . En cambio, el papel del orbital de simetría b_{3u} sí que es importante ya que su mayor contribución proviene del orbital 2p del oxígeno puente. En los otros dos casos (Procedimientos **d** y **e**) donde los orbitales del ligando están más deslocalizados, los dos orbitales añadidos al espacio activo actúan en direcciones opuestas. El orbital de simetría a_g introduce fuertes interacciones ferromagnéticas y da una J que es muy pequeña en comparación con la obtenida con el CAS mínimo. Por al contrario, el orbital b_{3u} introduce una contribución antiferromagnética muy grande y el valor de la constante de acoplamiento aumenta. Así pues los resultados obtenidos mediante estos dos procedimientos al añadir los dos orbitales contienen la cancelación parcial de los dos efectos. Parece también que el efecto ferromagnético introducido por el orbital dedicado a_g es menos fuerte que el introducido por el orbital seleccionado por el procedimiento **d**. Al contrario,

el efecto antiferromagnético debido al orbital dedicado b_u es significativamente mayor. Como consecuencia, la suma de los dos efectos da J demasiado grandes cuando se añaden orbitales dedicados al CAS mientras que en muchos casos el criterio seguido en el procedimiento d da mejores resultados.

Continuando con el objetivo de encontrar una alternativa al método DDCI pero que permita obtener de igual forma unos buenos resultados y, si es posible, disminuir el coste computacional, se ha pensado en aumentar el nivel de cálculo de $CAS_{ext} * S$ a DDCI2 [27] también con un CAS extendido.

Para entender mejor cuales son los determinantes incluidos en el espacio activo mínimo y los que se añaden a éste al aumentar el tamaño del CAS con los diferentes métodos utilizados ($CAS_{ext} * S$ y $CAS_{ext} * DDCI2$) y poder también analizar su efecto o contribución al acoplamiento magnético, se representarán a continuación de forma esquemática dichos determinantes.

El primer paso es la clasificación de los orbitales moleculares en los siguientes subconjuntos [2]:

- a) Conjunto de orbitales inactivos doblemente ocupados que se indicarán como h . En este conjunto está incluido el orbital del ligando, l .
- b) Conjunto de orbitales activos ϕ_g, ϕ_u , formalmente localizados en cada centro magnético : a, b .
- c) Conjunto de orbitales inactivos virtuales que se indicarán como p .

A continuación, en la figura 2.12, se expone un determinante de cada uno de los tipos que definen el espacio activo mínimo. De la misma manera se representan en la figura 2.13 los determinantes que, por el hecho de añadir l al CAS, se añaden al espacio activo mínimo.

Figura 2.12. Determinantes incluidos en el CAS mínimo.

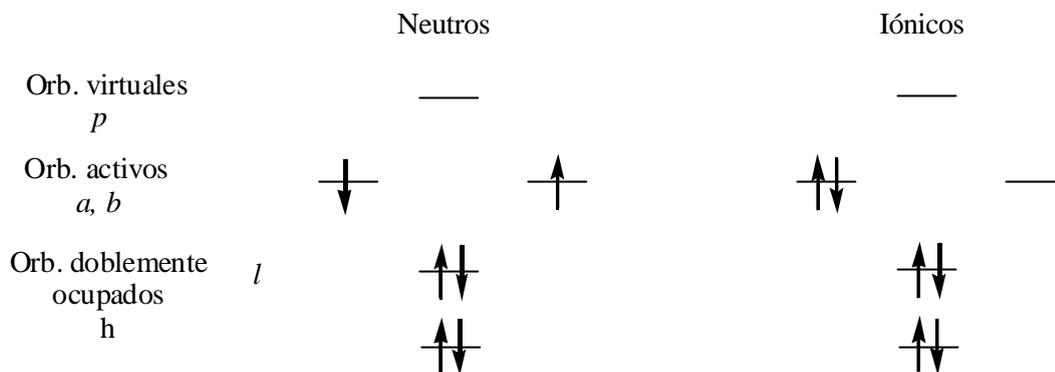
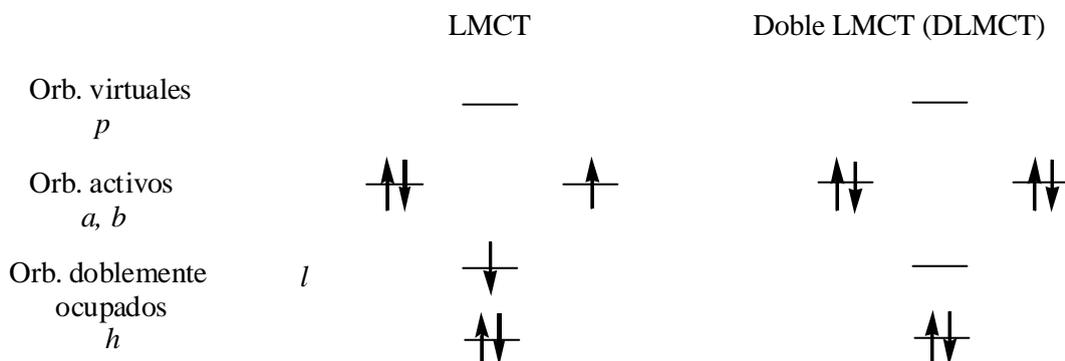


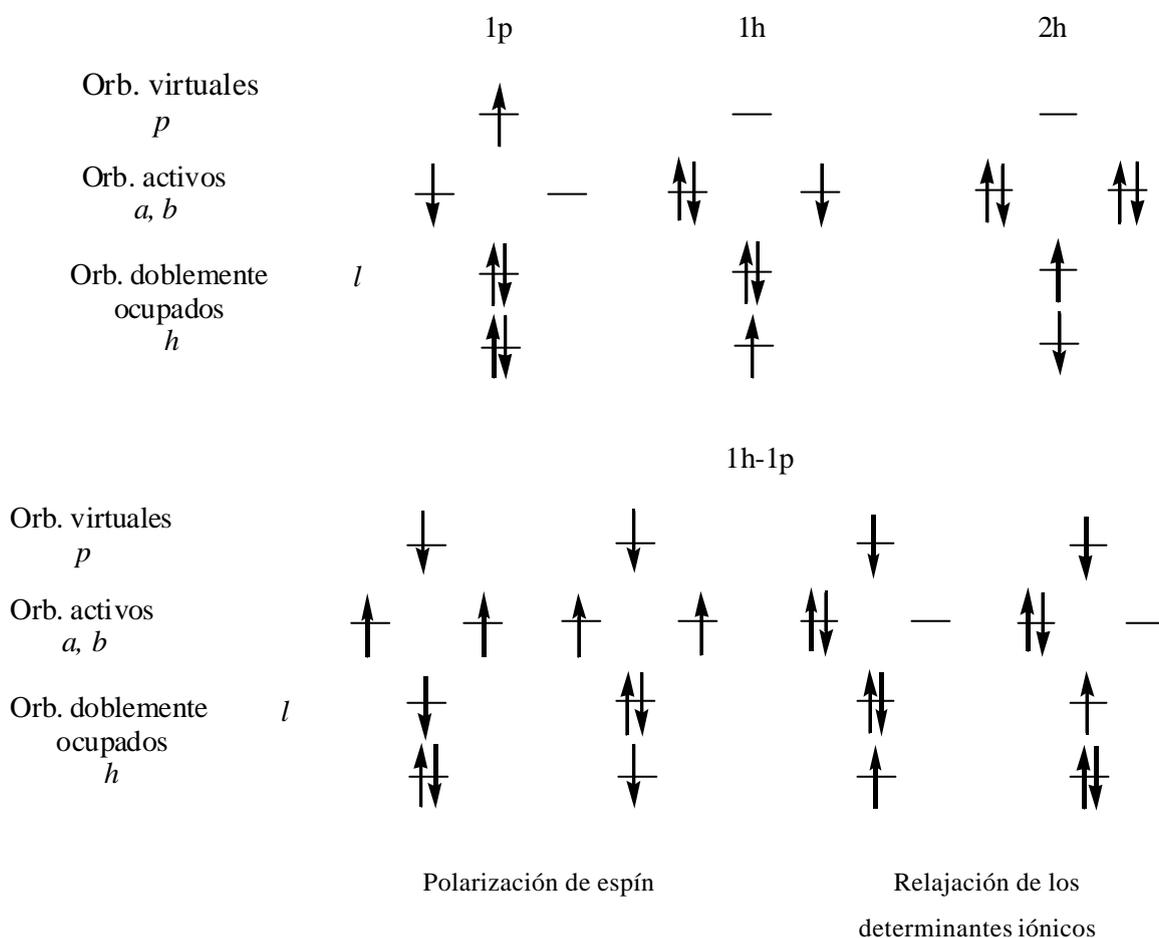
Figura 2.13. Determinantes que se añaden cuando se incluye el orbital *l* al CAS.



Considerando como espacio modelo los determinantes del CAS mínimo, el resto de determinantes añadidos en CAS_{ext}^*S y CAS_{ext}^*DDCI2 se pueden clasificar según el número de electrones excitados desde el *core* y por el número de electrones promocionados al espacio virtual. De este modo *h* significa orbitales doblemente ocupados o huecos y *p* orbitales virtuales o partículas.

Se representan esquemáticamente en la figura 2.14 los determinantes que se obtienen con excitaciones simples sobre el CAS_{ext} . El conjunto de determinantes que se tratan con el método CAS_{ext}^*S es la suma de los determinantes que se representan en las figuras 2.12, 2.13 y 2.14.

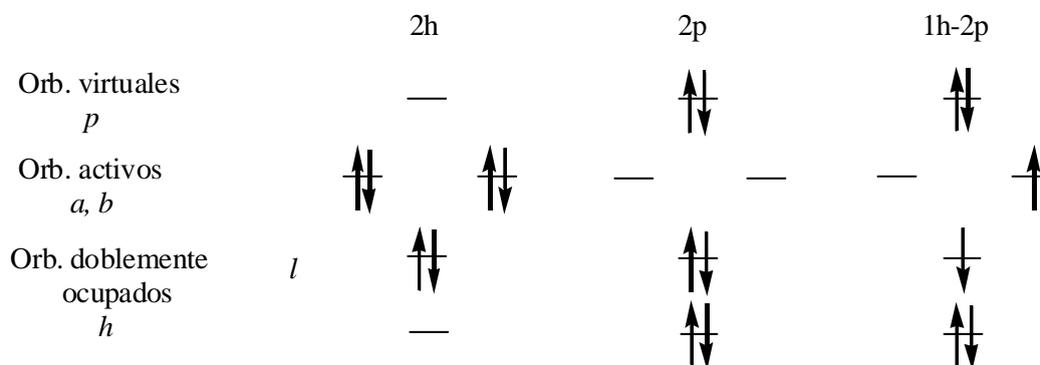
Figura 2.14. Determinantes que se obtienen con excitaciones simples sobre el CAS_{ext} .



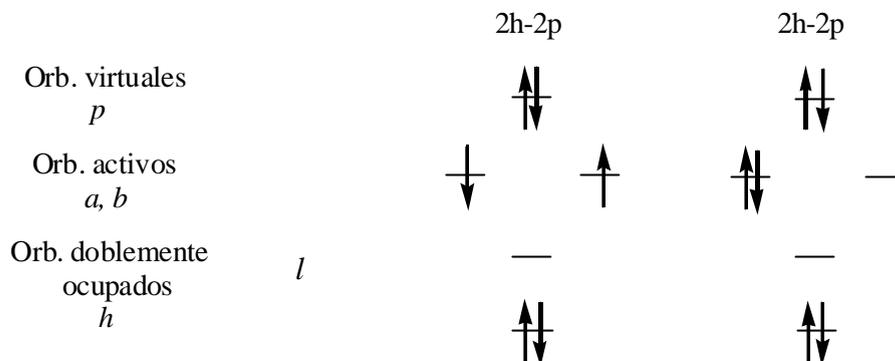
muy grande del carácter antiferromagnético de la interacción comparado con los valores que se obtienen sin contar con este tipo de determinantes, es decir, a nivel CASCI con CAS mínimo [2]. No obstante se observa una sobrestimación del valor de la constante de acoplamiento cuando se compara con el valor de referencia obtenido a nivel DDCI. Esto es posiblemente debido a que, en comparación con el método DDCI, en CAS_{ext}^*S no están incluidos los determinantes 2p y 1h-2p. Se ha observado para cuatro sistemas similares a los presentes que estos últimos determinantes aportan una contribución ferromagnética al valor de J [2, 29].

En la figura 2.15 se muestra un esquema de los determinantes que se añaden a los ya descritos con el método DDCI2 con CAS extendido. Se puede observar que entre estos determinantes se encuentran los que corresponden a 1h-2p. El número de determinantes de tipo 1h-2p es más pequeño que en un cálculo DDCI ya que el hueco sólo puede ser creado en el orbital l y en ningún otro inactivo. El análisis de los efectos físicos en las referencias [2,11,19,30] destaca que la mayor contribución de los determinantes 1h-2p proviene de cuando se combina una transferencia de carga del metal hacia el ligando puente (1p) con una excitación tipo 1h-1p en respuesta a este proceso. Este último efecto es óptimo cuando el hueco también se crea en el ligando puente, es decir, en el orbital l .

Figura 2.15. Determinantes añadidos a los anteriores con CAS_{ext}^* DDCI2.



Procedimientos alternativos al método DDCI



El CAS_{ext}*DDCI2 también introduce determinantes donde se generan 2 huecos en el orbital *l* del ligando puente y 2 partículas en orbitales virtuales. Cuando esos orbitales virtuales están asociados con el puente, la función de onda incluye correlación dinámica (o en este caso, correlación atómica) del ligando puente. Por el hecho de incluir la correlación dinámica, aumenta la diferencia de energía entre el orbital del ligando y los orbitales magnéticos, por lo que la interacción entre éstos disminuye, y en consecuencia el valor de *J* podría disminuir.

Se ha utilizado, por tanto, el método DDCI2 añadiendo al espacio activo los orbitales magnéticamente activos y sus electrones más los orbitales doblemente ocupados del ligando y sus correspondientes electrones. Estos orbitales inactivos que se han añadido al CAS son los que se han construido mediante el procedimiento **b** porque en general dan lugar a resultados más próximos a los cálculos DDCI. Además estos orbitales resultan estar muy localizados en el puente por lo que se espera que tanto el efecto de incluir los determinantes de tipo 1h-1p como la inclusión parcial de la correlación dinámica sea máxima. En los otros casos, en los que se obtienen orbitales mucho más deslocalizados, el efecto de la correlación dinámica sería menos significativa. Los resultados obtenidos llevando a

cabo este método se muestran a continuación tanto para los óxidos de cobre (ver tabla 2.4) como para los compuestos *spin ladders* (ver tabla 2.5).

Tabla 2.4. Constante de acoplamiento magnético en meV para los óxidos de cobre. Comparación de resultados obtenidos a diferentes niveles de cálculo; DDCI con CAS mínimo, CAS_{ext}*S y DDCI2 con CAS extendido en el que los orbitales añadidos se han obtenido por el procedimiento **b**.

Compuesto	DDCI	CAS _{ext} *S	DDCI2
	CAS mínimo		CAS extendido
La ₂ CuO ₄	-140	-146	-136
Sr ₂ CuO ₂ Cl ₂	-131	-149	-131
TlBa ₂ CuO ₅	-167	-183	-166
HgBa ₂ CuO ₄	-159	-168	-154

Tabla 2.5. Constante de acoplamiento magnético en meV para compuestos *spin ladders*. Comparación de resultados obtenidos a diferentes niveles de cálculo; DDCI con CAS mínimo, CAS_{ext}*S y DDCI2 con CAS extendido en el que los orbitales añadidos se han obtenido por el procedimiento **b**.

Compuesto		DDCI	CAS _{ext} *S	DDCI2
		CAS mínimo		CAS extendido
SrCu ₂ O ₃	leg	-175	-209	-180
	rung	-152	-209	-176
	inter	21	6	5
CaCu ₂ O ₃	leg	-130	-153	-130
	rung	-16	-28	-22
	inter	17	8	6
Sr ₂ Cu ₃ O ₅	leg2	-184	-235	-200
	rung	-165	-219	-185
	inter	21	34	25
	leg	-172	-205	-176

Como se observa en los valores obtenidos por el método DDCI2 con CAS extendido los resultados de la constante de acoplamiento son en todos los casos similares a los obtenidos mediante en método DDCI con CAS mínimo, tanto para los cupratos de referencia (tabla 2.4) como para los *spin ladders* (tabla 2.5). Se ve también que se mejoran los resultados respecto a los obtenidos a nivel CAS_{ext}*S. Al aumentar el nivel de cálculo a DDCI2 la sobrestimación de J observada a nivel CAS_{ext}*S disminuye, llegando a reproducir de forma sistemática los valores encontrados en DDCI, especialmente en los óxidos de cobre. Además, se cumple otro de los objetivos propuestos reduciendo el coste computacional ya que el

número de determinantes por simetría es unas cinco veces menor en $CAS_{ext} * DDCI2$ que en DDCI. La reducción del número de determinantes es aún mayor, unas 20 veces, cuando se compara $CAS_{ext} * S$ con DDCI. En la tabla 2.6 se lista el número de determinantes para el estado singulete y para los tres niveles de cálculo.

Tabla 2.6. Número de determinantes en la IC para el estado singulete en los óxidos de cobre monoplanares para tres niveles de cálculo distintos.

Compuesto	DDCI	DDCI2	$CAS_{ext} * S$
	CAS mínimo	CAS extendido	
La_2CuO_4	$7 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^5$	$3.5 \cdot 10^4$
$Sr_2CuO_2Cl_2$	$6.5 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^5$	$3.4 \cdot 10^4$
$TlBa_2CuO_5$	$6.5 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^5$	$3.4 \cdot 10^4$
$HgBa_2CuO_4$	$5 \cdot 10^5$	$9 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^4$

En el modelo de Anderson a dos bandas (capítulo 1, ecuación 1.13) el proceso de ‘superintercambio’ involucra a los orbitales d del metal y al orbital 2p del ligando. Hasta ahora se ha incluido en el CAS siempre tantos orbitales del ligando como orbitales magnéticos. Analizando los orbitales obtenidos con el procedimiento **b** (figura 2.7), se observa que a parte de los orbitales del modelo de Anderson, se introduce otro orbital, el que corresponde al 2s del oxígeno. Los resultados listados en la tabla 2.3 ya sugieren que este orbital juega un papel menor en el ‘superintercambio’. Se efectuó una nueva serie de cálculos para estudiar el comportamiento de $CAS_{ext} * S$ y $CAS_{ext} * DDCI2$ escogiendo el modelo de Anderson a dos bandas como punto de partida, descartando del CAS el orbital a_g que sólo

Procedimientos alternativos al método DDCI

tiene contribución del orbital s del átomo de oxígeno. En el espacio activo se han incluido por tanto sólo los orbitales magnéticamente activos con sus electrones y el orbital doblemente ocupado del ligando de simetría b_{3u} con sus dos electrones. Los resultados obtenidos a nivel CAS_{ext}^*S y DDCI2 con un CAS extendido (3,4) se muestran en la tabla 2.7.

Tabla 2.7. Constante de acoplamiento magnético en meV para los cupratos de referencia. Comparación de resultados obtenidos a 3 niveles de cálculo distintos y con tres espacios activos diferentes. Los orbitales añadidos al CAS se han obtenido por el procedimiento **b**. La última línea corresponde al número de determinantes en la IC para estado singlete del compuesto $Sr_2CuO_2Cl_2$.

Compuesto	DDCI CAS mínimo	CAS (3, 4)*S	DDCI2 CAS (3, 4)	CAS(4,6)*S	DDCI2 CAS (4, 6)
La_2CuO_4	-140	-138	-139	-146	-136
$Sr_2CuO_2Cl_2$	-131	-137	-134	-149	-131
$TlBa_2CuO_5$	-167	-171	-171	-183	-166
$HgBa_2CuO_4$	-159	-155	-156	-168	-154
Determinantes	$6.5 \cdot 10^5$	$2.0 \cdot 10^4$	$4.3 \cdot 10^4$	$3.4 \cdot 10^4$	$1.4 \cdot 10^5$

Como se puede comprobar, observando los resultados obtenidos con este nuevo espacio tanto con CAS_{ext}^*S como con CAS_{ext}^*DDCI2 , se reproducen de forma sistemática los valores de la constante de acoplamiento que da el método DDCI. Las diferencias entre los dos métodos es ahora casi despreciable.

Si observamos sólo los valores de la constante de acoplamiento obtenidos a partir del CAS ampliado (4,6) y los del CAS (3,4) son bastante similares pero al haber disminuido el espacio activo también se reduce el número de determinantes

por lo que el coste computacional es menor. A nivel CAS_{ext}*S el número de determinantes se reduce 1,7 veces y a nivel DDCI2 (que es el procedimiento que reproduce mejor el valor de J) se reduce hasta unas 3 veces.

La misma serie de cálculos se han realizado para los *spin ladders* y los resultados se presentan a continuación en la tabla 2.8.

Tabla 2.8. Constante de acoplamiento magnético en meV para *spin ladders*. Comparación de resultados obtenidos a 3 niveles de cálculo distintos y con tres espacios activos diferentes. Los orbitales añadidos al CAS se han obtenido por el procedimiento **b**.

Compuesto		DDCI CAS mínimo	CAS(3,4)*S	DDCI2 CAS (3, 4)	CAS(4,6)*S	DDCI2 CAS (4, 6)
SrCu ₂ O ₃	leg	-175	-197	-188	-209	-180
	rung	-152	-196	-186	-209	-176
	inter	21	3	2	6	5
CaCu ₂ O ₃	leg	-130	-144	-137	-153	-130
	rung	-16	-36	-33	-28	-22
	inter	17	7	6	8	6
Sr ₂ Cu ₃ O ₅	leg2	-184	-220	-210	-235	-200
	rung	-165	-202	-192	-219	-185
	inter	21			34	25
	leg	-172	-193	-185	-205	-176

Las conclusiones que se pueden extraer de estos resultados son similares a las descritas anteriormente para los óxidos de cobre. Aunque los resultados obtenidos a partir del CAS (3,4) para los *spin ladders* no reproduzcan tan bien el

Procedimientos alternativos al método DDCI

valor de J que da el método DDCI, al disminuir el espacio activo respecto el CAS (4,6) y por tanto reducir también el número de determinantes, hace que se pueda considerar una buena aproximación para el cálculo de la constante de acoplamiento.

2. 4. REFERENCIAS

- [1] J. Miralles, O. Castell, R. Caballol, J. P. Malrieu, Chem. Phys. 33 (1993) 172.
- [2] C. J. Calzado, J. Cabrero, J. P. Malrieu, R. Caballol, J. Chem. Phys. 116 (2002) 2728.
- [3] P. W. Anderson, Phys. Rev. 79 (1950) 350.
- [4] P. W. Anderson, Phys. Rev. 115 (1959) 2.
- [5] R. Broer, W. J. A. Maaskant, Chem. Phys. 102 (1986) 103.
- [6] A. B. van Oosten, R. Broer, W. C. Nieuwpoort, Chem. Phys. Lett. 257 (1996) 207.
- [7] C. de Graaf, R. Broer, W. C. Nieuwpoort, Chem. Phys. Lett. 271 (1997) 372.
- [8] I. de P. R. Moreira, F. Illas, C. J. Calzado, J. F. Sanz, J. P. Malrieu, N. Ben Amor, D. Maynau, Phys. Rev. B 59 (1999) 6593.
- [9] J. Cabrero, N. Ben Amor, C. de Graaf, F. Illas, R. Caballol, J. Phys. Chem. A 104 (2000) 9983.
- [10] R. Broer, L. Hozoi, W. C. Nieuwpoort, Mol. Phys. 101 (2003) 233.
- [11] C. J. Calzado, Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, España (1998).
- [12] C. J. Calzado, J. P. Malrieu, Eur. Phys. J. 21 (2001) 375.
- [13] C. J. Calzado, J. P. Malrieu, Phys. Rev. B 63 (2001) 214520.
- [14] A. Gellé, M. L. Munzarová, M. B. Lepetit, F. Illas, Phys. Rev. B 68 (2003) 125103.
- [15] J. Miralles, R. Caballol, J. P. Malrieu, Chem. Phys. 153 (1991) 25.
- [16] O. Castell, R. Caballol, V. M. García, K. Handrick, Inorg. Chem. 35 (1996) 1609.

- [17] C. J. Calzado, J. P. Malrieu, J. Cabrero, R. Caballol, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 11636.
- [18] C. J. Calzado, J. F. Sanz, O. Castell, R. Caballol, *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 1716.
- [19] C. J. Calzado, J. F. Sanz, J. P. Malrieu, F. Illas, *Chem. Phys. Lett.* 307 (1999) 102.
- [20] D. Muñoz, I. de P. R. Moreira, F. Illas, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 224521.
- [21] T. M. Rice, *Z. Phys. B* 103 (1997) 165.
- [22] E. Dagotto, *Rep. Prog. Res.* 62 (1999) 1525.
- [23] K. Pierloot, B. Dumez, P.-O. Widmark, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* 90 (1995) 87.
- [24] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270.
- [25] K. Anderson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R. A. Blomberg, D. L. Cooper, T. Fleig, M. P. Fülscher, C. de Graaf, B. A. Hess, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, J. Neogrády, P. Olsen, B. O. Roos, B. Schimmelpfennig, M. Schütz, L. Seijo, L. Serrano-Andrés, P. E. M. Siegbahn, J. Stålring, T. Thorsteinsson, V. Veryazov, P.-O. Widmark, MOLCAS versión 5.4, Department of Theoretical Chemistry, Universidad de Lund (2002).
- [26] D. Maynau, N. Ben Amor, Programa CASDI, departamento de Física Cuántica, Universidad Paul Sabatier, Toulouse (1997).
- [27] J. Miralles, J. P. Daudey, R. Caballol, *Chem. Phys. Lett.* 198 (1992) 555.
- [28] A. A. Ovchinnikov, *Theor. Chim. Acta* 47 (1978) 297.
- [29] J. Cabrero, Tesis Doctoral, Universidad Rovira i Virgili, Tarragona 2002.
- [30] C. J. Calzado, J. F. Sanz, J. P. malrieu, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 5158.