

1.1. INTRODUCCIÓN

En compuestos polinucleares de metales de transición existe una débil interacción entre los centros metálicos dominada por el acoplamiento de espín entre los electrones desapareados de los metales a través de un ligando puente. Este tipo de interacciones puede llevar a estados fundamentales de alto espín o bajo espín, pero en general la separación entre los diferentes multipletes de espín es muy pequeña. Este fenómeno se ha observado tanto en sistemas moleculares como en sólidos periódicos tales como los cupratos. En general existe una fuerte relación entre el comportamiento magnético de dichos compuestos y los factores estructurales.

Como punto de partida para el estudio teórico del magnetismo, ya en los años 50, Anderson [1] propuso la primera interpretación teórica al comportamiento magnético de los materiales. En los años 70 Hay, Thibault y Hoffmann [2] y Kahn y Briat [3,4] aplicaron la aproximación orbital al modelo de Anderson y lograron establecer interpretaciones cualitativas de las correlaciones magnetoestructurales observadas, en particular, en compuestos binucleares de cobre. En los años 80 y también con compuestos binucleares de cobre se establecieron las primeras aproximaciones cuantitativas para evaluar la constante de acoplamiento magnético. De Loth *et al.* [6] utilizaron la teoría de perturbaciones para realizar el análisis de las contribuciones físicas que contribuyen al acoplamiento magnético y demostraron que la inclusión de la correlación dinámica es crucial para reproducir el orden de magnitud del acoplamiento. Más tarde se desarrolló un método de interacción de configuraciones seleccionada donde se incluyeron las configuraciones responsables de los efectos físicos discutidos por de Loth *et al.* de forma variacional, el llamado método DDCI (*difference dedicated configuration interaction*) [7].

Aproximación teórica al acoplamiento magnético

Para determinar el valor del acoplamiento magnético, los experimentadores lo obtienen indirectamente comparando las medidas de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura y los valores calculados de ésta mediante su expresión estadística suponiendo un modelo teórico sencillo para la obtención del espectro. El modelo teórico necesario para la obtención de la relación entre las energías de los estados moleculares y la constante de acoplamiento magnético lo proporciona el Hamiltoniano fenomenológico de Heisenberg [8]:

$$\hat{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (1.1)$$

donde $\hat{S}_i$ y $\hat{S}_j$ son los operadores de momento de espín electrónico y J_{ij} es la constante de acoplamiento entre los electrones i y j .

Si se considera que sólo interaccionan los espines de los átomos o iones vecinos y se reduce el estudio a la interacción entre dos centros magnéticos en un compuesto, el Hamiltoniano se reduce a:

$$\hat{H} = -J \hat{S}_A \hat{S}_B \quad (1.2)$$

Este Hamiltoniano de espín da una expresión de la energía como función de una constante de acoplamiento, J . Ésta se evalúa a partir de la experiencia mediante un ajuste de la curva que representa la variación de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura.

Para dímeros con espín total $S_A = S_B = S$ para cada centro magnético, los posibles estados tienen un espín total igual a 0, 1, 2, ..., $2S$ y la diferencia de energía entre estados de diferente multiplicidad viene dada por:

$$E(S-1) - E(S) = JS \quad (1.3)$$

De esta forma, un valor negativo de la constante de acoplamiento indica un comportamiento antiferromagnético, es decir, el estado de bajo espín será más estable que el de alto espín. Por otro lado, la J tiene un valor positivo si se da un comportamiento ferromagnético, caso en que el estado de más alta multiplicidad es más bajo en energía.

En este capítulo se describirá el modelo de Anderson y se explicarán brevemente las consideraciones a tener en cuenta para el estudio cuantitativo del acoplamiento magnético en los sólidos iónicos. Así mismo se describirán los métodos multiconfiguracionales con inclusión de la correlación electrónica dinámica mediante los que se obtiene una buena descripción de la estructura electrónica de los sistemas magnéticos y valores ajustados de sus parámetros de estructura electrónica.

1.2. EL MODELO DE ANDERSON

Para dar una explicación a la existencia de intercambio magnético entre iones metálicos situados a gran distancia con grupos diamagnéticos puente, Anderson introdujo el concepto del ‘superintercambio’ [1], que atribuye el carácter antiferromagnético del intercambio al proceso de transferencia de carga entre los centros metálicos. La interpretación de Anderson permite descomponer la constante de acoplamiento magnético en dos contribuciones diferenciadas y de naturaleza opuesta:

$$J = J_F + J_{AF} \quad (1.4)$$

donde J_F es la contribución ferromagnética que estabiliza el estado de máxima multiplicidad, y J_{AF} es el término antiferromagnético.

Aproximación teórica al acoplamiento magnético

La estimación de las dos contribuciones parte de una descripción de enlace de valencia (VB) ortogonal y sigue un esquema perturbativo. Para un modelo con dos centros magnéticos de espín 1/2, por ejemplo con dos centros de Cu(II), la descripción de orden cero del singulete y del triplete viene dada por los determinantes neutros tal como muestran las ecuaciones 1.5 y 1.6.

$$^1\Psi^0 = \left[|a\bar{b}\rangle + |b\bar{a}\rangle \right] / \sqrt{2} \quad (1.5)$$

$$^3\Psi^0 = \left[|a\bar{b}\rangle - |b\bar{a}\rangle \right] / \sqrt{2} \quad (1.6)$$

donde a y b son los orbitales magnéticos, uno de cada centro. En la terminología VB, neutro significa con un electrón por centro.

A orden cero, la diferencia de energía entre los dos estados es:

$$^1E^0 - ^3E^0 = 2K_{ab} \quad (1.7)$$

donde K_{ab} es la integral de intercambio

$$K_{ab} = \langle a\bar{b} | \hat{H} | b\bar{a} \rangle \quad (1.8)$$

denominada también “intercambio directo”. Esta contribución estabiliza el estado de máxima multiplicidad y constituye la contribución ferromagnética,

$$J_F = 2K_{ab} \quad (1.9)$$

La contribución a segundo orden de las formas iónicas $|a\bar{a}\rangle$ y $|b\bar{b}\rangle$ contiene numeradores del tipo $\langle a\bar{b} | \hat{H} | a\bar{a} \rangle \langle a\bar{a} | \hat{H} | a\bar{b} \rangle$ o

$\langle a\bar{b}|\hat{H}|a\bar{a}\rangle\langle a\bar{a}|\hat{H}|b\bar{a}\rangle$ y un denominador diferencia de energía entre formas iónicas y neutras, del tipo:

$$U = \langle a\bar{a}|\hat{H}|a\bar{a}\rangle - \langle a\bar{b}|\hat{H}|a\bar{b}\rangle \quad (1.10)$$

que suele denominarse *on site repulsion*, ya que expresa la mayor energía de las formas iónicas por la repulsión entre electrones que describen la misma región del espacio.

Contabilizando las distintas contribuciones y expresando la diferencia de energía entre singlete y triplete, todas las contribuciones de segundo orden son del

tipo $-\frac{\langle a\bar{b}|\hat{H}|a\bar{a}\rangle\langle a\bar{a}|\hat{H}|b\bar{a}\rangle}{U}$.

Definiendo la integral de salto como la interacción entre formas iónicas y neutras de la siguiente forma:

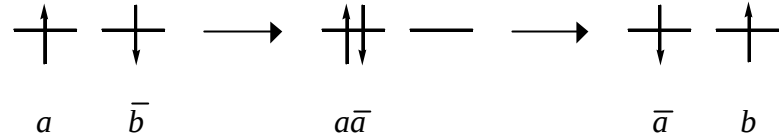
$$t = \langle a\bar{b}|\hat{H}|a\bar{a}\rangle = \langle a\bar{b}|\hat{H}|b\bar{b}\rangle = \dots \quad (1.11)$$

la contribución antiferromagnética se expresa finalmente como:

$$J_{AF} = -\frac{4t^2}{U} \quad (1.12)$$

que también se denomina “intercambio cinético”. La figura 1.1 indica el camino perturbativo a través de las formas iónicas:

Figura 1.1. Esquema del camino perturbativo a segundo orden para el intercambio cinético. El mismo camino se podría esquematizar a través de la forma iónica $b\bar{b}$.



Así, el primer modelo de Anderson, también denominado “modelo de una banda” atribuye la contribución antiferromagnética a la interacción entre formas neutras e iónicas. La insuficiencia del modelo en las estimaciones cuantitativas llevó a Anderson [1], una década más tarde [5], a proponer el papel relevante de los electrones de los ligandos puente en el proceso de superintercambio, en el denominado “modelo de dos bandas”, que se comentará más adelante en el capítulo 2. En este nuevo contexto, los parámetros antes definidos, U y t , han de considerarse como parámetros efectivos que incluyan todas las contribuciones antiferromagnéticas:

$$J_{AF} = -\frac{4t_{ef}^2}{U_{ef}} \quad (1.13)$$

1.3. APROXIMACIONES CUALITATIVAS

El método de Hay, Thibault y Hoffmann [3] fue el primer método dentro de la teoría de orbitales moleculares que permitió interpretar el comportamiento antiferromagnético a través del superintercambio descrito por Anderson a partir de un cálculo de orbitales moleculares. Es un método cualitativo con el que se

estudiaron una serie de compuestos binucleares de Cu(II), d^9 , y Ni(II), d^8 , y la correlación entre estructura y comportamiento magnético.

Mediante algunas aproximaciones se llega a la conclusión de que la contribución antiferromagnética depende de las energías de los orbitales adaptados a la simetría con contribución del metal, HOMO y LUMO:

$$J_{AF} = -(\epsilon_g - \epsilon_u)^2 \quad (1.14)$$

El balance de las dos contribuciones depende de la separación HOMO-LUMO. Para el caso de un sistema binuclear prácticamente no interaccionante donde los orbitales prácticamente puros que resultan de las combinaciones de orbitales d del metal están casi degenerados, la diferencia de las energías orbitales ϵ_g y ϵ_u será prácticamente nula y el término que dominará la constante de acoplamiento magnético será el intercambio directo, K_{ab} , y por tanto, el sistema será ferromagnético. En caso contrario, un sistema fuertemente interaccionante, donde la diferencia entre ϵ_g y ϵ_u sea grande, este término será el dominante y el sistema será antiferromagnético.

La mayor utilización que se deriva de la ecuación (1.14) es la interpretación cualitativa del comportamiento magnético a partir de las variaciones de las energías monoeléctricas de los orbitales con los cambios estructurales.

Kahn y Briat [3,4] partieron igualmente del modelo de Anderson, pero utilizando como orbitales magnéticos los orbitales de cada fragmento centrado en el metal con pequeñas colas de los orbitales de los ligandos vecinos. Los orbitales de los fragmentos, α y β , no son ortogonales y su solapamiento S_{ab} :

$$S_{ab} = \langle \mathbf{a} | \mathbf{b} \rangle \quad (1.15)$$

es mayor que el que se observaría entre orbitales metálicos puros por la deslocalización con los ligandos vecinos.

La contribución antiferromagnética depende en este caso del solapamiento entre orbitales magnéticos y es mínima cuando éstos son ortogonales. Ha sido igualmente muy utilizado para el balance entre ambas contribuciones en diferentes compuestos y para establecer diversas correlaciones magnetoestructurales cualitativas que han permitido, en algunos casos, predecir el signo del acoplamiento magnético en sistemas moleculares [3,9,10].

1.4. ESTIMACIONES SEMICUANTITATIVAS

Los métodos para el cálculo con precisión cuantitativa o, al menos, semicuantitativa de la constante de acoplamiento, se desarrollan a partir de los años 80. En todos se introduce por algún procedimiento correlación electrónica dinámica. Uno de ellos, el método de Noodleman [11,12,13], consiste en un tratamiento monoconfiguracional donde se efectúa un cálculo no restringido de espín en el que se fuerza la ruptura de la simetría y la solución del cual no es función propia de $\hat{S}^2$. J se estima a partir del multiplete más alto y del estado de simetría rota (*Broken Symmetry*, BS), y se incluye una corrección para tener en cuenta la contaminación de espín.

El carácter monoreferencial de los métodos del Funcional de la Densidad (DFT), ha dado un gran impulso a este método. Los resultados dependen mucho del funcional utilizado. Con el más frecuentemente utilizado, el funcional B3LYP, los resultados son relativamente buenos, aunque los valores de J suelen estar sobrestimados.

Por otra parte, igualmente a principio de los años 80, de Loth *et al.* [6] describieron una forma de calcular la diferencia de energía entre el singulete y el triplete en compuestos dinucleares de cobre utilizando la teoría de perturbaciones

multireferencial a segundo orden. El desglose de las contribuciones perturbativas a la diferencia de energía entre singlete y triplete permite cuantificar las diferentes contribuciones físicas que intervienen en el acoplamiento magnético.

El desarrollo parte de la construcción de las funciones de orden cero para los dos estados, análogas a las definidas en las ecuaciones (1.5) y (1.6), pero teniendo en cuenta todos los electrones:

$$^1\Psi^0 = A \left(\prod_{i=1}^n i\bar{i} \right) (a\bar{b} + b\bar{a}) / \sqrt{2} = (\Phi_1 + \Phi_2) / \sqrt{2} \quad (1.16)$$

y

$$^3\Psi^0 = A \left(\prod_{i=1}^n i\bar{i} \right) (a\bar{b} - b\bar{a}) / \sqrt{2} = (\Phi_1 - \Phi_2) / \sqrt{2} \quad (1.17)$$

donde

$$\Phi_1 = A \left[\left(\prod_{i=1}^n i\bar{i} \right) a\bar{b} \right] \quad (1.18)$$

es el determinante de Slater construido con los orbitales moleculares doblemente ocupados i y los orbitales magnéticos a y b localizados sobre cada centro magnético.

La diferencia de energía entre los estados singlete y triplete a orden cero de perturbación es igual al doble de la integral de intercambio, K_{ab} :

$$\Delta E_{ST}^0 = {}^1E^0 - {}^3E^0 = 2K_{ab} \quad (1.19)$$

La corrección de segundo orden de perturbación de la diferencia de energía entre singlete y triplete se puede expresar como:

$$\Delta E_{ST}^2 = 2 \sum_I \frac{\langle \Phi_1 | H | \Phi_I \rangle \langle \Phi_I | H | \Phi_2 \rangle}{E_0 - E_I} \quad (1.20)$$

donde los únicos determinantes que contribuyen a la diferencia de energía, Φ_I , son los determinantes excitados que interaccionan simultáneamente con Φ_1 y Φ_2 [18]. Es decir que para el cálculo de la diferencia de energía entre el singulete y el triplete no es necesario calcular las energías de correlación electrónica absolutas de cada uno de los estados, sino que se puede calcular esta diferencia de energía directamente restando las energías de correlación electrónica de los estados de interés. Por tanto, es suficiente considerar los términos que contribuyen a la diferencia de energía. No obstante, algunos resultados ponen de manifiesto que son necesarias contribuciones de orden superior, en particular de contribuciones ligadas a la transferencia de carga del ligando al metal que sólo aparecen a cuarto orden de perturbación.

Este procedimiento fue aplicado a diversos compuestos obteniéndose valores de la constante de acoplamiento magnético bastante concordantes con los resultados experimentales [14,15,16,17].

El procedimiento descrito es el fundamento de los métodos DDCI para el cálculo de diferencias de energía que se describen a continuación.

1.5. MÉTODO DDCI

Los métodos de interacción de configuraciones (IC) constituyen alternativas de alto nivel, libres de los problemas numéricos de los métodos perturbativos. El método DDCI (*difference dedicated configuration interaction*) [7] es un método de interacción de configuraciones multireferencial diseñado para el cálculo de diferencias de energía, en particular constantes de acoplamiento

magnético, que incluye la correlación electrónica dinámica. Tiene como punto de partida el método de Loth *et al.* y en distintas truncaciones incluye los efectos físicos que contribuyen de forma más significativa al acoplamiento magnético. Este método ha sido desarrollado y utilizado en los últimos años por nuestro grupo y ha demostrado dar resultados satisfactorios para las diferencias de energía entre diferentes estados electrónicos, incluyendo sólo las contribuciones que contribuyen a dicha diferencia, a partir de un razonamiento perturbativo a segundo orden.

El método DDCI se basa en las consideraciones del método perturbativo para seleccionar los determinantes que contribuyen directamente a la diferencia de energía y, posteriormente, el subespacio de determinantes seleccionado se trata de forma variacional.

En la práctica este método se inicia con la clasificación de un conjunto de orbitales generados por un procedimiento cualquiera en tres subgrupos:

- Orbitales inactivos doblemente ocupados: $h, h', \dots$
- Orbitales inactivos virtuales: $p, p' \dots$
- Orbitales activos: $a, b, \dots$
(donde a y b son los índices generales utilizados para denominar los orbitales activos sean o no éstos, orbitales localizados)

El espacio modelo es un espacio activo completo (CAS) de dimensión reducida formado por todos los determinantes contruidos a partir de la ocupación variable de los orbitales activos por n electrones. El resto de orbitales son inactivos ocupados o virtuales aunque también intervienen en la correlación electrónica.

En el caso del acoplamiento magnético los orbitales activos, orbitales magnéticos adaptados a la simetría de nuestros sistemas, son combinaciones de los

Aproximación teórica al acoplamiento magnético

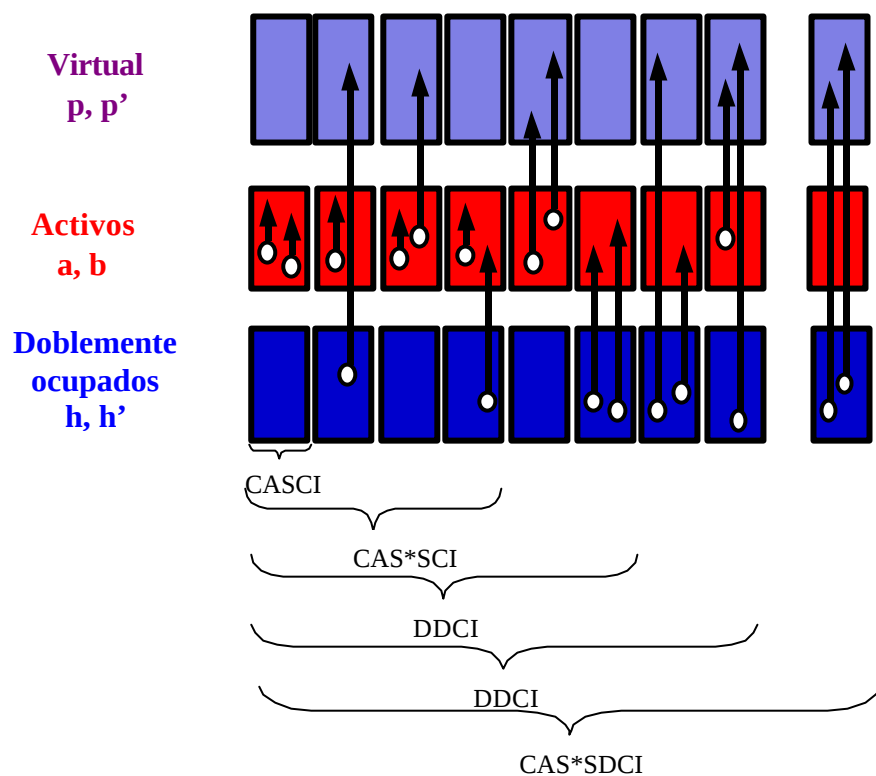
orbitales de la capa d incompleta del metal. El CAS contiene los determinantes neutros e iónicos del modelo de Anderson a una banda.

Una vez definido el CAS se formula un desarrollo a segundo orden de perturbación del Hamiltoniano efectivo construido sobre el espacio modelo, el cual establece el criterio de selección de los determinantes. Los determinantes seleccionados son todas las monoexcitaciones y diexcitaciones respecto al CAS que contribuyen a las diferencias de energía entre dos estados propios del Hamiltoniano efectivo. Estas diexcitaciones son aquellas en las que participa al menos un orbital activo y que se denominan diexcitaciones semiactivas. En función del tipo de diexcitaciones semiactivas que se consideren se puede distinguir una versión del método DDCI: el método DDCI2, que considera todas las excitaciones que implican dos orbitales inactivos como máximo. Estas excitaciones son las que contribuyen a la diferencia de energía entre los valores propios del Hamiltoniano efectivo, construido a segundo orden de perturbación sobre un espacio modelo que implique únicamente las formas neutras del CAS, que es de utilidad en los sistemas magnéticos. En el caso particular de dos centros con espín 1/2, el espacio DDCI2 coincide con la selección de determinantes del método de de Loth *et al.*

El caso general para cualquier tipo de transición electrónica consiste en utilizar una misma base de orbitales moleculares para todos los estados, y en incluir todos los determinantes del CAS en el espacio modelo. Para los sistemas magnéticos de dos centros y dos electrones, en orbitales localizados, el CAS incluye los determinantes neutros e iónicos. El espacio general DDCI incluye, además del CAS las monoexcitaciones y las diexcitaciones que implican como mínimo un orbital activo.

Los diferentes espacios así como los determinantes que incluyen se pueden ver en la figura 1.2.

Figura 1.2. Representación esquemática de las diferentes configuraciones del espacio de IC.



A continuación se realiza un tratamiento variacional del subespacio de determinantes que contribuye directamente a la diferencia: los determinantes del CAS, las monoexcitaciones (S), y las diexcitaciones semiactivas (D_{SA}). Esquemáticamente se puede escribir la definición del espacio DDCI como:

$$DDCI = CAS*(1+S+D_{SA})$$

Aproximación teórica al acoplamiento magnético

El método DDCI presenta una serie de ventajas:

- Es un método variacional.
- Debido a esto, el tratamiento variacional de los determinantes permite revisar la composición de las funciones de onda en el espacio modelo.
- El hecho de utilizar el CAS como espacio modelo y el de incluir todas las configuraciones con un mismo número de electrones activos asegura la invariabilidad del espacio modelo y del espacio DDCI frente a las transformaciones unitarias de los orbitales del mismo subgrupo (inactivos doblemente ocupados, inactivos virtuales y activos).

Esto garantiza que la función de onda sea función propia de $\hat{S}^2$.

- El número de determinantes del espacio DDCI es proporcional al cubo de la dimensión de la base de orbitales moleculares, en lugar de la cuarta potencia del método CAS*(SDCI).

No obstante, el método DDCI presenta algún que otro inconveniente:

- Es un método que puede resultar caro para sistemas de gran tamaño, llegando a ser incluso prohibitivo para el cálculo de sistemas reales.
- Al tratarse de una interacción de configuraciones truncada, el error de la dependencia en el tamaño puede resultar importante en función del sistema tratado.

El método DDCI utiliza un conjunto de orbitales moleculares comunes para el cálculo de los distintos estados. Esto puede resultar un inconveniente ya que si los orbitales están optimizados para un estado, pueden no ser igualmente adecuados para los demás. Cuando se calculan diferencias de energía es preferible poder tratar todos los estados de forma equivalente y con este propósito se propuso hace algunos años [19] el método IDDCI (*Iterative Difference Dedicated Configuration Interaction*). Éste método se basa en una transformación de los

orbitales que consiste en utilizar una matriz densidad media obtenida a partir de las matrices densidad de las funciones de onda DDCI de cada estado como se explica a continuación.

Se puede obtener la función de onda DDCI para cada uno de los estados de interés que pueden ser de simetría diferente y construir, a partir de ésta, la matriz densidad promedio entre las matrices densidad de los diferentes estados. Seguidamente se diagonaliza esta matriz densidad promedio obteniéndose un conjunto de orbitales naturales promedio con sus respectivos números de ocupación como valores propios. Los orbitales inactivos doblemente ocupados tienen ocupaciones cercanas a 2, los orbitales inactivos virtuales tienen ocupaciones cercanas a 0 y los orbitales activos, en el caso de los sistemas magnéticos, tienen ocupaciones próximas a 1.

Tras la transformación, los nuevos orbitales activos presentan una composición que describe de forma más equilibrada los distintos estados de orden cero. Posteriormente se recalculan las integrales moleculares y se diagonaliza nuevamente el espacio DDCI. El proceso se realiza de forma iterativa hasta la autoconsistencia de las energías obtenidas para cada estado y de la estabilidad de los orbitales transformados.

El resultado final del proceso IDDCI es la obtención de unas transiciones independientes del conjunto de orbitales moleculares de partida. Los resultados sólo dependen del número de electrones y orbitales activos que forman el CAS.

1.6. MÉTODO CASPT2

El mayor inconveniente del método DDCI es el coste computacional relativamente alto para sistemas con un número elevado de átomos o que dan lugar a espacios modelos grandes. En general, los métodos perturbativos son menos costosos y a continuación se explica brevemente la implementación CASPT2

[22,23] (*complete active space perturbation theory to second order*) de la teoría de perturbaciones a segundo orden. Este método usa una función multiconfiguracional como referencia. En el método CASPT2, la función de orden cero se obtiene mediante el método CASSCF [20] (*complete active space self consistent field*). Este método es un caso particular de la aproximación MCSCF [21] (*multiconfigurational self consistent field*) y en él, el espacio configuracional queda especificado por el número de orbitales activos y electrones activos con los que se forman todas las posibles configuraciones consistentes con una simetría espacial y de espín dadas. Normalmente, a nivel CASSCF se tiene en cuenta la correlación electrónica estática describiendo el efecto de cuasidegeneraciones entre varias configuraciones. Una vez obtenida la función de orden cero, se aproxima la correlación electrónica dinámica, que refleja la interacción electrón-electrón de corto alcance, empleando el método CASPT2.

El Hamiltoniano de orden cero, $\hat{H}^{(0)}$, es una suma de los operadores de Fock monoelectrónicos:

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{pq} f_{pq} \hat{E}_{pq} \quad (1.21)$$

con

$$f_{pq} = -\langle 0 | \left[\left[\hat{H}, a_q^\dagger \right], a_p \right]_+ | 0 \rangle \quad (1.22)$$

donde $|0\rangle$ es la función de onda de referencia CASSCF, $\hat{E}_{pq}$ es un operador de excitación y $a_q^\dagger$ y a_p son operadores de aniquilación y creación de electrones. Este Hamiltoniano de orden cero se reduce al operador de Fock para cero orbitales activos. En este caso, el método CASPT2 es idéntico al método MP2 (*Møller-Pleset perturbation theory to second order*).

La función de onda a primer orden, $\Psi^{(1)}$, se construye mediante excitaciones simples y dobles de manera contraída [24,25]. Es decir, se aplican los operadores $\hat{E}_{pq}$ y $\hat{E}_{pq}\hat{E}_{rs}$ sobre la función CAS en conjunto y no sobre las configuraciones individuales que están en el CAS. La naturaleza contraída de $\Psi^{(1)}$ reduce de forma importante el tamaño del cálculo, aunque tiene el inconveniente de que la introducción de la correlación electrónica dinámica no altera de manera directa el peso relativo de las configuraciones en el CAS. No obstante, numerosos ejemplos demuestran que CASPT2 reproduce satisfactoriamente valores de acoplamientos magnéticos [27].

1.7. MODELOS PARA EL ESTUDIO DEL ACOPLAMIENTO MAGNÉTICO EN SÓLIDOS IÓNICOS

Un cristal es un objeto macroscópico formado por un gran número de átomos. Despreciando impurezas, defectos y otras irregularidades, un cristal puede considerarse como una construcción formada de un solo bloque que se repite en tres direcciones. Este bloque es conocido como celda unidad. El gran número de átomos en un cristal hace que el estudio de la estructura electrónica de estos sistemas y de las propiedades que de ella se derivan sólo puede ser abordado mediante la utilización de modelos que representen el sistema real.

La rigidez de la red cristalina de los sólidos facilita la construcción de modelos. Una elección consiste en reducir el sólido a un pequeño número de átomos que representen la región del sólido que se quiera estudiar. Esta es la base de los métodos finitos, también denominados modelos de *cluster*. La existencia de orden a largo alcance conlleva una determinada simetría traslacional. La utilización de esta simetría traslacional, o periodicidad, da lugar a los métodos periódicos usados comúnmente en física de estado sólido.

A continuación se describirán las ideas esenciales tanto de los modelos finitos como de los métodos periódicos.

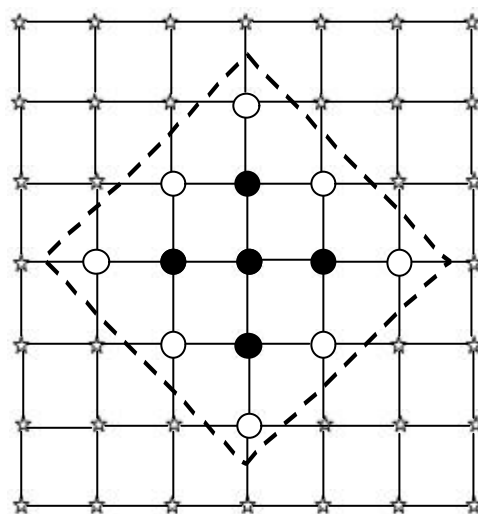
1.7.1. MODELO EMBEDDED CLUSTER

La naturaleza local de las interacciones que se estudian en esta tesis permite construir un modelo del material con la llamada aproximación del modelo de *cluster*. Este modelo ha sido utilizado en diferentes sólidos iónicos y los resultados reproducen, en general, satisfactoriamente los datos experimentales [26, 27].

La aproximación del modelo de *cluster* se basa en construir un modelo del cristal con un número pequeño de átomos en las mismas posiciones que ocupan en el cristal real y rodear este conjunto de átomos por un potencial que representa la parte del cristal que no se trata explícitamente. Esta forma de representar el cristal es conocida como *embedded cluster*. La parte central del *cluster* se describe de forma precisa y se construye tratando explícitamente los iones de los metales involucrados en la interacción, manteniendo la coordinación completa de los centros magnéticos, y sus ligandos puente vecinos directos. Para incluir el efecto del resto del cristal en el material modelo se introduce el efecto del potencial electrostático de largo alcance o de Madelung en el *cluster* rodeándolo de un número finito de cargas puntuales localizadas en las posiciones de la red cristalina. El valor de las cargas se optimiza para que reproduzcan el potencial de Madelung en la región del *cluster*. Este potencial se ha calculado asumiendo cargas iónicas formales. Aunque la elección de cargas formales puede ser cuestionada como más apropiada, existe evidencia en la literatura que, para compuestos iónicos, el acoplamiento magnético y otros parámetros electrónicos no se ven afectados significativamente con cambios en el valor de las cargas en la red [28-30]. Para evitar una deslocalización de la densidad electrónica del *cluster* hacia las cargas

puntuales, se introducen potenciales iónicos totales, TIPs [31], entre el modelo finito y la red de cargas. Estos TIPs representan las interacciones de Coulomb y de intercambio, de manera acurada sin aumentar el coste computacional. Una buena representación de los TIPs se consigue usando pseudopotenciales para los átomos que se quieran tratar como TIPs pero omitiendo los electrones de los mismos y manteniendo su carga nuclear. Una representación de un modelo de *cluster* se puede ver en la figura 1.3.

Figura 1.3. Esquema de un modelo de *cluster* donde se representan los átomos centrales del mismo rodeados por los TIPs y las cargas puntuales. La parte esquematizada dentro de la línea de puntos corresponde a la representación mecanocuántica mientras que la parte exterior corresponde a la representación electrostática.



El tamaño finito del *cluster* permite estudiar los parámetros de estructura electrónica de los sólidos utilizando los métodos de cálculo propios de los sistemas moleculares, como el método DDCI y el CASPT2 descritos anteriormente.

1.7.2. MÉTODOS PERIÓDICOS

La existencia de periodicidad en un sólido y su explotación como elemento de simetría permite la consideración de un sólido como tal. Concretamente la extracción de las constantes de acoplamiento magnético se realiza mediante el cálculo de la energía de diversas fases magnéticas correspondientes a diversas soluciones de simetría rota construidas por inversión sucesiva del espín sobre los centros magnéticos de diversas superceldas [32].

Las constantes de acoplamiento magnético se pueden obtener por diferencias de energía entre diferentes fases magnéticas. Se relacionan estas diferencias con los estados de un Hamiltoniano de Ising (ecuación 1.23). Para los sistemas que presenten una única interacción magnética, el Hamiltoniano de Ising corresponde a:

$$\hat{H}^I = \sum_{\langle i,j \rangle} -J \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z \quad (1.23)$$

donde $\langle i, j \rangle$ indica la suma sobre centros vecinos. La constante de acoplamiento magnético es directamente proporcional a la diferencia de energía entre la fase ferromagnética y una fase antiferromagnética. Sin embargo, en los sistemas sólidos es más común que existan varias interacciones relevantes. En este caso son necesarias la fase ferromagnética y diversas fases antiferromagnéticas.

1. 8. REFERENCIAS

- [1] P. W. Anderson, Phys. Rev. 79 (1950) 350.
- [2] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 4884.
- [3] O. Kahn, B. Briat, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 72 (1976) 268.
- [4] O. Kahn, Molecular Magnetism (VCH Publishers, New York, 1993).
- [5] a) P. W. Anderson, Theory of the magnetic interaction: exchange in insulators and superconductors, editado por F. Seitz, D. Turnbull, Solid State Physics, Vol. 14, p. 99 (Academic Press, New York, 1963); b) P. W. Anderson, Phys. Rev. 115 (1959) 2.
- [6] P. de Loth, P. Cassoux, J. P. Daudey, J. P. Malrieu, J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 4007.
- [7] J. Miralles, O. Castell, R. Caballol, J. P. Malrieu, Chem. Phys. 33 (1993) 172.
- [8] W. Heisenberg, Z. Phys. 49 (1928) 619.
- [9] M. F. Charlot, S. Jeannin, O. Khan, J. Lucrèce-Abaul, J. Martin-Frère, Inorg. Chem. 18 (1979) 1675.
- [10] M. F. Charlot, O. Khan, S. Jeannin, Y. Jeannin, Inorg. Chem. 19 (1980) 1410.
- [11] L. Noodleman, J. Chem. Phys. 74 (1981) 5737.
- [12] L. Noodleman, E. R. Davidson, Chem. Phys. 109 (1986) 131.
- [13] L. Noodleman, C. Y. Peng, D. A. Case, J. M. Mouesca, Coord. Chem. Rev. 144 (1995) 199.
- [14] M. F. Charlot, M. Verdaguer, Y. Journaux, P. de Loth, J. P. Daudey, Inorg. Chem. 23 (1984) 3802.

- [15] J. P. Daudey, P. de Loth, J. P. Malrieu, Magneto structural correlations in exchange coupled systems, editado por R. D. Willet, D. Gatteschi, O. Kahn, Nato advanced studies ser. C, Vol. 140, p. 87 (Reidel, Dordrecht, 1985).
- [16] P. de Loth, J. P. Daudey, H. Astheimer, L. Walz, W. Haase, J. Chem. Phys. 23 (1985) 5048.
- [17] P. de Loth, P. Karafiloglou, J. P. Daudey, O. Kahn, J. Am. Chem. Soc. 110 (1988) 5676.
- [18] J. P. Malrieu, J. Chem. Phys. 47 (1967) 4555.
- [19] V. M. García, O. Castell, R. Caballol, J. P. Malrieu, Chem. Phys. Lett. 238 (1995) 222.
- [20] K. Andersson, P. -Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wolinski, J. Phys. Chem. 94 (1990) 5483.
- [21] B. O. Roos, K. Andersson, M. P. Fülscher, L. Serrano-Andrés, K. Pierloot, M. Merchán, V. Molina, J. Mol. Struct. 388 (1996) 257.
- [22] B. O. Roos, Adv. Chem. Phys. 69 (1987) 399.
- [23] A. C. Wahl, G. Das, Methods of electronic structure theory, editado por H. F. Schaeffer III, p. 57 (Plenum, Nueva York, 1977).
- [24] H.-J. Werner, P. J. Knowles, J. Chem. Phys. 89 (1988) 5803.
- [25] P. J. Knowles, H.-J. Werner, Theor. Chim. Acta 84 (1992) 95.
- [26] 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.
- [27] C. de Graaf, C. Sousa, I. de P.R. Moreira, F. Illas, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 11371.
- [28] C. de Graaf, L. Hozoi, R. Broer, J. Chem. Phys. 120 (2004) 961.
- [29] C. Sousa, J. Casanovas, J. Rubio, F. Illas, J. Comp. Chem. 14 (1993) 680.

- [30] C. de Graaf, R. Broer, W. C. Nieuwpoort, Chem. Phys. Lett. 271 (1997) 372.
- [31] N. W. Winter, R. M. Pitzer, D. K. Temple, J. Chem. Phys. 86 (1997) 3549.
- [32] I. de P. R. Moreira, F. Illas, Phys. Rev. B 55 (1997) 4129.

