



Determinación *ab initio* de parámetros de estructura electrónica en óxidos de metales de transición

Esther Bordas Casas

Departament de Química Física i Inorgànica

Memòria presentada per optar al títol de Doctora en Química

Rosa Caballol Lorenzo, catedràtica de Química Física, i Coen de Graaf, investigador Ramón y Cajal del Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili

Fem constar que la present memòria, que porta per títol:

“Determinación *ab initio* de parámetros de estructura electrónica en óxidos de metales de transición”,

ha estat realitzada sota la nostra direcció al Departament de Química Física i Inorgànica de la Universitat Rovira i Virgili per Esther Bordas Casas per obtenir el grau de Doctora en Química.

Tarragona, Octubre de 2004

Dra. Rosa Caballol Lorenzo

Dr. Coen de Graaf

PRÓLOGO

El estudio teórico de los parámetros de estructura electrónica en materiales de metales de transición es un campo emergente en química y física del estado sólido. Muchos de estos parámetros están relacionados con fenómenos magnéticos. Las propiedades magnéticas de estos materiales, en particular de los óxidos de metales de transición, son la base de un posible interés tecnológico ya que, por ejemplo, algunos de estos materiales dopados, pueden llegar a ser superconductores y en otros se observan magnetoresistencias muy grandes.

Debido a la importancia de estos materiales muchos trabajos teóricos tratan de estudiar la compleja estructura electrónica de estos compuestos de metales de transición utilizando necesariamente modelos simplificados. Nuevos avances en química cuántica hacen que sea posible un tratamiento *ab initio* de la estructura electrónica de dichos materiales. Aparte de las propiedades magnéticas, la química cuántica también puede dar información detallada sobre parámetros relacionados con la espectroscopia.

Se ha utilizado como punto de partida para el estudio teórico del magnetismo el modelo de Anderson que en los años 50 propuso la primera interpretación teórica al comportamiento magnético de los materiales. En los años 70 aparecieron otras interpretaciones de este primer modelo, el método de Hay, Thibeault y Hoffmann y el de Khan y Briat. Tanto el modelo como los métodos posteriores fueron fundamentales para la interpretación cualitativa de los resultados experimentales partiendo del mecanismo de superintercambio para explicar el comportamiento antiferromagnético. Por otra parte no son suficientes para reproducir correctamente la magnitud del acoplamiento magnético. Ya en los años 80, de Loth *et al.* utilizaron la Teoría de Perturbaciones para realizar un análisis detallado 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, teniendo como punto de partida el método de de Loth *et al.* se desarrolló el método DDCI (*Difference Dedicated Configuration Interaction*). Este es un método de interacción de configuraciones seleccionada donde se incluyeron las configuraciones responsables de los efectos físicos que contribuyen de forma significativa a la descripción física del acoplamiento. Este método ha sido desarrollado y utilizado por nuestro grupo dando resultados satisfactorios para las diferencias de energía entre diferentes estados electrónicos.

En este trabajo se ha usado este método para el estudio teórico de la constante de acoplamiento magnético, J , así como para extraer otros parámetros de estructura electrónica en una serie de óxidos de metales de transición. También se han utilizado métodos perturbativos como el CASPT2, menos costoso que el mencionado DDCI, y que, por tanto, permite tratar sistemas con un número elevado de átomos o que dan lugar a espacios modelos grandes.

En el capítulo 1 se recordarán las aproximaciones teóricas que han intentado dar una interpretación al acoplamiento magnético. Así mismo también 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. El capítulo 2 se centrará en la búsqueda y descripción de nuevas estrategias (sin olvidar las ya conocidas) que permitan calcular parámetros de estructura electrónica. En el capítulo 3 se presentará un estudio detallado de la estructura electrónica y de las propiedades magnéticas de una serie de óxidos de cobre llamados *spin ladders*. El capítulo 4 se dedicará a dar información sobre parámetros espectroscópicos de la manganita CaMnO_3 . El capítulo 5 recogerá las principales conclusiones del trabajo presentado así como algunas perspectivas que se derivan de los estudios realizados. Finalmente, en el capítulo 6 se incluyen las publicaciones relacionadas con este trabajo.

ÍNDICE:

1. Aproximación teórica al acoplamiento magnético	1
1.1. Introducción	3
1.2. El modelo de Anderson	5
1.3. Aproximaciones cualitativas	8
1.4. Estimaciones semicuantitativas	10
1.5. Método DDCI	12
1.6. Método CASPT2	17
1.7. Modelos para el estudio del acoplamiento magnético	
en sólidos iónicos	19
1.7.1. Modelo <i>embedded cluster</i>	20
1.7.2. Métodos periódicos	22
1.8. Referencias	23
2. Procedimientos alternativos al método DDCI	27
2.1. Introducción	29
2.2. Construcción del orbital l	32
2.2.1. Utilización de la composición de los orbitales	
activos para construir l	33
2.2.2. Otros procedimientos	35
2.3. Resultados	36
2.4. Referencias	61
3. Estructura electrónica y propiedades magnéticas en	
<i>spin ladders</i>	63
3.1. Introducción	65

3.2. Estructura de los compuestos <i>spin ladders</i> y parámetros electrónicos	65
3.3. Modelo utilizado para calcular parámetros de estructura electrónica en los <i>spin ladders</i>	70
3.4. Resultados	72
3.4.1. Integral de salto	72
3.4.2. Parámetros de Hamiltonianos modelo de valencia	78
3.4.3. Parámetros de interacción magnética	84
3.5. Utilización de orbitales promedio	95
3.6. Referencias	97
4. Parámetros espectroscópicos <i>ab initio</i> de la manganita	
CaMnO₃	101
4.1. Introducción	103
4.2. Estructura cristalina y electrónica del compuesto CaMnO ₃	104
4.3. Detalles computacionales	106
4.4. Excitaciones d-d	107
4.4.1. <i>Cluster</i> MnO ₆	107
4.4.2. <i>Cluster</i> MnO ₆ Mn ₆ Ca ₈ O ₁₆	112
4.5. Estados de transferencia de carga	115
4.5.1. <i>Cluster</i> MnO ₆	115
4.5.2. <i>Cluster</i> MnO ₆ Mn ₆ Ca ₈ O ₁₆	121
4.6. Estado de oxidación del Mn	128
4.7. Referencias	132

5. Conclusiones y perspectivas	135
5.1. Conclusiones	137
5.2. Perspectivas	141
6. Publicaciones	143
6.1. “The difference-dedicated configuration interaction method: an accurate procedure to calculate energy transitions” [en prensa]	145
6.2. “Toward a variational treatment of the magnetic coupling between centers with elevated spin moments” [en prensa]	173
6.3. “Four-spin cyclic exchange in spin ladder cuprates” [Phys. Rev. B 67 (2003) 132409]	197
6.4. “Accurate determination of the electronic structure parameters of the spin ladder compounds SrCu_2O_3 , $\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ and CaCu_2O_3 ” [enviado a Theor. Chem. Acc.]	203
6.5. “The electronic structure of CaCu_2O_3 : Spin ladder or 1-dimensional spin chain” [pendiente de revisión]	237

Als meus pares i al meu germà

Carpe diem