

### 3.1. INTRODUCCIÓN

Este capítulo se centrará en la estructura electrónica y el estudio de las propiedades magnéticas de los cupratos u óxidos de cobre los cuales presentan propiedades físicas interesantes por lo que han sido recientemente muy estudiados. En particular atraen una considerable atención los llamados *spin ladders*, ya que estos materiales una vez dopados, pueden llegar a ser superconductores [1]. Estos sistemas *spin ladders* pueden ser considerados como intermedios entre los sistemas magnéticos de una dimensión y los planos antiferromagnéticos de dos. Estos planos periódicos antiferromagnéticos se han encontrado en compuestos de la familia de los superconductores de alta temperatura crítica ( $T_c$ ) y por tanto constituyen un objeto interesante de estudio [2-5].

Los sistemas *spin ladders* compuestos de Cu y O son especialmente interesantes debido a su proximidad con los cupratos de elevada  $T_c$ . Las propiedades magnéticas macroscópicas de estos compuestos dependen del número de cadenas de espín o patas (legs) y están controlados por la constante de acoplamiento magnético efectiva  $J$ , relacionada con la amplitud de las interacciones entre los momentos de espín de los iones de  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 3.2. ESTRUCTURA DE LOS COMPUESTOS *SPIN LADDERS* Y PARÁMETROS ELECTRÓNICOS.

Se discutirá en este capítulo cómo obtener información sobre los diferentes parámetros de estructura electrónica en los *spin ladders* de metales de transición mediante cálculos *ab initio*. Concretamente se ha realizado el estudio de tres sistemas que presentan escaleras de óxido de cobre:  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ .

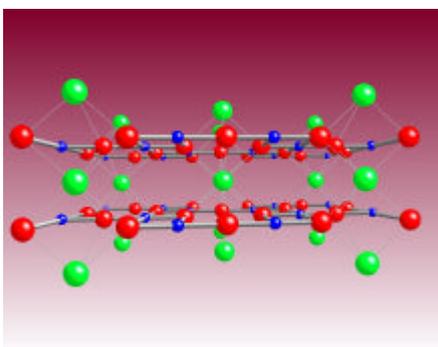
Estos tres compuestos son altamente iónicos y pueden ser considerados como materiales formados por capas de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{O}^{2-}$  alternados con capas de  $\text{Sr}^{2+}$  o

*Estructura electrónica y propiedades magnéticas en spin ladders*

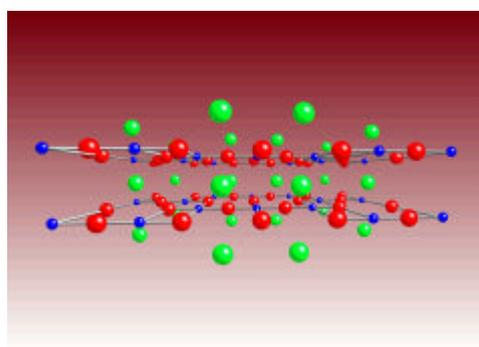
$\text{Ca}^{2+}$ , tal como se muestra en la figura 3.1. Estas capas son planas en  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ , pero se muestran altamente distorsionadas en  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ .

**Figura 3.1.** Esquema de los tres *spin ladders*. En azul se representan los átomos de Cu, en rojo los de O, en verde los de Sr y en azul claro los de Ca.

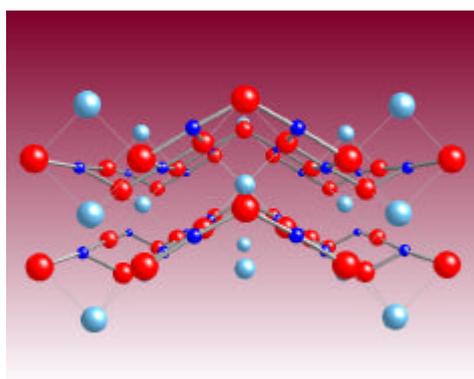
**$\text{SrCu}_2\text{O}_3$**



**$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$**

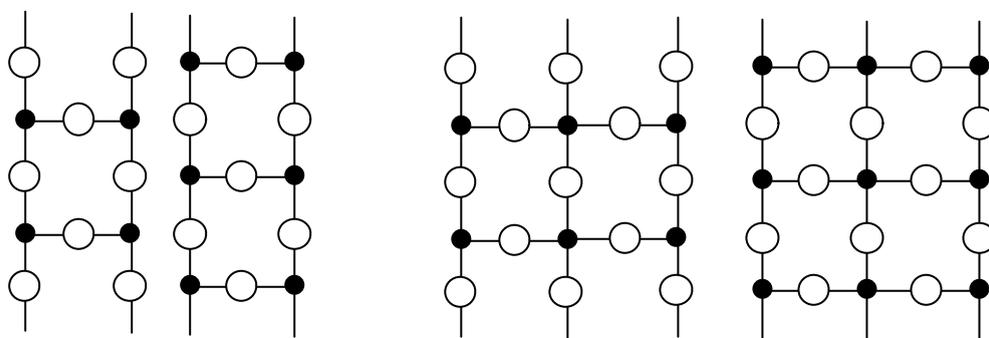


**$\text{CaCu}_2\text{O}_3$**



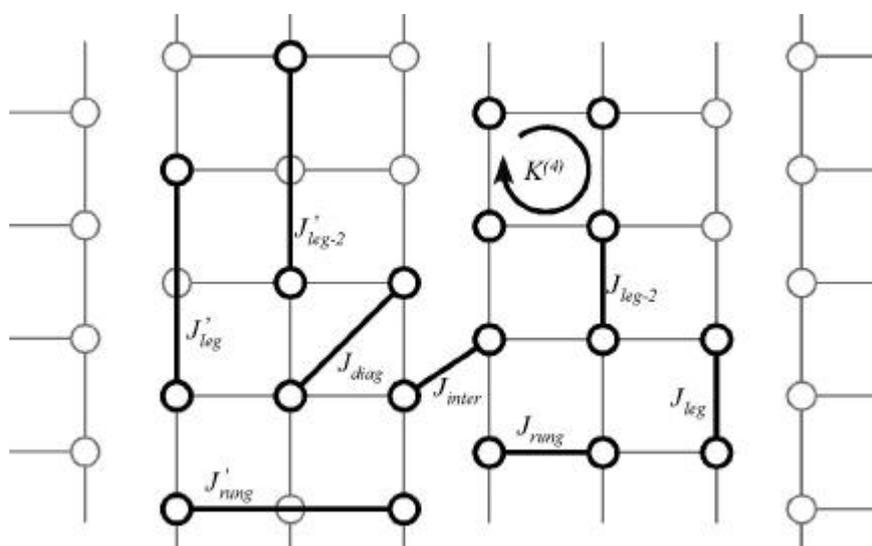
En la figura 3.2, se muestran esquemáticamente las posiciones de los átomos en los planos de cobre y oxígeno, comparando  $(\text{Sr,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_3$  (izquierda) con  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$  (derecha). Las líneas negras indican los caminos de mayor recubrimiento magnético entre los iones  $\text{Cu}^{2+}$  que forman escaleras de dos patas en  $(\text{Sr,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_3$  y escaleras de tres patas en  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$  conectadas por escalones (*rungs*). Los dos compuestos de Sr forman parte de la serie  $\text{Sr}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n-1}$  ( $n \geq 2$ ) descrito por Hiroi *et al.* en 1991 [6]. Esta serie se puede interpolar entre las cadenas de espín monodimensionales (‘escaleras’ con una pata) y los planos magnéticos bidimensionales que se encuentran en los cupratos superconductores con temperatura crítica elevada. Estos planos pueden ser interpretados como escaleras con un número infinito de patas.

**Figura 3.2.** Esquema de las posiciones de los átomos en los planos de cobre y oxígeno en los compuestos  $(\text{Sr,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_3$  ( izquierda) y  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$  (derecha).



Una vez descrita la estructura de los *spin ladders*, la figura 3.3 ilustra las interacciones que se consideraran en el estudio de los parámetros de estructura electrónica en estos compuestos. En particular, la figura representa las constantes de acoplamiento magnético,  $J$ .

**Figura 3.3.** Representación esquemática de la estructura del compuesto  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ . Los círculos representan los iones de Cu. Los átomos de O no están representados pero se encuentran localizados a medio camino de los cobres conectados mediante las líneas delgadas grises. Las diferentes interacciones entre los iones de Cu están indicadas con líneas negras.



Otro parámetro que se puede incluir en el modelo que ayuda a estudiar la estructura electrónica de estos compuestos es la integral de salto,  $t$ , (*hopping integral*) [7]. La misma nomenclatura utilizada para el parámetro de interacción magnética  $J$  en la figura 3.3, se puede utilizar para el parámetro  $t$ .

Debido a la dependencia de la interacción magnética con la geometría de los enlaces Cu-O-Cu, es necesario comentar que en los dos compuestos con estroncio ( $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ ) estos enlaces forman un ángulo cercano a  $180^\circ$  tanto en los *rungs* como en los *legs* y que las longitudes de enlace son también similares en las dos direcciones. Estas observaciones harían prever que la relación entre las constantes de acoplamiento magnético,  $J_{\text{rung}} / J_{\text{leg}}$ , fuera cercana a 1. Esto

no es lo que se derivó inicialmente de los datos experimentales [8,9] que indican que la interacción magnética entre los dos iones de cobre localizados en los *rungs* ( $J_{\text{rung}}$ ) es aproximadamente la mitad de la interacción en los *legs* de la escalera ( $J_{\text{leg}}$ ), es decir,  $J_{\text{rung}} / J_{\text{leg}} \approx 0.5$ . Este sorprendente resultado cambió hacia un comportamiento más isotrópico cuando se incluyó en el análisis de los datos experimentales el parámetro de intercambio cíclico entre cuatro centros,  $K^{(4)}$ , representado en la figura 3.3 [10-12].

El ángulo de enlace Cu-O-Cu para cobres situados en diferentes escaleras es de  $90^\circ$  (aproximadamente  $91.8^\circ$  en  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ ). La naturaleza rectangular de este enlace sugiere una débil interacción entre las escaleras y de carácter ferromagnético. Por eso se toman como modelo de estos materiales escaleras aisladas en todos los ajustes de datos experimentales a expresiones teóricas para sacar parámetros de estructura electrónica. En el presente estudio se calcula explícitamente la interacción magnética entre escaleras para comprobar la validez de la suposición de escaleras aisladas.

Por otro lado, el compuesto de calcio,  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ , muestra planos distorsionados en las escaleras de espín y consecuentemente los enlaces Cu-O-Cu forman un ángulo de unos  $123^\circ$ . Aunque la distancia entre los dos átomos de cobre es más corta en este caso, el acoplamiento es menor ya que la interacción se da a través del enlace Cu-O-Cu, por lo que esta distorsión hace que la interacción a lo largo del *rung* sea más débil que a lo largo del *leg*. Por esta razón la relación  $J_{\text{rung}} / J_{\text{leg}}$  se espera que sea significativamente más pequeña que en  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ .

Como muestra la figura 3.3, aparte de las interacciones entre los centros metálicos más próximos, también se tienen en cuenta en el estudio las interacciones entre átomos de cobre que se encuentran más separados en el espacio. Estas interacciones, sobre todo las  $t$ , han sido incluidas en varios estudios basados en Hamiltonianos modelo de la física de los óxidos de cobre [13-16]. Siendo más pequeño que las interacciones a primeros vecinos, su valor no se extrae fácilmente

de datos experimentales. Dentro de este grupo se podrían considerar las interacciones diagonales,  $J_{\text{diag}}$ , y las interacciones a segundos vecinos,  $J$ .

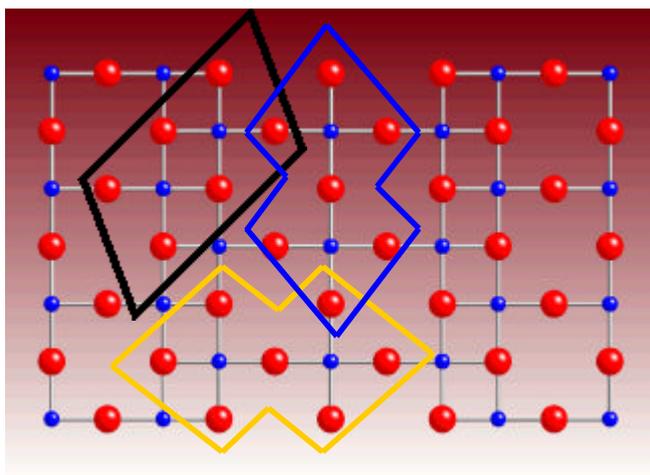
### **3.3. MODELO UTILIZADO PARA CALCULAR PARÁMETROS DE ESTRUCTURA ELECTRÓNICA EN LOS *SPIN LADDERS*.**

Para estudiar los parámetros de estructura electrónica de los *spin ladders* se ha aplicado la técnica de *embedded cluster* explicada en el primer capítulo. El tamaño del *cluster* apropiado para extraer un determinado parámetro es una cuestión compleja y no existe una norma general para la elección del modelo más conveniente. No obstante existe suficiente experiencia en la literatura que indica como construir *clusters* apropiados. Para acoplamientos magnéticos y parámetros relacionados, se puede en general considerar que un *cluster* con los centros magnéticos involucrados y sus primeros vecinos, da una representación precisa del material siempre cuando el entorno del *cluster* se simula como se explicó en el capítulo 1. La figura 3.4 muestra un plano del compuesto  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$  donde se puede ver que para calcular las interacciones magnéticas en el *rung*, *leg-2* y *inter* es suficiente utilizar un *cluster* con dos iones de cobre. Un *cluster*  $\text{Cu}_2\text{O}_7$  permite construir un modelo del material para calcular la interacción en el *rung* y en el *leg-2* y un *cluster*  $\text{Cu}_2\text{O}_6$  permite lo mismo en el *interladder*. Para obtener la constante de acoplamiento magnético a segundos vecinos se ha utilizado un *cluster*  $\text{Cu}_5\text{O}_{10}$  en los dos *legs* y en el *rung*.

El problema surge cuando se quiere determinar la constante de acoplamiento magnético en el *leg* de los *spin ladders*  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  o lo que es lo mismo, el *leg* exterior del compuesto de  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ . Aunque el *cluster* con dos iones de cobre parece la elección natural, la existencia del ion de cobre en la cadena de espín vecina (figura 3.4) tiene un efecto significativo en el acoplamiento magnético de los dos centros metálicos anteriores como se mostrará más adelante.

a) *Clusters* con dos iones cobre.

Inter -  $\text{Cu}_2\text{O}_6$     Leg-2 -  $\text{Cu}_2\text{O}_7$

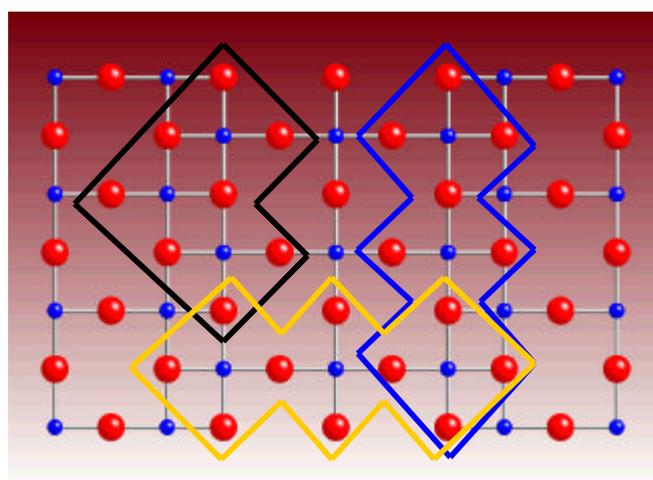


Rung -  $\text{Cu}_2\text{O}_7$

b) *Clusters* con tres iones cobre.

Leg' -  $\text{Cu}_3\text{O}_{10}$

Leg -  $\text{Cu}_3\text{O}_8$



Rung' -  $\text{Cu}_3\text{O}_{10}$

La presencia de este tercer ion hace que se haya utilizado un *cluster* triangular,  $\text{Cu}_3\text{O}_8$ , para calcular la interacción en el *leg*. Un resumen de los diferentes modelos de *cluster* utilizados se muestra en la tabla 3.1. Para construir los *clusters* se han cogido los parámetros estructurales de la literatura [6,16,17].

Los cálculos se han llevado a cabo con el paquete MOLCAS 5.4 [18] y el código CASDI [19]. Todos los cálculos se han realizado usando una base de tipo ANO (*Atomic Natural Orbitals*) [20]: (5s4p3d) para el cobre, (4s3p1d) para el oxígeno puente y (3s2p) para el resto de los oxígenos.

**Tabla 3.1.** Modelos de *cluster* utilizados para calcular las diferentes interacciones magnéticas entre iones de cobre. Se han aplicado los mismos modelos para el cálculo del parámetro  $t$ .

Número de iones de cobre	Modelo de <i>cluster</i>	Interacción
Dos	$\text{Cu}_2\text{O}_6$	$J_{\text{inter}}$
	$\text{Cu}_2\text{O}_7$	$J_{\text{rung}}, J_{\text{leg-2}}$
Tres	$\text{Cu}_3\text{O}_8$ (triangular)	$J_{\text{leg}}$
	$\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (lineal)	$J'_{\text{leg}}, J'_{\text{rung}}, J'_{\text{leg-2}}$
Cuatro	$\text{Cu}_4\text{O}_{12}$ (cuadrado)	$J_{\text{diag}}, K^{(4)}$ [21,32]

### 3.4. RESULTADOS

#### 3.4.1. INTEGRAL DE SALTO

El cálculo de la constante de acoplamiento magnético,  $J$ , tanto en los *clusters* de dos centros como en los de tres, está directamente relacionado con las

diferencias de energía de los estados electrónicos que surgen de los diferentes acoplamientos de los momentos de espín localizados en los iones de cobre, tal como se explicará en el apartado siguiente, en el que también se presentarán los resultados obtenidos en dichos cálculos.

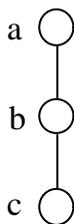
El cálculo de la integral de salto,  $t$ , requiere el uso de *clusters* dopados, es decir, utilización del mismo *cluster* válido para calcular el parámetro de interacción magnética,  $J$ , pero con un electrón menos. El efecto que se consigue es el de introducir un hueco adicional en la red cristalina del sólido.

En el caso de los *clusters* de dos centros con centro de inversión, se relaciona  $t$  (definida en la ecuación 3.1) con la diferencia de energía de los orbitales moleculares adaptados a la simetría  $g$  y  $u$ , como se muestra en la ecuación 3.2 [22]:

$$t = \langle a | \hat{H} | b \rangle \quad (3.1)$$

$$t = \frac{E_g - E_u}{2} \quad (3.2)$$

En cambio, cuando se quiere calcular el valor de la integral  $t$  entre dos centros magnéticos sin centro de inversión o en el caso de los *clusters* de tres centros, como por ejemplo para la extracción del parámetro  $t$  a segundos vecinos,  $t'$ , se necesita información extra de la función de onda. Siguiendo con el ejemplo del *cluster* con tres centros en línea, se expondrá a continuación un ejemplo numérico para explicar como se obtiene el valor del parámetro  $t'_{leg}$  en la cadena de espín interna del compuesto  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ . Siendo los tres iones de cobre en la cadena de espín:



y sabiendo que cada ion de cobre tiene un electrón en el orbital magnético, se pueden construir tres determinantes neutros con  $m_s = 1$ :  $|ab\rangle, |bc\rangle$  y  $|ac\rangle$ , que definen el siguiente Hamiltoniano [23-25]:

$$\begin{array}{c|ccc}
 H_{ef} & |ab\rangle & |bc\rangle & |ac\rangle \\
 \hline
 |ab\rangle & E_1 & -t' & t \\
 |bc\rangle & -t' & E_1 & t \\
 |ac\rangle & t & t & E_2
 \end{array}$$

El elemento de matriz  $t'$  se puede calcular usando las soluciones obtenidas a partir del método DDCI [26]. Se extraen los valores y vectores propios para cada estado triplete como se muestra en la siguiente matriz. Los valores listados en la primera columna corresponden a las energías de correlación con respecto al determinante de capas cerradas y están expresadas en unidades atómicas.  $g_1$ ,  $g_2$  y  $u$  son los orbitales magnéticos y se listan en las tres últimas columnas los coeficientes de los determinantes correspondientes.

$$\begin{array}{ccccc}
 & E & |g_1 u\rangle & |g_2 u\rangle & |g_1 g_2\rangle \\
 {}^3\Psi_1 & -0.917644 & -0.763585 & <10^{-6} & 0 \\
 {}^3\Psi_2 & -0.849316 & <10^{-6} & 0.738335 & 0 \\
 {}^3\Psi_3 & -0.887321 & 0 & 0 & -0.754096
 \end{array}$$

Para el cambio a la base de orbitales localizados  $a$ ,  $b$  y  $c$ , se construye la matriz de rotación según el criterio de Boys [28]:

	$g_1$	$g_2$	$u$
$a$	-0.512555	-0.487121	-0.707107
$b$	-0.688893	0.724863	0
$c$	-0.512555	-0.487121	0.707107

que permite escribir  $g_1$ ,  $g_2$  y  $u$  en la base de orbitales moleculares localizados:

$$g_1 = -0.512555(a + c) - 0.688893b$$

$$g_2 = -0.487121(a + c) + 0.724863b$$

$$u = 0.707107(c - a)$$

A continuación se proyectan los vectores propios  $|\Psi_1\rangle$ ,  $|\Psi_2\rangle$  y  $|\Psi_3\rangle$  sobre el espacio modelo:

$$|\hat{P}^3\Psi_1\rangle = 0.553494|ac\rangle + 0.371958(|ab\rangle + |bc\rangle)$$

$$|\hat{P}^3\Psi_2\rangle = -0.508635|ac\rangle + 0.378437(|ab\rangle + |bc\rangle)$$

$$|\hat{P}^3\Psi_3\rangle = 0.531656(|ab\rangle - |bc\rangle)$$

Estas proyecciones no son ortogonales entre sí, ni están normalizadas. De hecho las normas son bastante pequeñas; 0.58, 0.54 y 0.56 respectivamente. Se normalizan las proyecciones:

$$|\hat{P}^3\Psi_1\rangle = 0.724863|ac\rangle + 0.487121(|ab\rangle + |bc\rangle)$$

$$|\hat{P}^3\Psi_2\rangle = -0.688894|ac\rangle + 0.512554(|ab\rangle + |bc\rangle)$$

$$|\hat{P}^3\Psi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|ab\rangle - |bc\rangle)$$

Se define el solapamiento entre las proyecciones normalizadas de los dos estados triplete de la misma simetría como:

$$s = \langle \hat{P}^3 \Psi_1 | \hat{P}^3 \Psi_2 \rangle \quad (3.3)$$

Obteniendo el valor de  $s = -2.13746 \cdot 10^{-6}$ . En este caso, el solapamiento es casi despreciable, pero no siempre  $s$  es tan pequeño. El tercer triplete,  ${}^3\Psi_3$ , de simetría diferente a los otros dos, ya es ortogonal.

Seguidamente se calculan los vectores biortogonales de las proyecciones según la formulación de Bloch [28]. La teoría desarrollada por Bloch establece un procedimiento para la definición de Hamiltonianos efectivos, expandidos en un espacio modelo de baja dimensión, a partir del conocimiento de los valores propios del Hamiltoniano exacto. Los vectores biortogonales se expresan:

$$|\hat{P}^3 \Psi_1^\dagger\rangle = \frac{1}{1-s^2} \left( |\hat{P}^3 \Psi_1\rangle - s |\hat{P}^3 \Psi_2\rangle \right) \quad (3.4)$$

$$|\hat{P}^3 \Psi_2^\dagger\rangle = \frac{1}{1-s^2} \left( -s |\hat{P}^3 \Psi_1\rangle + |\hat{P}^3 \Psi_2\rangle \right) \quad (3.5)$$

que resultan:

$$\begin{aligned} |\hat{P}^3 \Psi_1^\dagger\rangle &= 0.724861 |ac\rangle + 0.487122 (|ab\rangle + |bc\rangle) \\ |\hat{P}^3 \Psi_2^\dagger\rangle &= -0.688892 |ac\rangle + 0.512555 (|ab\rangle + |bc\rangle) \end{aligned}$$

Por último, con la proyección de los vectores propios y los vectores biortogonales se obtiene  $H_{ef}^B$  a partir de la descomposición espectral que se extiende para todos los estados triplete:

$$H_{ef}^B = \sum_{i=1,3} \left| \hat{P}^3 \Psi_i \right\rangle E_i \left\langle \hat{P}^3 \Psi_i^\dagger \right| \quad (3.6)$$

de esta manera ya se puede extraer el elemento de matriz  $t'$  que se define como:

$$t' = \langle ab | H_{ef} | bc \rangle \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} -t' = & \langle ab | \left\{ \left| \hat{P}^3 \Psi_1 \right\rangle E_{3\Psi_1} \left\langle \hat{P}^3 \Psi_1^\dagger \right| \right\} | bc \rangle + \\ & \langle ab | \left\{ \left| \hat{P}^3 \Psi_2 \right\rangle E_{3\Psi_2} \left\langle \hat{P}^3 \Psi_2^\dagger \right| \right\} | bc \rangle + \\ & \langle ab | \left\{ \left| \hat{P}^3 \Psi_3 \right\rangle E_{3\Psi_3} \left\langle \hat{P}^3 \Psi_3^\dagger \right| \right\} | bc \rangle \end{aligned} \quad (3.8)$$

Se substituyen los valores correspondientes obtenidos en los pasos anteriores y se calcula el parámetro  $t'$ .

$$t' = -76 \text{ meV.}$$

Para calcular el valor de la integral  $t$  entre dos centros magnéticos sin centro de inversión, el procedimiento a seguir sería análogo.

En la tabla 3.2 se muestran todos los valores obtenidos del parámetro  $t$  para los sistemas *spin ladders*.

**Tabla 3.2.** Integral de salto  $t$  para los compuestos  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$  en meV a nivel DDCI. En el compuesto  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$  para los casos  $t_{leg}$  y  $t'_{leg}$  los dos valores corresponden a la cadena de espín interna y externa respectivamente.

	$\text{SrCu}_2\text{O}_3$	$\text{CaCu}_2\text{O}_3$	$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$
$t_{leg}$	-625	-570	-625 / -619
$t_{rung}$	-574	-247	-624
$t_{inter}$	84	124	77
$t'_{leg}$	-51	-18	-76 / -18
$t'_{rung}$			-50

Como se observa en la tabla, el valor de la integral  $t$  es mayor en los casos donde el enlace Cu-O-Cu es lineal, es decir, a lo largo de los *legs* en los tres *spin ladders* y a lo largo de los *rungs* en los compuestos con estroncio. Un mayor valor de  $t$ , en valor absoluto, indica una mayor movilidad del electrón. La distorsión del enlace Cu-O-Cu en el compuesto de calcio reduce el solapamiento entre los orbitales de los centros metálicos donde se encuentran los electrones desapareados y esto se traduce en una disminución del valor del parámetro  $t$ . Este valor de  $t_{rung}$  que a nivel DDCI se estima en -247 meV, está en buen acuerdo con el que se obtiene en un cálculo periódico mediante el procedimiento LDA (*local density approximation*),  $\sim -250$  meV [29].

### 3.4.2. PARÁMETROS DE HAMILTONIANOS MODELO DE VALENCIA

Los métodos mencionados en el primer capítulo tienen como punto común el balance entre la contribución ferromagnética relacionada con el intercambio directo  $K_{ab}$  (ecuación 3.9) y la contribución antiferromagnética debida al

intercambio cinético, que está parametrizado por la integral de salto  $t$  (ecuación 3.10) y la autorrepulsión efectiva en un centro  $U$  (ecuación 3.11) de acuerdo con el modelo de Anderson.

$$K_{ab} = \langle a\bar{b} | \hat{H} | b\bar{a} \rangle \quad (3.9)$$

$$2t = \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}}(a\bar{b} + b\bar{a}) \middle| \hat{H} \middle| \frac{1}{\sqrt{2}}(a\bar{a} + b\bar{b}) \right\rangle \quad (3.10)$$

$$U = \frac{1}{2} \left[ \left\langle (a\bar{a} + b\bar{b}) \middle| \hat{H} \middle| (a\bar{a} + b\bar{b}) \right\rangle - \left\langle (a\bar{b} + b\bar{a}) \middle| \hat{H} \middle| (a\bar{b} + b\bar{a}) \right\rangle \right] \quad (3.11)$$

El cálculo directo de estas integrales con orbitales ROHF da resultados que, sobre todo para  $U$ , no resultan muy satisfactorios. Calzado y colaboradores han demostrado cómo se puede obtener una mejor parametrización *ab initio* de estos Hamiltonianos modelo mediante un vestimiento de los parámetros con todos los efectos que se incluyen en el cálculo DDCI [23]. Con este propósito se aplica la teoría de los Hamiltonianos efectivos que permite proyectar las funciones de onda DDCI en un simple Hamiltoniano efectivo de valencia. Los elementos de matriz de este Hamiltoniano efectivo se pueden relacionar con los diferentes parámetros de estructura electrónica. Se han utilizado tres estrategias para la extracción de dichos parámetros en los sistemas con dos centros utilizando la información de dos estados de simetría  $g$ , singulete fundamental y singulete iónico, y de dos estados de simetría  $u$ , triplete neutro y singulete iónico.

- Teoría de Bloch [28], que utiliza la información resultante de las cuatro soluciones tanto de la función de onda como su energía. De este procedimiento resulta un Hamiltoniano efectivo no hermítico.
- Por ortogonalización de Gram-Schmidt [30]. Se utiliza sólo la información de la función de onda del singulete más bajo de simetría  $g$  y la proyección del otro singulete de la misma simetría se hace mediante la ortogonalización de Gram-Schmidt. El procedimiento usa los cuatro valores propios y da lugar a un Hamiltoniano hermítico.
- Mediante el Hamiltoniano efectivo intermedio, propuesto por Malrieu *et al.* [31]. Este procedimiento sólo requiere la composición de la función de onda y la energía de los estados más bajos, dominados por los determinantes neutros. A cambio sólo permite determinar dos de los tres parámetros mencionados anteriormente, el otro parámetro tiene que ser fijado de antemano. Dada la escasa variación con el nivel de cálculo del parámetro  $t$  [23], se ha optado por usar la  $t$  obtenida a nivel CASCI como *input* en este procedimiento.

Los resultados obtenidos mediante los tres métodos se muestran en las siguientes tablas 3.3, 3.4 y 3.5.

**Tabla 3.3.** Intercambio directo,  $K_{ab}$  (en meV), integral de salto,  $t$  (en meV) y autorrepulsión efectiva en un centro,  $U$  (en eV) para  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  a nivel DDCI. Hamiltoniano efectivo según la definición de Bloch.

$H_{\text{efectivo}}$ Bloch	Compuesto		$U$	$K_{ab}$	$t_{ni}$	$t_{in}$
	$\text{SrCu}_2\text{O}_3$	leg	5.8	63	-1068	-430
		rung	5.8	51	-945	-404
		inter	5.4	10	34	-18
	$\text{CaCu}_2\text{O}_3$	leg	6.2	63	-1078	-383
		rung	6.6	15	-412	-183
		inter	5.8	9	93	14

donde  $t_{ni}$  y  $t_{in}$  se definen de la siguiente forma:

$$t_{ni} = \langle a\bar{b} | \hat{H}_{ef}^{Bloch} | a\bar{a} \rangle \quad (3.12)$$

$$t_{in} = \langle a\bar{a} | \hat{H}_{ef}^{Bloch} | a\bar{b} \rangle \quad (3.13)$$

**Tabla 3.4.** Intercambio directo,  $K_{ab}$  (en meV), integral de salto,  $t$  (en meV) y autorrepulsión efectiva en un centro,  $U$  (en eV) para  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  a nivel DDCI. Hamiltoniano efectivo construido a partir de la ortogonalización de Gram-Schmidt.

$H_{\text{efectivo}}$ G-S	Compuesto		$U$	$K_{ab}$	$t$
	$\text{SrCu}_2\text{O}_3$	leg	6.1	-25	-443
		rung	6.1	-21	-414
		inter	5.4	10	-18
	$\text{CaCu}_2\text{O}_3$	leg	6.5	-18	-393
		rung	6.7	2	-184
		inter	5.8	8.5	14

**Tabla 3.5.** Intercambio directo,  $K_{ab}$  (en meV), integral de salto,  $t$  (en meV) y autorrepulsión efectiva en un centro,  $U$  (en eV) para  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  a nivel DDCI. Resultados obtenidos con el Hamiltoniano intermedio.

$H_{\text{efectivo}}$ Inter.	Compuesto		$U$	$K_{ab}$	$t$
	$\text{SrCu}_2\text{O}_3$	leg	6.6	-20	-476
		rung	6.7	-15	-455
		inter	26.6	11	-85
	$\text{CaCu}_2\text{O}_3$	leg	6.8	-16	-410
		rung	6.5	2	-177
		inter	15.4	9	-36

Los resultados obtenidos para el parámetro de autorrepulsión efectiva en un centro, son similares en los tres métodos con la excepción de  $U$  en el *interladder* que está fuera del rango de valores con sentido físico en el procedimiento del Hamiltoniano intermedio.

El parámetro de intercambio directo,  $K_{ab}$ , siguiendo la ortogonalización según Gram-Schmidt y mediante el Hamiltoniano intermedio, es en algunos casos negativo. A primera vista parece incorrecto un valor negativo para el intercambio directo que en todos los modelos semicuantitativos produce la contribución ferromagnética al acoplamiento magnético. No obstante el parámetro  $K_{ab}$  listado en las tablas 3.3, 3.4 y 3.5 es un parámetro efectivo que no sólo representa la integral de la ecuación 3.9 sino que además incluye todo tipo de efectos de la correlación electrónica. Valores negativos del parámetro  $K_{ab}$  también han sido publicados por Calzado *et al.* [23].

Los valores de  $t_{ni}$  y  $t_{in}$  en la tabla 3.3 demuestran que el procedimiento de Bloch resulta en un Hamiltoniano fuertemente no hermítico, lo que hace difícil su interpretación. La comparación de los valores de  $t$  en la tabla 3.4 y 3.5 con los valores de  $t$  obtenidos con *clusters* dopados demuestra que estos últimos son en general mayores y que no se pueden usar estos parámetros indistintamente.

Resumiendo, se puede observar que los tres procedimientos tienen sus inconvenientes: la no hermiticidad de  $H_{ef}^{Bloch}$ , los valores negativos de  $K_{ab}$  de  $H_{ef}^{GS}$  y  $H_{ef}^{Int.}$  y los valores de  $U$  demasiado grandes en  $H_{ef}^{Int.}$ . Se pueden aportar varias razones para explicar estos problemas en la parametrización del Hamiltoniano modelo de valencia. Los estados dominados por los determinantes iónicos se encuentran en un rango de energía donde aparecen muchos estados con energías muy parecidas. No siempre es fácil de reconocer el estado entre tantos otros a los cuales los determinantes iónicos también contribuyen. La norma de las proyecciones de estos estados en el espacio modelo siempre es muy pequeña. En

general las normas de los estados más bajos son parecidas a las normas indicadas para los tripletes en la página 75, pero para los dos estados restantes la norma no suele ser superior a 0.35. A menudo se encuentran estados con energía relativa muy parecida que al ser proyectados tienen una norma sólo ligeramente inferior. Esto introduce cierta arbitrariedad en la construcción del Hamiltoniano efectivo, ya que escoger un estado u otro puede llevar a diferentes valores para  $K_{ab}$ ,  $t$  y  $U$ . El difícil reconocimiento de los estados altos en energía repercute sobre todo en el procedimiento de Bloch, porque en su construcción se usan tanto las energías como los coeficientes de los estados proyectados. No obstante, en el  $H_{ef}^{GS}$  sólo se usa la energía de los singuletes excitados y no se ve afectado por el problema descrito anteriormente. Cabe resaltar que los valores de  $K_{ab}$  negativos desaparecen en  $H_{ef}^{GS}$  cuando se usan funciones IDDCI [32]. Mediante el proceso iterativo aumenta de manera considerable la norma de las proyecciones y con eso la fiabilidad de los Hamiltonianos efectivos. Por último, no se puede aconsejar el uso del  $H_{ef}^{Int.}$  en este caso. Los valores de  $U$  indican que la información presente en los estados más bajos no es suficiente para derivar todos los parámetros con la precisión deseada.

### **3.4.3. PARÁMETRO DE INTERACCIÓN MAGNÉTICA**

Como se ha comentado en el apartado anterior, para el cálculo del parámetro de interacción magnética, son suficientes los valores de las energías de los diferentes estados electrónicos. Las interacciones  $J_{leg}$ ,  $J_{leg-2}$ ,  $J_{rung}$  y  $J_{inter}$  se extraen de la diferencia de energía de los estados singulete y triplete:

$$J = E(S) - E(T) \quad (3.14)$$

Cuando se utiliza un *cluster* de tres centros para el cálculo de  $J_{leg}$ ,  $J'_{leg}$ ,  $J_{rung}$  y  $J'_{leg-2}$ , la solución que da la resolución del Hamiltoniano de Heisenberg es la siguiente:

$$J = \frac{2}{3}[E(D_2) - E(Q)] \quad (3.15)$$

$$J' = E(D_1) - \frac{1}{3}[E(D_2) + 2E(Q)] \quad (3.16)$$

donde  $D_1$ ,  $D_2$  y  $Q$  corresponden a los estados electrónicos, dos dobletes y cuadruplete respectivamente.

Los valores obtenidos para todas estas interacciones se muestran en la tabla 3.6 para los tres compuestos estudiados y a dos niveles de cálculo diferentes, DDCI y IDDCI.

**Tabla 3.6.** Constantes de acoplamiento magnético en meV para los compuestos  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ . Los dos valores para  $J_{leg}$  y  $J'_{leg}$  del compuesto  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$  corresponden a la cadena de espín interna y externa respectivamente.

Compuesto		$J_{rung}$	$J'_{rung}$	$J_{leg}$	$J'_{leg}$	$J_{inter}$
$\text{SrCu}_2\text{O}_3$	DDCI	-152		-175	-0.5	21
	IDDCI	-156		-191	-2.2	35
$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$	DDCI	-165	-1.6	-184 / -172	-2.1 / -1.5	21
	IDDCI	-175	-3.0	-198 / -187	-4.0 / -2.8	40
$\text{CaCu}_2\text{O}_3$	DDCI	-16		-130	0.8	17
	IDDCI	-11		-144	< 0.1	29

Empezando con la interacción a segundos vecinos,  $J'$ , se observa que el acoplamiento magnético a lo largo del *leg* y del *rung* es muy pequeño. Siendo este valor tan pequeño probablemente no será importante incluir este parámetro en un estudio de las propiedades macroscópicas. Esto está de acuerdo con lo que se supone habitualmente ya que el Hamiltoniano de Heisenberg no tiene en cuenta la interacción a segundos vecinos.

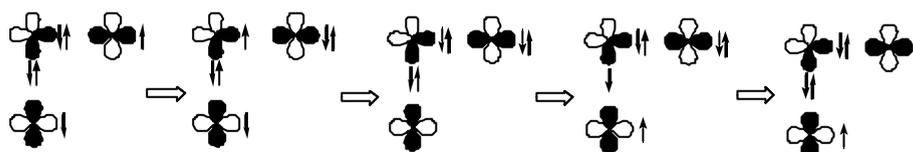
Al observar los valores de la tabla, se ve que la interacción a lo largo del *rung* es muy diferente en los *spin ladders* con estroncio y en el compuesto con calcio. La distorsión del enlace Cu-O-Cu provoca una drástica disminución de la interacción en esta dirección. La débil interacción que se observa en el *rung* y también en el *interladder* para el compuesto  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ , lleva a concluir que este sistema se entiende mejor si se considera como una cadena de espín en una dimensión.

Referente a la interacción *interladder*, se observa que el método IDDCI tiene un efecto más marcado sobre la interacción que en el caso de los *legs* o *rungs*. Ahora IDDCI casi duplica la magnitud de la interacción. Existen varios indicios en la literatura que IDDCI tiende a sobrestimar las interacciones ferromagnéticas [33,34]. Por eso se han de tomar los valores de la tabla 3.6 para  $J_{inter}$  como límite superior. No obstante  $J_{inter}$  es al menos un orden de magnitud mayor en valor absoluto que las interacciones a segundos vecinos en el *leg* y en el *rung* y no es del todo obvio que se puedan despreciar estas interacciones en estudios de propiedades macroscópicas. Las simulaciones mediante el método de Monte Carlo de Johnston *et al.* [16] indican que para ratios  $J_{inter}/J_{leg} \leq 0.2$  la influencia de  $J_{inter}$  sobre la susceptibilidad magnética es inapreciable. Se observa en la tabla que los ratios teóricos se estiman cercanos a 0.2 y se comprueba la validez de los ajustes de datos experimentales basados en modelos de escaleras aisladas.

Aunque la distancia entre cobres situados en diferentes escaleras es menor que en las otras dos direcciones (*leg* y *rung*), la magnitud de  $J_{inter}$  es menor. Se

puede encontrar una explicación a este hecho si se piensa en el ángulo de enlace Cu-O-Cu. Este ángulo para la interacción *interladder* es de  $90^\circ$  por lo que dos orbitales O-2p están implicados en la interacción. La figura 3.5 muestra el mecanismo habitual del modelo a dos bandas que contribuye al intercambio cinético, en el caso de la interacción entre cobres situados en dos escaleras diferentes con dos orbitales en el ligando. En el proceso aparecen estados intermedios con energías parecidas a las de los estados representados en la figura 2.2 (capítulo 2) en el caso de interacciones lineales. La diferencia es que en la presente contribución siempre hay una etapa en que la transferencia del electrón tiene lugar entre orbitales cuya orientación da una interacción muy pequeña. Por eso es de esperar que el intercambio cinético, y con eso la componente antiferromagnética de la interacción, sea pequeño. Además, la corta distancia Cu-Cu en el *interladder* favorece el intercambio directo entre los iones cobre, lo que explica el carácter ferromagnético de esta interacción en los tres *spin ladders*.

**Figura 3.5.** Interacción de los dos orbitales p del ligando puente doblemente ocupados con los dos orbitales magnéticos de los iones de cobre.



Por último y haciendo referencia a la controversia descrita anteriormente respecto a la relación entre  $J_{rung}$  y  $J_{leg}$  en los compuestos con estroncio, según estos resultados la relación entre estas dos constantes de acoplamiento es cercana a 1. Este resultado está de acuerdo con la idea inicial, ya que si el ángulo del enlace Cu-O-Cu es de unos  $180^\circ$  y las longitudes de los enlaces son similares en las dos

direcciones, también las interacciones a lo largo del *leg* y del *rung* han de ser más o menos iguales.

Como se ha comentado en el apartado 3.3 de este capítulo, existe una dependencia con el tamaño del *cluster* en la interacción a lo largo del *leg*. En ningún estudio anterior de diferentes óxidos de cobre se observaron cambios apreciables en el acoplamiento magnético cuando se aumentó el *cluster* con más centros magnéticos [25,35-37]. Los *spin ladders* son un caso especial dentro de los óxidos de cobre quizá debido a la presencia de un tercer átomo de cobre en la cadena de espín vecina y muy cercano al enlace Cu-O-Cu donde tiene lugar la interacción (figura 3.2). En la tabla 3.7 se muestran los valores de  $J_{leg}$  obtenidos con *clusters* de diferentes tamaños para los tres *spin ladders*; primero el *cluster* tradicional con dos centros ( $\text{Cu}_2\text{O}_7$ ), después el *cluster* con tres cobres en el mismo *leg* ( $\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ) y finalmente un *cluster* triangular en el que se ha añadido el cobre de la otra escalera situado muy próximo al enlace Cu-O-Cu.

**Tabla 3.7.**  $J_{leg}$  en meV a nivel IDDCI para los compuestos  $\text{SrCu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$  con diferente tamaño de *cluster*.

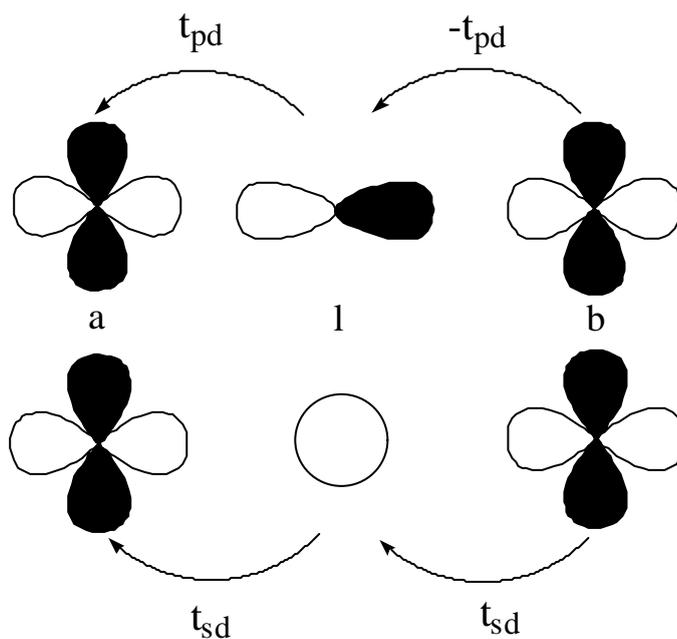
Compuesto	$J_{leg}$		
	$\text{Cu}_2\text{O}_7$	$\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	$\text{Cu}_3\text{O}_8$
$\text{SrCu}_2\text{O}_3$	-190	-186	-157
$\text{CaCu}_2\text{O}_3$	-146	-134	-104
$\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$	-186	-173	-154

Al nivel de cálculo al que se ha trabajado, IDDCI, se observa una pequeña disminución del parámetro de acoplamiento magnético al comparar el valor obtenido con el *cluster* de dos centros con el obtenido mediante el *cluster* con tres

iones de cobre situados linealmente. Se observa una mayor disminución del valor de  $J_{leg}$  al calcular el parámetro con el *cluster* triangular. Tal como se discute en la referencia [34], a un nivel de cálculo inferior (ya que no es posible a nivel DDCI), se comprueba que este valor permanece constante cuando se añade un cuarto centro al *cluster* y se puede decir que se consiguen resultados consistentes entre los tres y los cuatro centros. Extrapolando dichos resultados ya se puede concluir que el *cluster* de tres centros está libre de los efectos debidos al tamaño.

Se ha intentado buscar una explicación a la disminución del parámetro de interacción magnética cuando se utiliza un *cluster* triangular con tres centros analizando el efecto del tercer cobre en el intercambio cinético entre los otros dos cobres. Con este objetivo se analiza primero el caso de los dos centros ya mencionado en la introducción del capítulo 2 (figura 2.2). Teniendo en cuenta que el orbital del ligando puede ser un orbital p o un orbital s, se pueden parametrizar en el proceso los elementos de matriz entre los diferentes estados que intervienen. Se muestra la parametrización en la figura 3.6.

**Figura 3.6.** Esquema de la interacción de los orbitales d de los centros metálicos con el orbital p o s del ligando.



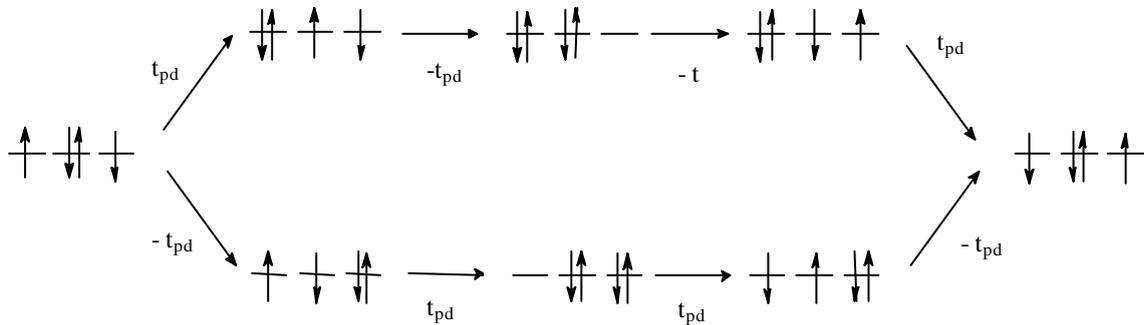
Los procesos que dan lugar a contribuciones perturbativas a cuarto orden al acoplamiento magnético a través del intercambio cinético tiene como expresión:

$$\sum_a \sum_b \sum_g \frac{\langle \Psi_i | \hat{V} | \Psi_a \rangle \langle \Psi_a | \hat{V} | \Psi_b \rangle \langle \Psi_b | \hat{V} | \Psi_g \rangle \langle \Psi_g | \hat{V} | \Psi_j \rangle}{(E_j^0 - E_a^0)(E_j^0 - E_b^0)(E_j^0 - E_g^0)} \quad (3.17)$$

donde  $\Psi_b = |a\bar{a}\rangle$  o  $|b\bar{b}\rangle$  y  $\Psi_{i,j} = |a\bar{b}\rangle$  o  $|b\bar{a}\rangle$ .

Sustituyendo los elementos de matriz por los parámetros de la figura 3.6, se puede ver a partir de la figura 3.7 que a través de ambas formas iónicas el numerador tiene signo positivo. Las diferencias de energía en el denominador son todas negativas:  $E_j^0 - E_a^0 = -\Delta E_{CT}$  (energía de transferencia de carga),  $E_j^0 - E_b^0 = -U$  y  $E_j^0 - E_g^0 = -\Delta E_{CT}$ . Se puede verificar que el signo es el mismo independientemente de la simetría del ligando aunque se espera que el efecto sea menor con el orbital s, porque  $\Delta E_{CT}'$  será mayor en este caso.

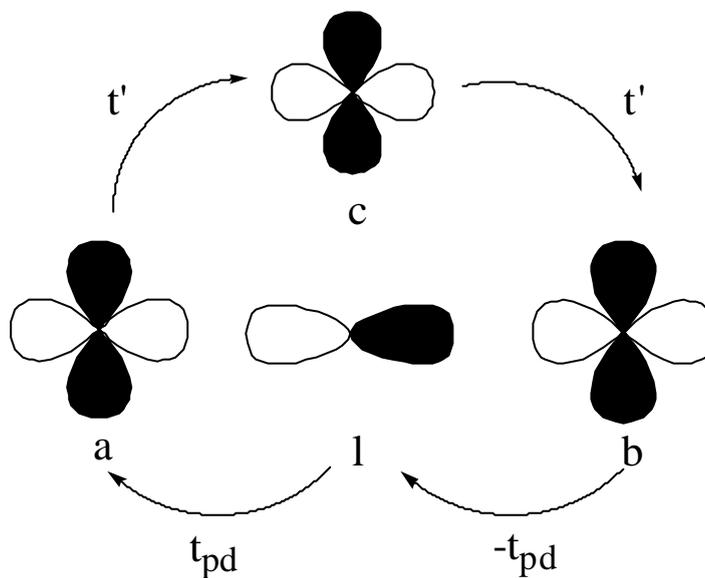
**Figura 3.7.** Movimiento de los electrones considerando dos centros magnéticos y el ligando puente.



La contribución final se escribe como  $-\frac{4t_{pd}^4}{U\Delta E_{CT}^2}$  y  $-\frac{4t_{sd}^4}{U\Delta E_{CT}^2}$ .

Se puede considerar, ahora, el caso de los tres centros. La parametrización correspondiente a los orbitales de los tres átomos de cobre y el orbital del ligando se muestra en la figura 3.8.

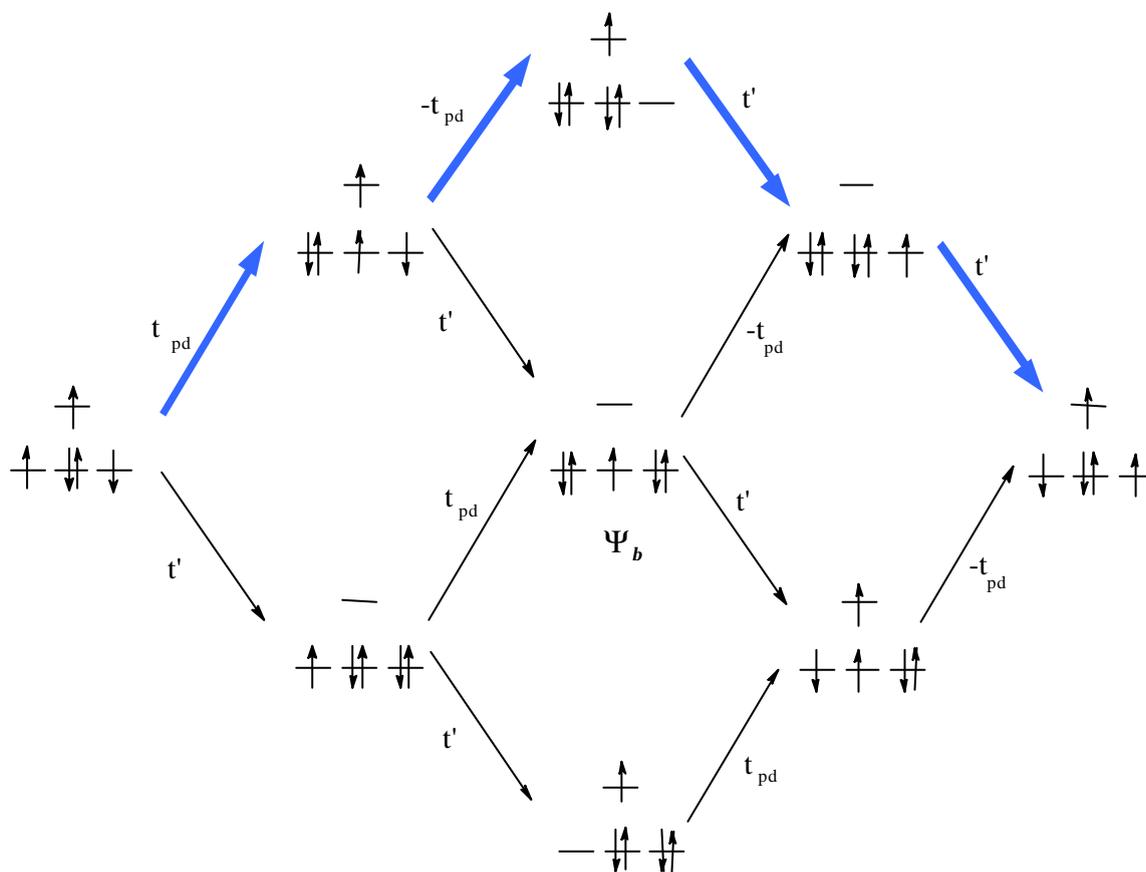
**Figura 3.8.** Esquema de la interacción de los orbitales d de los tres centros metálicos con el orbital del ligando.



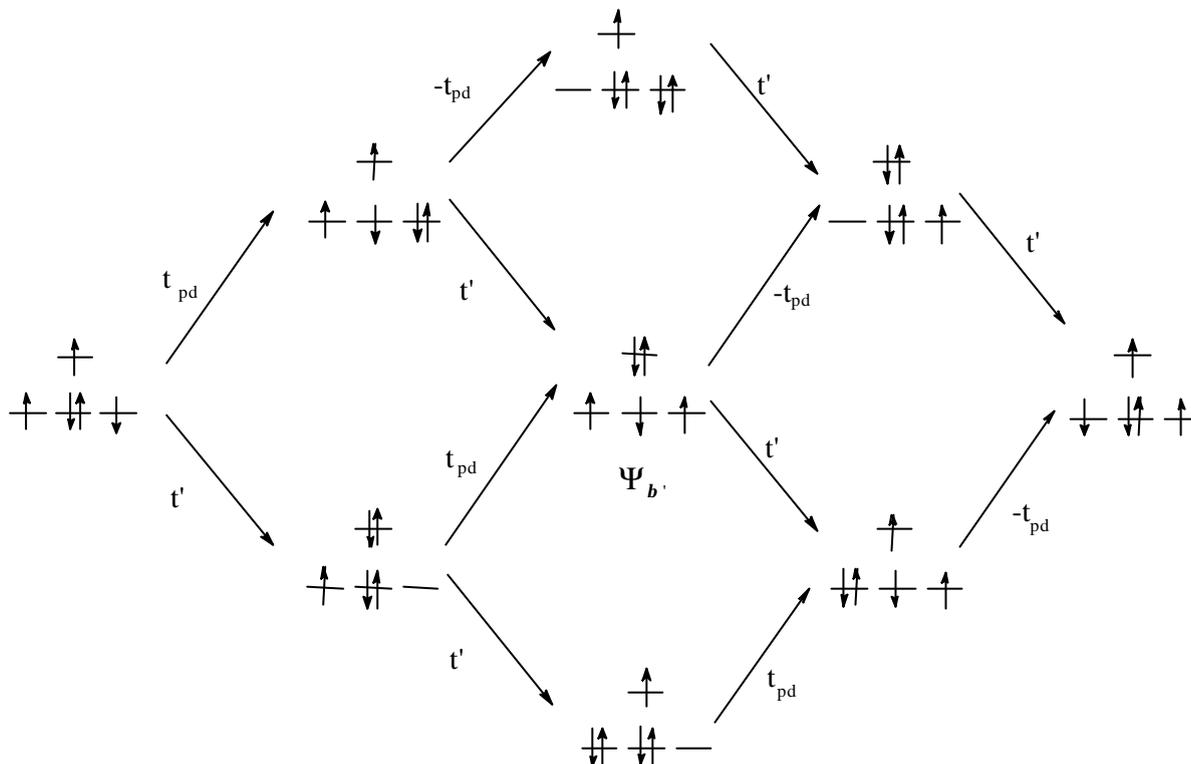
En este caso, al plantear el movimiento de los electrones, se han de tener en cuenta dos sentidos posibles, en el sentido de las agujas del reloj (*clockwise*) representado en la figura 3.9 y en el sentido opuesto (*anticlockwise*) esquematizado en la figura 3.10. Tanto en un sentido como en el otro se obtienen seis vías posibles.

El convenio de signos en estos esquemas ha sido el de utilizar en todas las etapas el criterio de máxima coincidencia. Las permutaciones necesarias al final para conectar los determinantes de referencia  $|\bar{1}\bar{1}a\bar{b}c\rangle$  y  $|\bar{1}\bar{1}b\bar{a}c\rangle$  dan el signo final de los numeradores.

**Figura 3.9.** Movimiento de los electrones considerando tres centros magnéticos y el ligando puente. *Clockwise.*



**Figura 3.10.** Movimiento de los electrones considerando tres centros magnéticos y el ligando puente. *Anticlockwise*.



Así como en el caso de los dos centros la contribución es siempre antiferromagnética, con los tres centros en triángulo, dependiendo de la simetría del ligando y del sentido que se considere, la expresión perturbativa puede tener signo negativo o positivo.

Si se considera el sentido de las agujas del reloj, figura 3.9, aplicando la ecuación 3.17 al camino marcado en azul y siendo, por ejemplo, el orbital del ligando un orbital p, dado que las permutaciones en este caso dan un signo positivo, la expresión perturbativa tendría la forma siguiente:

$$\frac{t_{pd}(-t_{pd})t't'}{-\Delta E_{CT}UU} = \frac{+t_{pd}^2 t'^2}{\Delta E_{CT}U^2} \quad (3.18)$$

De la misma forma se podría aplicar la ecuación al resto de los caminos considerando el movimiento de los electrones en el sentido de las agujas del reloj y al ser en todos los casos el numerador de la expresión negativo, hace que la ecuación tenga signo positivo, es decir, contribución ferromagnética y el efecto a la constante de acoplamiento es opuesto al obtenido en el *cluster* de dos centros. Si al contrario, se considera el sentido opuesto, *anticlockwise*, el signo global de la expresión es negativo, es decir, se obtiene una contribución antiferromagnética, el efecto de la constante de acoplamiento es contrario al anterior.

Por otro lado, cuando el orbital del ligando es un orbital s se invierten los signos de las expresiones tanto para un sentido como para el otro.

En resumen, el análisis del numerador permite establecer el signo de las diferentes contribuciones, pero no se puede determinar la importancia relativa de los diferentes caminos porque en todos los casos el valor absoluto del numerador es idéntico ( $t_{pd}^2 t'^2$ ). Comparando las energías relativas de los estados intermedios en las figuras 3.9 y 3.10 se observa que sólo los estados del centro del diagrama ( $\Psi_b$  en la figura 3.9 y  $\Psi_b$  en la figura 3.10) tienen energías diferentes. La energía del estado  $\Psi_b$  que interviene en cuatro de los caminos *clockwise* está a una energía relativa de  $U + \Delta E_{CT}$  por encima de  $E_j^0$  y para el estado  $\Psi_b$ , intermedio en cuatro caminos *anticlockwise*, se obtiene una energía relativa de  $U$ . Esto indica que la contribución de los procesos *anticlockwise* dominan sobre los otros y que el tercer cobre aumenta el intercambio cinético entre los dos cobres en la misma *leg*. Esto es contrario a lo que se ha observado, los valores en la tabla 3.7 indican una contribución ferromagnética del tercer cobre. Se concluye que deben ser otros

mecanismos de la correlación electrónica los que tienen un efecto superior al mecanismo que se ha analizado aquí.

### 3.5 UTILIZACIÓN DE ORBITALES PROMEDIO

En este capítulo se ha venido utilizando el método IDDCI para evitar la dependencia de los resultados del conjunto de orbitales moleculares de partida. Pero el procedimiento resulta costoso, al ser iterativo. Por otra parte, diversos ejemplos indican que cuando el acoplamiento es ferromagnético, este procedimiento tiende a sobrestimar el valor de la constante de acoplamiento [33,34].

Como alternativa se ha desarrollado un programa que promedia los orbitales moleculares de dos estados obtenidos a nivel CASSCF. Este procedimiento se inicia expresando uno de los dos estados en la base de orbitales moleculares del otro estado. A continuación se promedian las matrices densidad de los dos estados y se obtiene un solo conjunto de orbitales promedio. Una vez obtenidos, se parte de estos orbitales para calcular la constante de acoplamiento a nivel DDCI con un CAS mínimo.

Al realizar los cálculos a partir de los orbitales promedio se consigue tratar todos los estados de forma equivalente, sin favorecer uno u otro, al igual que el proceso IDDCI. Pero se añade la ventaja de que es un procedimiento mucho menos costoso. Además es un procedimiento general de obtención de orbitales promedio entre estados que no tienen las limitaciones de simetría y multiplicidad del procedimiento habitual ‘CAS *average*’.

Los resultados obtenidos a nivel DDCI con CAS mínimo partiendo de los orbitales promedio se muestran en la tabla 3.8. Los cálculos se han realizado con dos compuestos *spin ladders* y se pueden comparar los nuevos valores de  $J$  con los

ya obtenidos al mismo nivel de cálculo pero partiendo de los orbitales de un estado singlete o triplete. También se muestran en la tabla los resultados IDDCI.

**Tabla 3.8.** Constante de acoplamiento magnético en meV para compuestos *spin ladders* obtenida con diferentes orbitales moleculares de partida a nivel DDCI con CAS mínimo y IDDCI.

Compuesto	Orbitales de partida:	singlete	triplete	promedio	IDDCI
SrCu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	leg	-188	-175	-180	-194
	rung	-164	-152	-156	-156
	inter	20	21	22	35
CaCu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	leg	-139	-130	-134	-144
	rung	-18	-16	-17	-11
	inter	17	17	17	29

Como se observa en la tabla, partiendo de los orbitales promedio, se obtienen resultados de la constante de acoplamiento que se encuentran entre los valores obtenidos partiendo de los orbitales del triplete y los que se obtienen partiendo de los del singlete. En los casos en los que el acoplamiento es ferromagnético se evita que se sobrestime el valor de la constante. Se podría concluir que dados estos resultados y el menor coste computacional que supone promediar previamente los orbitales moleculares de dos estados, este procedimiento es una buena alternativa al método IDDCI.

### 3.6. REFERENCIAS

- [1] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahoshi, N. Mori, K. Kinoshita, J. Phys. Soc. Japan 65 (1996) 2764.
- [2] E. Dagotto, T. M. Rice, Science 271 (1996) 618.
- [3] T. M. Rice, Z. Phys. B 103 (1997) 165.
- [4] S. Maekawa, Science 273 (1996) 1515.
- [5] E. Manousakis, Rev. Mod. Phys. 63 (1991) 1.
- [6] Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano, Y. Bando, J. Sol. St. Chem. 95 (1991) 230.
- [7] F. C. Zhang, T. M. Rice, Phys. Rev. B 37 (1988) 3759.
- [8] D. C. Johnston, Phys. Rev. B 54 (1996) 13009.
- [9] R. S. Eccleston, M. Uehara, J. Akimitsu, H. Eisaki, N. Motoyama, S. Uchida, Phys. Rev. Lett. 81 (1998) 1702.
- [10] S. Brehmer, H.-J. Mikeska, M. Müller, N. Nagaosa, S. Uchida, Phys. Rev. B 60 (1999) 329.
- [11] M. Matsuda, K. Katsumata, R. S. Eccleston, S. Brehmer, H.-J. Mikeska, Phys. Rev. B 62 (2000) 8903.
- [12] A. Gößling, U. Kuhlmann, C. Thomsen, A. Löffert, C. Gross, W. Assmus, Phys. Rev. B 67 (2003) 052403.
- [13] M. S. Hybertsen, E. B. Stechel, M. Schluter, D. R. Jennison, Phys. Rev. B 41 (1990) 11068.
- [14] J. H. Jefferson, H. Eskes, L. F. Feiner, Phys. Rev. B 45 (1992) 7959.
- [15] A. Nazarenko, K. J. E. Vos, S. Haas, E. Dagotto, R. J. Gooding, Phys. Rev. B 51 (1995) 8676.

- [16] D. C. Johnston, M. Troyer, S. Miyahara, D. Lidsky, K. Ueda, M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, M. Isobe, Y. Ueda, *et al.*, no publicado, Cond-Mat/0001147 (2000).
- [17] V. Kiryukhin, Y. J. Kim, K. J. Thomas, F. C. Chou, R. W. Erwin, Q. Huang, M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, Phys. Rev. B 63 (2001) 5122.
- [18] K. Anderson, M. Barysz, A. Bernhardsson, M. R. A. Blomberg, D. L. Cooper, T. Fleig, M. P. Fülcher, 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).
- [19] D. Maynau, N. Ben Amor, Programa CASDI, Departamento de Física Cuántica, Universidad Paul Sabatier, Toulouse (1997).
- [20] K. Pierloot, B. Dumez, P.-O. Widmark, B. O. Roos, Theor. Chim. Acta 90 (1995) 87.
- [21] C. J. Calzado, C. de Graaf, E. Bordas, R. Caballol, J. P. Malrieu, Phys. Rev. B 67 (2003) 132409.
- [22] C. J. Calzado, J. F. Sanz, J. P. Malrieu, J. Chem. Phys. 112 (2000) 5158.
- [23] C. J. Calzado, J. Cabrero, J. P. Malrieu, R. Caballol, J. Chem. Phys. 116 (2002) 3985.
- [24] C. J. Calzado, J. P. Malrieu, Eur. Phys. J. B 21 (2001) 375.
- [25] C. J. Calzado, J. P. Malrieu, Phys. Rev. B 63 (2001) 214520.
- [26] J. Miralles, O. Castell, R. Caballol, J. P. Malrieu, Chem. Phys. 33 (1993) 172.

- [27] S. F. Boys, Rev. Mod. Phys. 32 (1960) 306; S. F. Boys, Quantum theory of atoms, Molecules and solid state, editado por P.-O. Ludwig (Academic Press, New York, 1966).
- [28] C. Bloch, Nucl. Phys. 6 (1958) 329.
- [29] T. K. Kim, H. Rosner, S.-L. Drechsler, Z. Hu, C. Sekar, G. Krabbes, J. Málek, M. Knupfer, J. Fink, H. Eschrig, Phys. Rev. B 67 (2003) 024516.
- [30] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, Numerical Recipes (Cambridge University Press, Cambridge, 1986).
- [31] J. P. Malrieu, Ph. Durand, J. P. Daudey, J. Phys. A. Math. Gen. 18 (1985) 809.
- [32] E. Bordas, C. de Graaf, R. Caballol, C. J. Calzado. Enviado a Theor. Chem Acc.
- [33] J. Cabrero, C. de Graaf, E. Bordas, R. Caballol, J. P. Malrieu, Chem Eur. J. 9 (2003) 2307.
- [34] C. de Graaf, L.Hozoi, R. Broer, J. Chem. Phys. 120 (2004) 961.
- [35] F. Illas, I. de P. R. Moreira, C. de Graaf, O. Castell, J. Casanovas, Phys. Rev. B 56 (1997) 5069.
- [36] C. de Graaf, F. Illas, Phys. Rev. B 63 (2001) 014404.
- [37] C. de Graaf, I. de P. R. Moreira, F. Illas, O. Iglesias, A. Labarta, Phys. Rev. B 66 (2002) 014448.
- [38] I. de P. R. Moreira, N. Suaud, N. Guihéry, J. P. Malrieu, R. Caballol, J. M. Bofill, F. Illas, Phys. Rev. B 66 (2002) 134430.



