

4.1. INTRODUCCIÓN

A parte de los parámetros de estructura electrónica relacionados con fenómenos magnéticos ampliamente estudiados en el capítulo anterior, la química cuántica también puede dar información detallada y sin necesidad de ninguna premisa sobre parámetros relacionados con la espectroscopia. El estudio del presente capítulo se centra en la familia de manganitas $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ y concretamente en la estructura correspondiente a un valor de $x = 1$, es decir, en la perovskita CaMnO_3 . La estructura de esta manganita es del tipo perovskita distorsionada.

La estructura de perovskita es adoptada por un gran número de compuestos con estequiometría ABX_3 , donde A y B son cationes y X representa el anion. Estos materiales han sido extensamente estudiados debido a sus propiedades magnéticas [1-4] y ferroeléctricas [5]. La ferroelectricidad implica la aparición de polarización eléctrica espontánea. Dentro de estos compuestos las manganitas reciben nuevamente mucha atención desde que Kusters *et al.* [6] y Von Helmolt *et al.* [7] observaron una magnetorresistencia muy grande en estos compuestos. La resistencia eléctrica se reduce enormemente cuando se aplica un campo magnético. Existen muchos materiales con magnetorresistencia, pero en ninguno de estos, el efecto es tan grande como en las manganitas. Para llegar a entender el mecanismo de este fenómeno numerosos experimentos y estudios teóricos se han dedicado a aclarar la estructura electrónica de estos compuestos [8-12 y referencias incluidas].

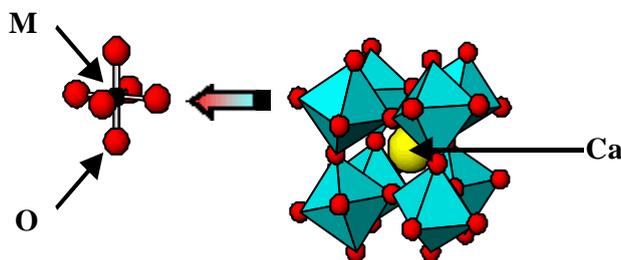
Un aspecto poco estudiado hasta el momento es la determinación de parámetros espectroscópicos mediante técnicas *ab initio* [13]. Un parámetro ampliamente usado en estudios teóricos basados en Hamiltonianos modelo es $10D_q$, que parametriza el campo ligando. No existen datos experimentales concluyentes sobre el valor de $10D_q$, así que la química cuántica puede aportar información valiosa sobre la estructura electrónica de las manganitas.

En este capítulo se estudiará la energía relativa de las diferentes transiciones d-d y de los estados de transferencia de carga. Además, se estudia hasta qué punto el alto estado de oxidación del manganeso (formalmente 4+) induce la transferencia de electrones del ligando hacia el metal en el estado fundamental.

4.2. ESTRUCTURA CRISTALINA Y ELECTRÓNICA DEL COMPUESTO CaMnO_3 .

Se conoce que la estructura del compuesto CaMnO_3 es ortorrómbica [14] estando los iones manganeso coordinados a seis átomos de oxígeno a lo largo de los ejes cartesianos, mientras que los iones de calcio están coordinados a doce átomos de oxígeno situados a lo largo de la dirección (110). Los seis iones de oxígeno forman una caja octaédrica para los iones de manganeso y las diferentes cajas están unidas por iones oxígeno. Mientras que la coordinación del manganeso a los seis oxígenos es casi perfectamente octaédrica, se da una distorsión estructural en los ángulos Mn–O–Mn los cuales son aproximadamente de 155° . Este efecto se conoce como distorsión *tilting*. Así pues la estructura de la red cristalina es la de una perovskita distorsionada tal como se muestra en la figura 4.1.

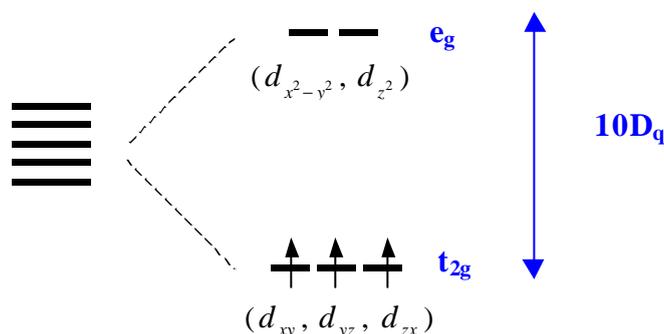
Figura 4.1. Estructura de la perovskita distorsionada CaMnO_3 .



La configuración electrónica del ion Mn^{4+} en el compuesto CaMnO_3 es $[\text{Ne}]3s^23p^63d^3$. Es un ion de un metal de transición con configuración d^3 y la teoría que describe cómo estos iones de metales de transición están perturbados por su entorno químico [15, 16], es la teoría del campo ligando.

Los cinco orbitales d de los iones de metales de transición con coordinación octaédrica se pueden dividir en dos conjuntos: dos orbitales con los lóbulos de máxima probabilidad dirigidos directamente hacia los oxígenos vecinos y los otros tres orbitales con planos nodales en esas direcciones. Estos distintos conjuntos de orbitales se denominan convencionalmente e_g y t_{2g} respectivamente de acuerdo con su representación irreducible dentro del grupo puntual de simetría O_h de un octaedro ideal [17]. La figura 4.2 muestra cómo el entorno octaédrico da lugar a la diferencia de energía del campo ligando ($10D_q$) entre los orbitales más bajos en energía, t_{2g} , y los orbitales de más alta energía, e_g . También se ve en la figura que los tres electrones d desapareados del ion Mn^{4+} ocupan los orbitales t_{2g} en un modelo puramente iónico. El estado fundamental del ion manganeso en la perovskita CaMnO_3 es por tanto $t_{2g}^3 e_g^0$.

Figura 4.2. Orbitales d del ion Mn^{4+} en un entorno octaédrico. Diferencia de energía del campo ligando entre los orbitales t_{2g} y e_g .

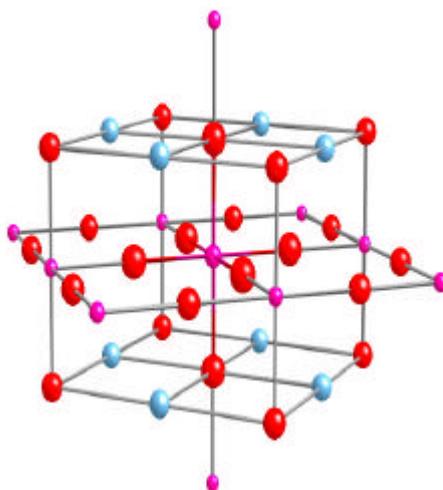


El estado fundamental de los iones desapareados satisfacen la primera regla de Hund la cual argumenta que la repulsión electrostática entre electrones se minimiza si éstos se colocan tan lejos unos de otros como sea posible con espines paralelos en diferentes orbitales [18].

4.3. DETALLES COMPUTACIONALES

Para llevar a cabo el estudio teórico de la estructura electrónica del compuesto CaMnO₃ la metodología utilizada es la aproximación del modelo *embedded cluster* descrito en el primer capítulo. En un primer instante el *cluster* contiene el ion del metal de transición, Mn⁴⁺, y seis átomos de oxígeno: [MnO₆]⁸⁻. El entorno cristalino de este *cluster* está formado por un rango de cargas puntuales para poder reproducir el potencial de Madelung en la región del *cluster*. Utilizando pseudopotenciales (TIPs) se construye un modelo de las interacciones de los electrones del *cluster* con los electrones del entorno inmediato. Se representa en la figura 4.3 un esquema del *cluster* MnO₆ y su entorno de TIPs y de cargas puntuales. Al ser la estructura real del compuesto CaMnO₃ la de una perovskita distorsionada y por tanto de simetría C_i, el coste computacional es muy elevado y por esta razón se construye un modelo de la estructura hasta obtener un *cluster* de simetría D_{2h}. Esto no sólo reduce el coste computacional sino que también facilita la interpretación de los resultados.

Figura 4.3. Esquema del *cluster* MnO_6 con algunas cargas puntuales y TIPs. En rosa se representan los iones Mn^{4+} , en rojo los de O y en azul los de Ca.



Las bases de los átomos utilizadas para los cálculos son del tipo ANO [19]: (6s5p4d2p) para el manganeso y (4s3p2d) para los oxígenos. Los cálculos se han realizado a nivel CASSCF [20], seguido por un cálculo CASPT2 [21,22] para incluir la correlación electrónica restante, básicamente correlación dinámica. Se ha utilizado para los cálculos el paquete MOLCAS 5.4 [23].

4.4. EXCITACIONES d-d

4.4.1. CLUSTER MnO_6

En compuestos con metales de transición, como es el caso del compuesto CaMnO_3 , los estados excitados pueden ser de carácter muy diferente. Dependiendo de la energía absorbida por el sistema, los electrones se pueden excitar desde el

Parámetros espectroscópicos ab initio de la manganita CaMnO₃

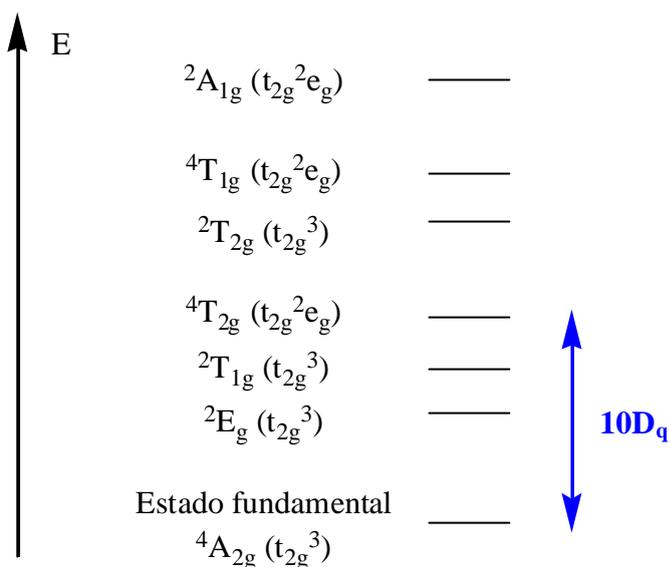
core hacia un estado continuo o, a más bajas energías, se pueden dar excitaciones localizadas dentro de la capa 3d parcialmente ocupada del metal.

Este apartado se centra en el estudio de estas excitaciones locales dentro de la capa 3d del ion Mn⁴⁺. A partir de la obtención del valor de las energías de las correspondientes excitaciones d-d, también se podrá determinar la energía del campo cristalino para el compuesto CaMnO₃. Debido a la naturaleza local, casi atómica, de las transiciones d-d en materiales con metales de transición, la aproximación del modelo de *cluster* resulta apropiado para describir estos estados electrónicos y ya ha sido aplicado en una amplia variedad de sistemas mostrando la habilidad de este método para calcular y predecir el espectro de excitación [24-27].

El diagrama de Tanabe-Sugano [28] para una configuración d³ en un entorno octaédrico da una primera estimación de la energía relativa de los diferentes estados. En la figura 4.4 se muestran estos diferentes estados ordenados por energía relativa y las configuraciones electrónicas más importantes para cada uno de ellos, aunque no las únicas. Para indicar los estados se ha usado el término espectral del grupo de simetría O_h.

En la figura también se indica que el parámetro 10D_q viene dado por la diferencia de energía entre el estado fundamental ⁴A_{2g} y el primer estado excitado de la misma multiplicidad, ⁴T_{2g}.

Figura 4.4. Representación esquemática de los estados más bajos para una configuración d^3 en un compuesto octaédrico.



Dentro del esquema de parametrización del campo ligando, las energías de los diferentes estados vienen dadas por la siguiente expresión [29]:

$$E_i = C_1 10D_q + C_2 A + C_3 B + C_4 C \dots \quad (4.1)$$

donde el índice i representa cada uno de los estados.

Concretamente, la expresión de la energía que corresponde al estado fundamental es:

$$E(^4A_{2g}) = 0 * 10D_q + 3A - 15B \quad (4.2)$$

Parámetros espectroscópicos ab initio de la manganita CaMnO₃

La otra expresión de la energía que por diferencia con la ecuación 4.2 da directamente el valor de $10D_q$ es la que corresponde al estado excitado ${}^4T_{2g}$ con configuración $t_{2g}^2 e_g^1$.

$$E({}^4T_{2g}) = 10D_q + 3A - 15B \quad (4.3)$$

Como se ve, restando las ecuaciones 4.2 y 4.3 se puede obtener la diferencia de energía del campo ligando.

$$10D_q = E({}^4T_{2g}) - E({}^4A_{2g}) \quad (4.4)$$

Así pues, a partir de los valores de las energías correspondientes a cada estado se puede definir el espectro de excitación d-d y obtener el valor del parámetro $10D_q$. Para llevar a cabo los cálculos se ha construido la función de onda CASSCF con un espacio activo que contiene cinco orbitales con carácter predominante de las funciones 3d del manganeso. Los resultados obtenidos a dos niveles de cálculo distintos, CASSCF y CASPT2, se muestran en la tabla 4.1. Al ser el estado fundamental de alto espín se han calculado el resto de los estados con la misma multiplicidad que éste.

Tabla 4.1. Energías relativas (en eV) de algunos estados del Mn-3d³ para el compuesto CaMnO₃. El espacio activo contiene 5 orbitales y 3 electrones.

Estado	Configuraciones	Energía Relativa	
		CASSCF	CASPT2
⁴ A _{2g}	t_{2g}^3	0.0	0.0
⁴ T _{2g}	$t_{2g}^2 e_g^1$	2.9	2.7
^a ⁴ T _{1g}	$t_{2g}^2 e_g^1 + t_{2g}^1 e_g^2$	4.0	3.2
^b ⁴ T _{1g}	$t_{2g}^1 e_g^2 + t_{2g}^2 e_g^1$	6.4	6.1



10D_q

Se observa en la tabla al comparar los valores obtenidos a dos niveles de cálculo distintos, que la inclusión de la correlación electrónica con el método CASPT2 tiene un efecto importante, pero no dramático, en las energías relativas de los diferentes estados.

La tabla también muestra las configuraciones electrónicas más importantes para cada uno de los estados. Se observa que los dos estados de simetría T_{1g} demuestran un carácter marcadamente multiconfiguracional. Los pesos de las configuraciones $t_{2g}^2 e_g^1$ y $t_{2g}^1 e_g^2$ en el estado ^a4T_{1g} son 0.83 y 0.17 respectivamente. Para el estado ^b4T_{1g} se invierten estos valores.

Se obtiene un valor para la energía del campo ligando a nivel CASPT2 igual a 2.7 eV, valor que se ajusta a la estimación de aproximadamente 3 eV mediante la aplicación del método LSDA (*local spin density approximation*) [30].

A partir de un análisis de la población de Mulliken de los orbitales del espacio activo se pueden analizar las principales configuraciones electrónicas de un estado concreto. La tabla 4.2 muestra como ejemplo de este análisis las

ocupaciones de los orbitales moleculares del estado fundamental y en cada uno de ellos la densidad de población de Mulliken correspondiente a los orbitales atómicos, ya sea Mn-3d o O-2p.

Tabla 4.2. Análisis de la población de Mulliken de los orbitales activos correspondiente al estado fundamental del compuesto CaMnO_3 .

Orbital	Números de ocupación	Mn-3d	O-2p
e_g	0.076	0.712	0.232
e_g	0.078	0.710	0.221
t_{2g}	1.001	0.960	0.040
t_{2g}	1.009	0.924	0.070
t_{2g}	1.000	0.960	0.040

En la tabla 4.2 se observa que los orbitales de simetría t_{2g} están muy localizados en el manganeso. No así, los de simetría e_g , aunque éstos se encuentran prácticamente vacíos.

4.4.2. CLUSTER $\text{MnO}_6\text{Mn}_6\text{Ca}_8\text{O}_{16}$

Hasta ahora, para realizar los cálculos, se ha utilizado la aproximación de *embedded cluster* con un *cluster* centrado alrededor del ion Mn^{4+} y sus seis oxígenos coordinados. Para comprobar la dependencia de los valores calculados de las energías relativas con el tamaño del *cluster* utilizado para representar el material, se han realizado los mismos cálculos con un *cluster* más grande:

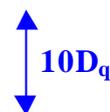
[MnO₆Mn₆Ca₈O₁₆]. Desafortunadamente, no se puede aplicar directamente este *cluster* ya que la inclusión de 6 iones Mn⁴⁺ implicaría un número de electrones desapareados demasiado elevado. El CAS necesario para poder tratar este *cluster* tendría al menos 23 orbitales con 21 electrones. Recordando que el límite actual del paquete MOLCAS está entre 15 y 18 orbitales activos, es obvio que hay que recurrir a una forma aproximada para representar a estos 6 Mn⁴⁺. En el presente trabajo se ha optado por una representación mediante un ion de Al con 10 electrones pero con carga efectiva de 4+ para mantener el potencial de Madelung inalterado. El radio iónico del Al³⁺ es 0.535 Å, casi idéntico al del Mn⁴⁺. Aunque este radio disminuirá algo por el hecho de aumentar la carga nuclear en una unidad, la presente representación de los 6 iones Mn⁴⁺ es más precisa que la representación con TIPs que se ha usado en el *cluster* pequeño.

Las bases aplicadas para los distintos átomos son del tipo ANO [19]: (6s5p4d2f) para el manganeso, (4s3p2d) para los seis oxígenos coordinados al manganeso, (3s2p) para el resto de los oxígenos, (3s2p) para el aluminio y (4s3p1d) para el calcio.

Con este nuevo *cluster* se han estudiado también las excitaciones d-d del compuesto CaMnO₃ a dos niveles de cálculo distintos, CASSCF y CASPT2, y con el mismo espacio activo que antes, los cinco orbitales 3d del Mn⁴⁺. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Energías relativas (en eV) de algunos estados del Mn-3d^3 para el compuesto CaMnO_3 . El espacio activo contiene 5 orbitales y 3 electrones.

Estado	Configuraciones	Energía Relativa	
		CASSCF	CASPT2
${}^4\text{A}_{2g}$	t_{2g}^3	0.0	0.0
${}^4\text{T}_{2g}$	$t_{2g}^2 e_g^1$	2.4	1.6
${}^a{}^4\text{T}_{1g}$	$t_{2g}^2 e_g^1 + t_{2g}^1 e_g^2$	3.5	2.0
${}^b{}^4\text{T}_{1g}$	$t_{2g}^1 e_g^2 + t_{2g}^2 e_g^1$	5.5	4.2



 $10D_q$

Al comparar los nuevos valores obtenidos con los resumidos en la tabla 4.1 correspondientes a los cálculos realizados con un *cluster* más pequeño, se ve como a nivel CASPT2 el valor de la energía del campo cristalino se reduce en 1 eV, pasa de un valor de 2.7 eV con el *cluster* pequeño a un valor de 1.6 eV con el *cluster* grande. La energía relativa del primer estado ${}^4\text{T}_{1g}$ también se reduce en 1 eV. La reducción que se observa para el segundo estado ${}^4\text{T}_{2g}$ es, con 2 eV, aún mayor. Se pueden explicar estas reducciones en términos de una disminución del parámetro $10D_q$ con 1 eV. La configuración electrónica dominante de los estados ${}^4\text{T}_{2g}$ y ${}^a{}^4\text{T}_{1g}$ es $t_{2g}^2 e_g^1$ y la excitación a estos estados desde el ${}^4\text{A}_{2g}$ involucra una excitación $t_{2g} \rightarrow e_g$. En cambio la excitación hacia el ${}^b{}^4\text{T}_{1g}$, con una configuración electrónica dominante de $t_{2g}^1 e_g^2$, implica una excitación doble desde los orbitales t_{2g} hacia los orbitales e_g . Al aumentar el tamaño del *cluster*, los seis oxígenos coordinados al Mn^{4+} están ahora también enlazados con iones de aluminio, cuando antes esas posiciones eran ocupadas por TIPs y no por átomos reales. Estos seis

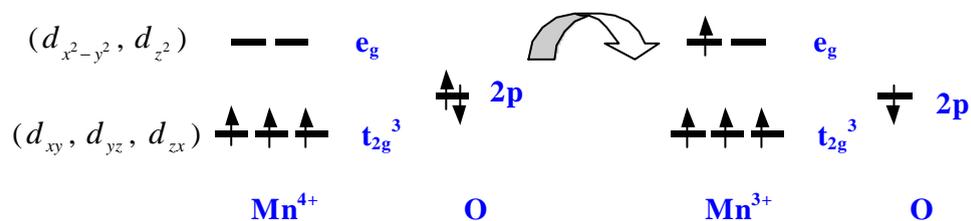
átomos de oxígeno, debido a las contribuciones covalentes al enlace con el Al, probablemente están más deslocalizados en el *cluster* grande que en el pequeño donde se encontraban únicamente direccionados hacia el ion Mn^{4+} . Esto reduciría la magnitud del campo ligando que ejercen los oxígenos sobre el metal.

4.5. ESTADOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

4.5.1. CLUSTER MnO_6

El mismo tipo de análisis se ha llevado a cabo para obtener una estimación de las excitaciones de transferencia de carga (TC) desde los ligandos oxígeno al ion central manganeso. En este apartado se estudia la energía relativa de los estados TC, es decir, cuando un electrón del orbital 2p del ligando oxígeno se transfiere a la capa 3d del Mn^{4+} . Una representación de esta transferencia se muestra en la figura 4.6. Dicha figura 4.6 es sólo un esquema donde no están representadas las energías relativas de los diferentes orbitales debido a que la energía orbitalica de los orbitales activos no está definida. Cuando se da la transferencia de carga, las ocupaciones formales tanto de los orbitales 2p de los oxígenos como de los orbitales 3d del manganeso cambian, al igual que el estado de oxidación formal del ion manganeso que pasa de 4+ a ser 3+.

Figura 4.6. Representación esquemática de la transferencia de un electrón desde un orbital O-2p a un orbital Mn-3d.



Parámetros espectroscópicos ab initio de la manganita CaMnO_3

Los diferentes estados del conjunto d^3 tienen todos simetría *gerade*. Este no es el caso de los estados de transferencia de carga. De hecho los estados con simetría *ungerade* son muy interesantes porque tienen un momento dipolar de transición distinto de cero y por eso contribuyen significativamente al espectro de absorción experimental. En un primer paso se han realizado los cálculos con el *cluster* pequeño $[\text{MnO}_6]^{8-}$, después se ha vuelto a repetir el estudio de la dependencia del tamaño del *cluster* (apartado 4.5.2.).

Para calcular la energía relativa de los estados de transferencia de carga de simetría *gerade* se ha construido la función CASSCF con un espacio activo que incluye los cinco orbitales considerados hasta ahora y además cinco orbitales con carácter predominante de los orbitales 2p de los átomos de oxígeno. Se optó por incluir estos cinco orbitales 2p de los oxígenos en el espacio activo ya que es el mismo número de orbitales que los 3d del manganeso y se escogieron eligiendo aquellos que por simetría podrían interactuar con los del metal. Así, dos de ellos serían los que tienen un acoplamiento σ con los orbitales e_g del ion manganeso y los tres restantes, un acoplamiento tipo π con los correspondientes orbitales t_{2g} del ion metálico. Para los estados de transferencia de carga de simetría *ungerade*, se han añadido cuatro orbitales de tipo O-2p, uno de cada representación irreducible del grupo D_{2h} antisimétricos respecto a la inversión (B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} y A_u). El número de electrones activos es 13 para los cálculos de los estados *gerade* y 11 para los *ungerade*. Este espacio activo extendido también da la oportunidad de estudiar la estabilidad de las energías de excitación para los estados d^3 y con eso el parámetro $10D_q$. Se muestran en la tabla 4.4 los resultados obtenidos a dos niveles de cálculo distintos, CASSCF y CASPT2.

Tabla 4.4. Energías relativas (en eV) de algunos estados Mn-3d³ para el compuesto CaMnO₃. Cálculos realizados con el *cluster* [MnO₆]. L indica un hueco en los oxígenos.

Estado	Configuraciones	Energía Relativa	
		CASSCF	CASPT2
⁴ A _{2g}	t_{2g}^3	0.0	0.0
⁴ T _{2g}	$t_{2g}^2 e_g^1$	2.9	3.0
a ⁴ T _{1g}	$t_{2g}^2 e_g^1$	3.7	4.0
b ⁴ T _{1g}	$t_{2g}^3 e_g^1 \underline{L}$	4.3	4.5
⁴ T _{1u}	$t_{2g}^3 e_g^1 \underline{L}$	4.6	4.6
⁴ E _g	$t_{2g}^4 \underline{L}$	4.6	4.7
c ⁴ T _{1g}	$t_{2g}^1 e_g^2$	5.8	6.2

Como se observa en la tabla, a partir de 4 eV a nivel CASPT2, los valores en energía son muy próximos unos de otros. Aunque los dos primeros estados se identifican fácilmente como estados d³, la determinación del carácter del resto de los estados no es evidente debido al carácter multiconfiguracional en combinación con un conjunto de orbitales moleculares en los que se mezclan el metal y los ligandos. Además, para la perovskita CaMnO₃, el espectro d³ y el correspondiente de transferencia de carga se solapan por lo que la identificación de los estados se complica. Esto no sucede para la manganita LaMnO₃. Mediante el análisis de Mulliken de los orbitales naturales de cada estado se han estudiado las configuraciones de los estados para poder determinar cuáles de ellos tiene carácter predominante de transferencia de carga. Como ejemplo sencillo de interpretar, el

análisis de la población de Mulliken para el estado fundamental, tabla 4.5, muestra el carácter y número de ocupación de los orbitales naturales. Todos los orbitales menos los tres últimos tienen una ocupación de prácticamente 0 o 2. Los tres orbitales monoocupados están altamente localizados en el metal, por lo que se puede concluir que la configuración electrónica de este estado es t_{2g}^3 . La energía relativa del segundo estado ha aumentado en 0.3 eV con el CAS extendido. En trabajos anteriores de excitaciones d-d en el compuesto NiO y en CoO se ha observado un efecto similar [31]. El análisis del tercer estado se muestra en la tabla 4.6.

Tabla 4.5. Análisis de la población de Mulliken de los orbitales del espacio activo 5d5p correspondiente al estado fundamental del compuesto CaMnO₃.

Orbital	Números de ocupación	Mn-3d	O-2p
O-2p	1.935	0.300	0.722
	1.926	0.319	0.704
	1.993	-0.066	1.067
	1.999	0.001	0.987
	1.999	0.000	0.988
e_g	0.074	0.694	0.290
e_g	0.065	0.721	0.266
t_{2g}	1.007	0.930	0.065
t_{2g}	1.001	0.960	0.013
t_{2g}	1.001	0.960	0.013

Tabla 4.6. Análisis de la población de Mulliken de los orbitales del espacio activo 5d5p correspondiente al estado ${}^4T_{1g}$ del compuesto CaMnO_3 .

Orbital	Números de ocupación	Mn-3d	O-2p
O-2p	1.905	0.282	0.744
	1.983	0.183	0.797
	1.993	-0.072	1.073
	1.991	-0.056	1.057
	1.833	0.081	0.910
e_g	0.973	0.847	0.120
e_g	0.159	0.743	0.113
t_{2g}	0.978	0.939	0.056
t_{2g}	0.980	0.941	0.027
t_{2g}	0.205	0.855	0.138

Comparando los números de ocupación de los orbitales activos con los correspondientes al estado fundamental en la tabla 4.5, se ve como un electrón pasa de ocupar un orbital t_{2g} a un orbital e_g . La configuración electrónica dominante de este estado se puede decir que es $t_{2g}^2 e_g^1$, aunque también se observa que configuraciones de tipo TC aparecen para este estado. El quinto orbital centrado en el O-2p cede aproximadamente 0.2 electrones al metal. Esto lleva a pensar que los estados de transferencia de carga están muy próximos en energía. Con esta suposición se realiza el mismo tipo de análisis para uno de los estados del segundo

Parámetros espectroscópicos ab initio de la manganita CaMnO₃

⁴T_{1g} que se encuentra a una diferencia de energía de 4.5 eV con respecto al estado fundamental. Los resultados se muestran en la tabla 4.7.

Tabla 4.7. Análisis de la población de Mulliken de los orbitales del espacio activo 5d5p correspondiente al estado b⁴T_{1g} del compuesto CaMnO₃.

Orbital	Números de ocupación	Mn-3d	O-2p
O-2p	1.992	0.134	0.895
	1.996	0.107	0.917
	1.999	-0.078	1.076
	1.999	-0.066	1.065
	1.026	0.214	0.776
<i>e_g</i>	0.989	0.915	0.068
<i>e_g</i>	0.022	0.892	0.046
<i>t_{2g}</i>	1.001	0.969	0.026
<i>t_{2g}</i>	1.001	0.969	0.014
<i>t_{2g}</i>	0.975	0.749	0.244

Al observar los resultados de este análisis y comparándolo igual que antes, al estado fundamental, se puede ver cómo uno de los orbitales 2p del oxígeno ya no está doblemente ocupado sino que un electrón se ha transferido a un orbital *e_g* de la capa 3d del ion manganeso. Por tanto la configuración electrónica dominante del estado b⁴T_{1g} es $t_{2g}^3 e_g^1 L$.

Se puede concluir, por tanto, que no se encuentran estados con carácter predominante de transferencia de carga por debajo de los 4.5 eV.

4.5.2. *CLUSTER* $\text{MnO}_6\text{Mn}_6\text{Ca}_8\text{O}_{16}$

Al igual que en el apartado 4.4, también para el estudio de la transferencia de carga, se va a comprobar la dependencia de los valores de energía calculados con el tamaño del *cluster* utilizado. Para ello, igual que anteriormente, se ha aumentado el tamaño del *cluster* inicial, $[\text{MnO}_6]^{8-}$, y se han realizado los mismos cálculos con un *cluster* más grande: $[\text{MnO}_6\text{Mn}_6\text{Ca}_8\text{O}_{16}]$ donde los iones Mn^{4+} se han substituido por Al, excepto el ion manganeso central, por la misma razón descrita en el apartado 4.4.2.

Se ha aplicado el mismo CAS para construir las funciones de referencia del cálculo CASPT2. Se muestran los resultados obtenidos en la tabla 4.8.

Tabla 4.8. Valores de las energías relativas en eV para el compuesto CaMnO_3 con espacio activo $5d5p$. Cálculos realizados con el *cluster* $[\text{MnO}_6\text{Al}_6\text{Ca}_8\text{O}_{16}]$. \underline{L} indica un hueco en los oxígenos.

Estado	Configuraciones	Energía Relativa CASPT2
${}^4\text{A}_{2g}$	t_{2g}^3	0.0
${}^4\text{T}_{2g}$	$t_{2g}^2 e_g^1$	2.1
$a^4\text{T}_{1g}$	$t_{2g}^2 e_g^1$	2.7
$b^4\text{T}_{1g}$	$t_{2g}^4 \underline{L}$	3.3
${}^4\text{T}_{1u}$	$t_{2g}^3 e_g^1 \underline{L}$	3.3
${}^4\text{E}_g$		3.5
$c^4\text{T}_{1g}$	$t_{2g}^4 \underline{L}$	3.7

Lo que se puede ver de los resultados listados en la tabla 4.8 es que todas las excitaciones se encuentran en un rango muy pequeño de energía, casi la mitad respecto al espectro resultante del cálculo de las energías relativas utilizando un *cluster* pequeño (tabla 4.4).

Lo primero que se puede observar es que la diferencia de energía entre el estado fundamental y el ${}^4\text{T}_{2g}$, es decir, el valor de $10D_q$, es de 2.1 eV mientras que calculado este valor con el *cluster* pequeño se obtiene 3 eV. Se reduce por tanto la energía del campo cristalino en 1 eV al pasar de un *cluster* pequeño al *cluster* grande. Este mismo efecto ya se ha observado y discutido en el estudio de las excitaciones d-d (apartado 4.4.2).

Para estudiar el carácter de los estados se sigue el mismo procedimiento descrito anteriormente. Mediante un análisis de la población de Mulliken se intentará conocer la configuración electrónica y con eso el tipo de excitación que corresponde a cada estado. Primero, y para que sirva de referencia, se realiza el análisis del estado fundamental. Los números de ocupación de los orbitales activos y su naturaleza se muestran en la tabla 4.9.

Tabla 4.9. Análisis de la población de Mulliken de los orbitales del espacio activo 5d5p correspondiente al estado fundamental del compuesto CaMnO_3 habiéndose representado el material con el *cluster* $[\text{MnO}_6\text{Al}_6\text{Ca}_8\text{O}_{16}]$.

Orbital	Números de ocupación	Mn-3d	O-2p
O-2p	1.925	0.332	0.649
	1.922	0.313	0.624
	1.999	0.009	0.981
	1.990	0.066	0.901
	1.999	0.009	0.978
e_g	0.076	0.712	0.232
e_g	0.078	0.710	0.221
t_{2g}	1.001	0.960	0.036
t_{2g}	1.009	0.924	0.000
t_{2g}	1.001	0.960	0.036

En este caso, al igual que ocurría con el *cluster* pequeño, también se identifica claramente la configuración electrónica del estado fundamental. Los tres

Parámetros espectroscópicos ab initio de la manganita CaMnO_3

electrones desapareados de la capa 3d del metal ocupan los orbitales de simetría t_{2g} .

De la misma forma es clara la identificación del estado ${}^4T_{2g}$ siendo su configuración dominante $t_{2g}^2 e_g^1$. El análisis de Mulliken de este estado no se muestra para no ser repetitivo.

Es más interesante el análisis del primer ${}^4T_{1g}$ que se muestra en la tabla 4.10. De las tres componentes del estado ${}^4T_{1g}$ de simetrías B_{1g} , B_{2g} y B_{3g} , sólo la B_{1g} y la B_{3g} son casi degeneradas. La tercer componente, de simetría B_{2g} , presenta una mezcla importante de d^3 y transferencia de carga por lo que resulta imposible identificar la naturaleza de los estados. Por eso los resultados del análisis mostrados en las tablas corresponden a uno de los dos estados casi degenerados, concretamente al de simetría B_{1g} .

Tabla 4.10. Análisis de la población de Mulliken de los orbitales del espacio activo 5d5p correspondiente al estado a^4T_{1g} del compuesto CaMnO_3 habiéndose representado el material con el *cluster* $[\text{MnO}_6\text{Al}_6\text{Ca}_8\text{O}_{16}]$.

Orbital	Números de ocupación	Mn-3d	O-2p
O-2p	1.968	0.190	0.736
	1.877	0.351	0.621
	1.988	0.003	0.976
	1.847	0.021	0.928
	1.946	0.011	0.651
e_g	0.167	0.697	0.245
e_g	0.813	0.839	0.114
t_{2g}	0.253	0.952	0.045
t_{2g}	1.023	0.937	0.000
t_{2g}	1.117	0.938	0.051

Los valores de la tabla 4.10 son prácticamente iguales a los listados en la tabla 4.6. Por lo tanto se identifica el a^4T_{1g} , con energía relativa de 2.9 eV, como un estado d^3 con configuración electrónica dominante $t_{2g}^2 e_g^1$. La contribución de las configuraciones TC es ligeramente más alta que en el *cluster* pequeño.

Siguiendo con el objetivo de encontrar a qué valor de energía corresponde la transferencia de carga del ligando hacia el metal se continúa el análisis por el segundo estado $^4T_{1g}$. Los resultados de éste se muestran en la tabla 4.11.

Tabla 4.11. Análisis de la población de Mulliken de los orbitales del espacio activo 5d5p correspondiente al estado b^4T_{1g} del compuesto CaMnO_3 habiéndose representado el material con el *cluster* $[\text{MnO}_6\text{Al}_6\text{Ca}_8\text{O}_{16}]$.

Orbital	Números de ocupación	Mn-3d	O-2p
O-2p	1.988	0.136	0.781
	1.959	0.191	0.765
	1.998	0.003	0.976
	1.158	0.010	0.938
	1.979	0.006	0.960
e_g	0.078	0.860	0.100
e_g	0.172	0.891	0.070
t_{2g}	0.875	0.952	0.045
t_{2g}	1.009	0.948	0.000
t_{2g}	1.783	0.943	0.052

Estos resultados correspondientes al estado b^4T_{1g} muestran que a 3.3 eV, un electrón de un orbital 2p del ligando oxígeno es transferido a un orbital t_{2g} del ion Mn^{4+} resultando la configuración mayoritaria del ion metálico $t_{2g}^4 \underline{L}$. A partir de este estado se da la transferencia de carga del ligando hacia el metal aunque también se encuentran mezclas con las excitaciones d-d dentro de la capa 3d del manganeso.

El espectro de excitación resulta difícil de analizar aunque se puede concluir que tratando el material con el *cluster* $[\text{MnO}_6\text{Al}_6\text{Ca}_8\text{O}_{16}]$ no se encuentran

estados de transferencia de carga por debajo de 3.3 eV. En este caso, también se reduce en 1 eV el valor de la energía si se compara con los resultados obtenidos cuando se representa el material con el *cluster* pequeño.

Dentro de la dificultad de analizar el espectro de excitación de CaMnO_3 , se muestra como ejemplo el análisis de Mulliken realizado al estado 4E_g , encontrado a 3.5 eV. Se listan los valores de dicho análisis en la tabla 4.12.

Tabla 4.12. Análisis de la población de Mulliken de los orbitales del espacio activo 5d5p correspondiente al estado 4E_g del compuesto CaMnO_3 habiéndose representado el material con el *cluster* $[\text{MnO}_6\text{Al}_6\text{Ca}_8\text{O}_{16}]$.

Orbital	Números de ocupación	Mn-3d	O-2p
O-2p	1.993	0.154	0.808
	1.991	0.156	0.757
	1.499	0.008	0.981
	1.999	0.028	0.937
	1.501	0.008	0.981
e_g	0.037	0.889	0.073
e_g	0.043	0.867	0.088
t_{2g}	1.470	0.961	0.034
t_{2g}	0.999	0.961	0.000
t_{2g}	1.468	0.962	0.034

Los valores de la tabla 4.12 muestran ocupaciones parciales tanto en los orbitales O-2p como en los orbitales t_{2g} del manganeso. La ocupación en dos de los

orbitales O-2p es de aproximadamente 1.5 y ocurre lo mismo en dos de los orbitales t_{2g} . Se observa globalmente una configuración tipo transferencia de carga ya que la capa t_{2g} del metal tiene en total 4 electrones mientras que, también en total, se forma un hueco en los orbitales del oxígeno.

4.6. ESTADO DE OXIDACIÓN DEL Mn

Los análisis de Mulliken realizados en los apartados anteriores también ayudan a estudiar la carga del ion Mn en la perovskita CaMnO₃. Para realizar este estudio se hace la aproximación de considerar que los 18 electrones del *core* del Mn no intervienen en ningún tipo de excitación. A partir de esta suposición y para conocer el número total de electrones asociados al Mn, es necesario contar los electrones en el manganeso según el análisis de Mulliken.

Se comprobará que independientemente de que se realice el estudio en el estado fundamental, en estado d^3 o en un estado de transferencia de carga, la carga encontrada para el Mn es siempre la misma. Para ilustrar este resultado se muestra como ejemplo en la tabla 4.12 el estado fundamental de CaMnO₃ habiéndose representado el material con el *cluster* [MnO₆Al₆Ca₈O₁₆]. Para obtener los valores que aparecen en la tabla 4.13 se suman los productos de los números de ocupación con la densidad de población de Mulliken correspondiente al orbital atómico del Mn-3d, valores que se extraen de los mostrados anteriormente en la tabla 4.9.

Tabla 4.13. Número de electrones en el Mn según el análisis de Mulliken para el estado fundamental.

Orbital	Nº de ocupación * Mn-3d
O-2p	0.638
	0.602
	0.019
	0.130
	0.019
e_g	0.054
e_g	0.055
t_{2g}	0.961
t_{2g}	0.933
t_{2g}	0.960
Sumatorio	4.372

Como se observa en la tabla 4.13 son, según el análisis de Mulliken, aproximadamente 4 los electrones en el Mn, que sumados a los 18 electrones de *core* hacen un total de 22 electrones asociados al Mn. Esto equivale a decir que la carga formal del ion Mn en el estado fundamental de la perovskita CaMnO_3 es +3.

Para comprobar si el estado de oxidación del Mn varía del estado fundamental a los estados de transferencia de carga se muestra en la tabla 4.14 el

Parámetros espectroscópicos ab initio de la manganita CaMnO₃

estudio del número de electrones en el Mn según el análisis de Mulliken del estado b^4T_{1g} (estado de TC). Los valores para este estudio se extraen de la tabla 4.11.

Tabla 4.14. Número de electrones en el Mn según el análisis de Mulliken para el estado de transferencia de carga b^4T_{1g} .

Orbital	Nº de ocupación * Mn-3d
O-2p	0.271
	0.375
	0.007
	0.012
	0.011
e_g	0.067
e_g	0.153
t_{2g}	0.833
t_{2g}	0.957
t_{2g}	1.681
Sumatorio	4.367

De los valores listados en la tabla 4.14 se extrae la misma conclusión que para el estado fundamental, los 4 electrones en el Mn según el análisis más los 18 electrones del *core* hacen que resulte para el Mn una carga formal +3.

De esta forma se comprueba que para todos los estados la carga formal del ion manganeso se mantiene igual a +3.

La única diferencia entre estos dos estados que se han puesto como ejemplo (estado fundamental y estado de transferencia de carga) es el carácter de los orbitales. Si se observan los valores listados en la tabla 4.9 (estado fundamental) y en la tabla 4.11 (TC) se ve como para el estado fundamental los orbitales doblemente ocupados están muy mezclados. El Mn disminuye su carga vía las capas cerradas mezclándose con los orbitales del oxígeno. Por el contrario, para el estado de transferencia de carga, los mismos orbitales doblemente ocupados no están tan mezclados. Los orbitales son en este estado más puros en los oxígenos que en el estado fundamental y disminuye por tanto la polarización aunque la carga efectiva en el Mn sea la misma.

4.7. REFERENCIAS

- [1] L. J. De Jongh, A. R. Miedema, *Adv. Phys.* 23 (1974) 1.
- [2] L. J. De Jongh, R. Block, *Physica B* 79 (1975) 568.
- [3] J. M. Ricart, R. Dovesi, C. Roetti, V. R. Saunders, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 2381.
- [4] R. Dovesi, J. M. Ricart, V. R. Saunders, R. Orlando, *J. Phys.: Condens. Matter* 7 (1995) 7997.
- [5] E. K. H. Salje, *Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals* (Cambridge, Cambridge University Press, 1990) p. 283.
- [6] R. M. Kusters, J. Singleton, D. A. Keen, R. McGreevy, W. Hayes, *Physica B* 155 (1989) 362.
- [7] R. Von Helmont, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993) 2331.
- [8] T. Arima, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 17 006.
- [9] W. E. Pickett, D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 1146.
- [10] S. Satpathy, Z. Popovic, F. R. Vukajlovic, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1996) 4555.
- [11] F. Freyria Fava, Ph D' Arco, R. Orlando, R Dovesi, *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 489.
- [12] Y. -S. Su, T. A. Kaplan, S. D. Mahanti, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 1324.
- [13] L. Hozoi, A. H. De Vries, R. Broer, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 165104.
- [14] K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon, J. M. Longo, W. B. Yelon, *J. Solid State Chem.* 45 (1982) 71.
- [15] C. S. G. Philips, R. J. P. Williams, *Inorganic Chemistry* (Clarendon Press, Oxford, 1965).
- [16] R. G. Burns, *Mineralogical applications of crystal field theory* (Cambridge University press, 1970).

- [17] F. A. Cotton, *Chemical applications of group theory*, tercera edición (Wiley, New York, 1990).
- [18] M. Gerloch, *Orbitals, terms and states* (Wiley, Chichester, 1986).
- [19] K. Pierloot, B. Dumez, P.-O. Widmark, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* 90 (1995) 87.
- [20] B. O. Roos, *Adv. Chem. Phys.* 69 (1987) 399.
- [21] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5483.
- [22] K. Andersson, P.-Å. Malmqvist, B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 1218.
- [23] 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).
- [24] A. J. H. Wachters, W. C. Nieuwpoort, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4291.
- [25] A. Freitag, V. Staemmler, D. Cappus, C. A. Ventrice Jr., K. Al Shamerey, H. Kuhlenbeck, H. J. Freund, *Chem. Phys. Lett.* 210 (1993) 10.
- [26] C. de Graaf, R. Broer, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 702.
- [27] C. Sousa, C. de Graaf, F. Illas, G. Pacchioni, *Prog. Theor. Chem. & Phys.* B 7 (2001) 227.
- [28] Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan* 9 (1954) 753.
- [29] J. S. Griffith, *The Theory of Transition Metal Ions*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1971).
- [30] E. W. Pickett, D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 1146.

Parámetros espectroscópicos ab initio de la manganita CaMnO_3

[31] C. de Graaf, Tesis Doctoral, Universitat de Groningen, Holanda (1998).